論文　フレッシュコンクリートの作業性を追及した新規高性能減水剤

浜田　大輔[*1]・濱井　利正[*2]・下田　政朗[*3]・正中　雅文[*4]

要旨：新規高性能減水剤として親水性アニオン基を有するハイパーブランチ構造のポリマーを開発した。この新規ポリマーは従来のポリカルボン酸系に比べて，セメントへの高い吸着量と硫酸イオンの影響を受け難い吸着力を示した。新規ポリマーを添加したモルタルのレオロジー特性を調査した結果，ポリカルボン酸系よりも塑性粘度と降伏値を低下させる効果が高かった。コンクリートに用いた場合は，その作業性が向上する事が確認された。

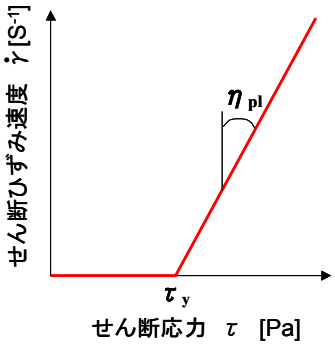
キーワード：作業性，塑性粘度，降伏値，高性能減水剤，ハイパーブランチポリマー，吸着

1. はじめに

フレッシュコンクリートの作業性はしばしば『サラサラ・フカフカ・軽い』等と感覚的に表現される事があるが，これらはコンクリートのレオロジー特性を表現したものである。コンクリート（又はモルタル）のレオロジーモデルとしては，ビンガムモデルが最も一般的であり，その構成則は式(1)で表される。[1)]（**図－１**）

$$\dot{\gamma} = (\tau - \tau_y) / \eta_{pl} \qquad (1)$$

$\dot{\gamma}$：せん断ひずみ速度(s^{-1})，τ：せん断応力(Pa)，τ_y：降伏値(Pa)，η_{pl}：塑性粘度(Pa･s)



図－１　ビンガム流体モデル

ある一定の応力τを加えた時のせん断ひずみ速度$\dot{\gamma}$は，コンクリートの変形しやすさ（動きやすさ）を示しており，作業性を反映した数値と考えられる。ここで，降伏値τ_yと塑性粘度η_{pl}はコンクリートの配合によって変化し，同一配合の場合では高性能減水剤の種類や添加量によって決定される。つまり，高性能減水剤によるセメント分散状態が降伏値と塑性粘度を支配する。また，セメント分散状態は高性能減水剤の吸着状態によって支配され，その化学構造が大きく影響する。

近年，建造物の高耐久化指向の強まりに伴い，コンクリートの高強度化，鉄筋の高密度化，単位水量規制など，単位水量低減や水セメント比の低減のためにコンクリートの塑性粘度や降伏値が上昇し，作業性が低下する傾向にある。天然材料の枯渇化など作業性を取り巻く環境は，将来更に厳しくなると予測される。

本論文では，新規高性能減水剤として開発した新規ポリマーの構造と，その塑性粘度と降伏値の低下に優れたレオロジー特性を報告する。また，高性能減水剤としてのコンクリートの作業性改善効果やその他の基本性能についても検討したので併せて報告する。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合条件

使用材料を**表－１**に，モルタル配合を**表－２**に，コンクリート配合を**表－３**に示す。

*1　花王（株）　化学品研究所　研究員　工修（正会員）
*2,3　花王（株）　化学品研究所　研究員
*4　花王（株）　化学品研究所　グループリーダー　工修

表－１　使用材料

セメント	普通ﾎﾟﾙﾄﾗﾝﾄﾞｾﾒﾝﾄ	C	密度：3.16g/cm^3，比表面積：3270cm^2/g
細骨材	千葉県君津産陸砂 陸砂+山砂+砕砂混合	S	表乾密度：2.63g/cm^3，粗粒率：2.34　（モルタル） 表乾密度：2.62g/cm^3，粗粒率：2.71　（コンクリート）
粗骨材	安蘇郡葛生町産砕石	G	表乾密度：2.70g/cm^3，最大寸法：20mm
混和剤	高性能AE減水剤 （SP）	NHBP	新規高性能AE減水剤（ハイパーブランチポリマー）
		PC	ポリカルボン酸系高性能AE減水剤

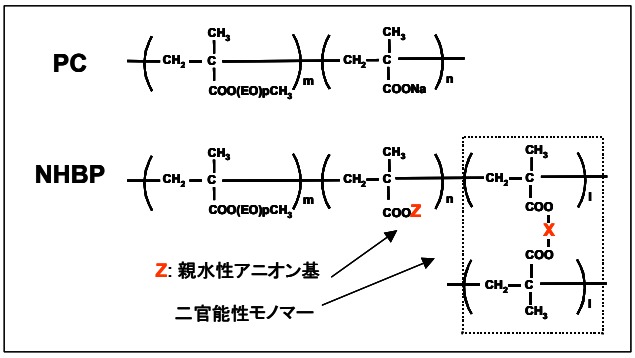
表－２　モルタル配合

W/C (%)	細骨材／ﾍﾟｰｽﾄ容積比率 s/p	単位量 (kg/m^3)		
		W	C	S
40.0	0.93	289	724	1266
40.0	0.86	300	749	1218
40.0	0.80	311	777	1166

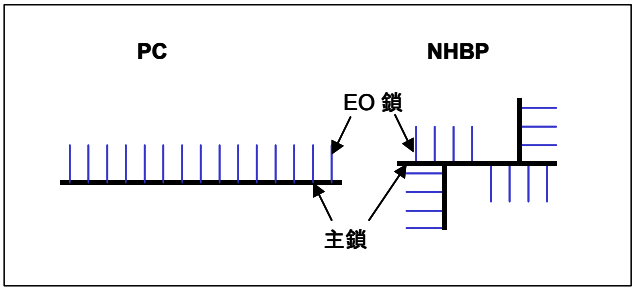
表－３　コンクリート配合

W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m^3)				air (%)
		W	C	S	G	
55.0	49.7	170	309	895	933	4.5
35.0	48.1	175	500	803	894	4.5

モルタルでは，細骨材は 3.5mm 以下のものを使用した。高性能減水剤(SP)としてハイパーブランチ構造を有する新規高性能減水剤 NHBP 及び市販ポリカルボン酸系高性能減水剤 PC を用いた。



図－２　高性能減水剤の化学構造



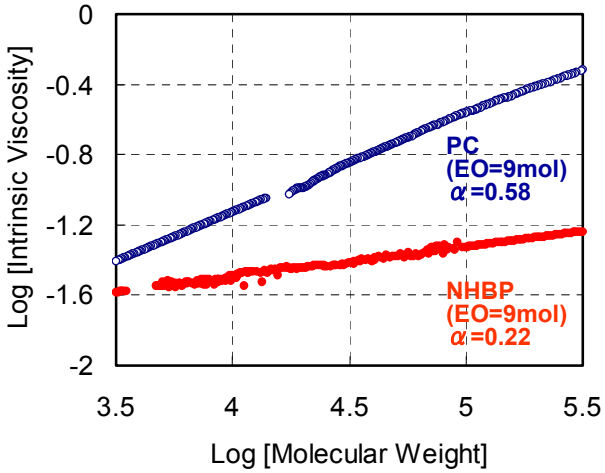
図－３　高性能減水剤の分子構造イメージ

2.2 高性能減水剤の化学構造と分子構造

図－２，**図－３**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。

従来のポリカルボン酸系高性能減水剤（PC）は，側鎖としてカルボキシル基とエチレンオキサイド鎖（EO 鎖）を有する，直鎖状の櫛形ポリマー構造である。カルボキシル基によって吸着し，EO 鎖の立体反発効果によってセメント分散効果が発揮される。[2)]

新規高性能減水剤（NHBP）は，ポリカルボン酸系と同様に EO 側鎖を有するが，カルボキシル基が親水性アニオン基（Z）で化学修飾され，より強いセメント吸着性能が付与されている。更に二官能モノマーが導入されている為，高分岐型構造（ハイパーブランチ型）となっている。Tri-SEC RALLS System（Viscotek Model TDA 300）によりポリカルボン酸系と新規ポリマー（いずれも EO＝9mol）の絶対分子量と溶液固有粘度の関係を測定した（**図－４**）。ポリマー形状は，Mark-Houwink-Sakurada の粘度式（式(2)）の指数 α によって推定する事が出来る。



図－４　絶対分子量と固有粘度の関係

$$[\eta] = KM^{\alpha} \qquad (2)$$

η：固有粘度，M：絶対分子量
K，α：Mark-Houwink-Sakurada 係数

一般的に，直鎖状の高分子の場合，指数αは 0.5～1.0 の範囲である事が知られているが，ハイパーブランチポリマーでは 0.5 より小さくなる事が多い。[3)] α_{PC}＝0.58 に対して α_{NHBP}＝0.22 となった事は，新規高性能減水剤がハイパーブランチポリマーである事を指示している。

2.3 セメント吸着量試験

100ml スクリュー管に普通ポルトランドセメント 30g，高性能減水剤 3000ppm を含む水 30g を投入し（W/C=100%），30 秒間振とうした。得られたセメントペーストを小型遠心分離機で 2 分間遠心分離（3000rpm）し，上澄み液を得た。上澄み液を 10 倍に希釈した後，全有機炭素測定装置（TOC-5050A 島津製作所製）を用いて，高性能減水剤の液相残存量を測定し，計算により高性能減水剤の吸着量を求めた。吸着量の単位としてはセメント 1g 当たりの量（μg/g-C）とした。また，予め練り水中に 2000mol/L の Na_2SO_4 を加え，Na_2SO_4（硫酸イオン SO_4^{2-}）の有無による吸着量の影響についても検討した。

2.4 モルタルの練り混ぜとトルク測定

モルタル配合は**表－２**に示すように，W/C=40%を一定とし，細骨材量を変化させた配合を設計した。モルタルの全量は 553ml となるよう材料を計量した。細骨材の約半分量，セメント全量，残りの細骨材の順番で 1000ml ステンレス容器（内径 12cm）に投入し，**図－５**に示す装置（攪拌羽径 11cm　攪拌歯径 4mm×高さ 3cm　1.3cm 間隔 3 本×2）を用いて 3 分間練り混ぜ（200rpm），モルタルを得た。混練時，スターラーにかかるトルク負荷電力を測定し，モルタル粘性の指標とした。また，モルタルコーン（上端径 70mm×下端径 100mm×高さ 60mm）にモルタルを詰め，コーンを引き上げた後のモルタルの広がりをモルタルフロー（静置フロー）とし，流動性の指標とした。連行空気によるモルタルの流動性および粘性への影響を軽減する為に空気量 2%未満となるように消泡剤を添加した。

2.5 レオロジー特性

2.4 で得たモルタルサンプルのレオロジー特性を MCR500 Ball measuring system（Ball 直径 12mm，Parr Physica 製）により測定した（**図－６**）。全ての配合について，モルタルフローは 200mm になるよう高性能減水剤の添加量を調整した。せん断応力制御によって（印加応力 10Pa→130Pa・印加時間 40 秒間），せん断応力 τ とせん断ひずみ速度 $\dot{\gamma}$ の関係を測定した。

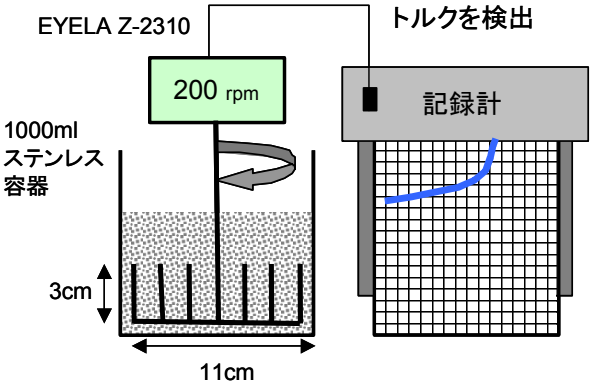
2.6 コンクリート試験

(1) コンクリートの練り混ぜ

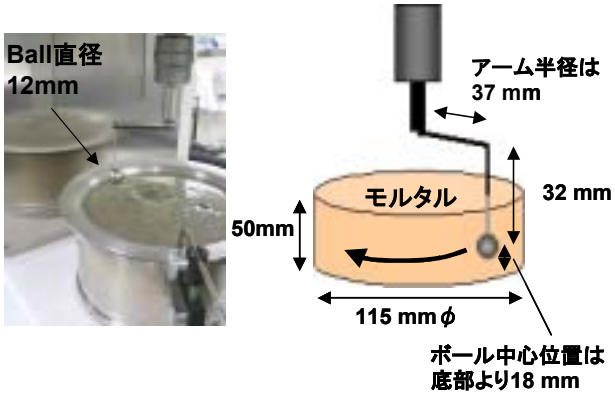
材料投入後，10 秒間空練りを行い，高性能減水剤を含む練り混ぜ水を加え，50L 強制二軸ミキサーを用いて 90 秒間練り混ぜ，フレッシュコンクリートを得た。空気量が 4.5±1.5%の範囲になるように AE 剤・消泡剤を添加した。

(2) 傾斜フロー試験

コンクリートの作業性を評価する為，傾斜フロー試験機（傾斜角度 23°，Newtech 社製）を用いた。コンクリートが傾斜レーンを流れる時のフロー速度を測定し，作業性の指標とした。



図－５　モルタル練り混ぜ用トルク試験機



図－６　レオロジー特性測定装置
MCR500 Ball measuring system

3. 実験結果および考察

3.1 吸着量試験

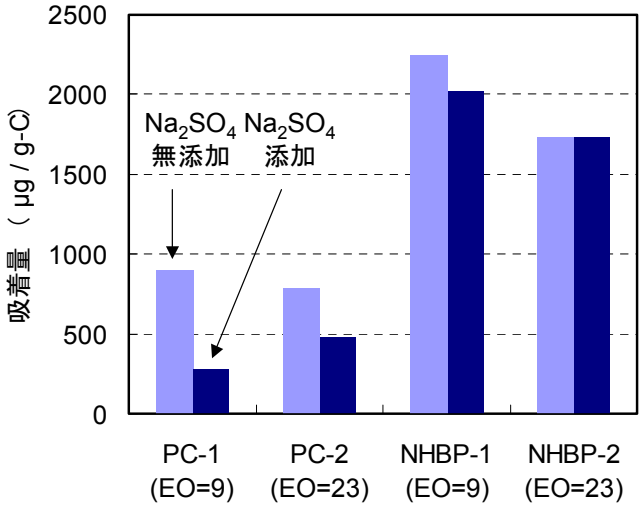
図－7に PC 系，NHBP 系高性能減水剤のセメント吸着量を示す。尚，EO 鎖長（9mol，23mol）及び EO 鎖ユニットの共重合比率は一定で比較評価を行った。NHBP 系は PC 系に比べて高いセメントへの吸着量を示し，硫酸イオン添加の有無による吸着量変化も小さかった。コンパクトなハイパーブランチ構造によって，セメント表面への高密度吸着が可能となった為，吸着量が高くなったと考えられる。また既報 [4]通り，PC 系は硫酸イオンによって吸着阻害を受けたが，NHBP 系は吸着力が強い為に，硫酸イオンの吸着阻害を受け難かったと考えられる。

3.2 モルタル試験による粘性評価（トルク）

図－8にモルタルフローとトルク負荷電力から換算したモルタル粘度の関係を示す。尚，トルク値から粘度への換算は予め作成した粘度標準水溶液（ポリエチレングリコール）の検量線を用いた。NHBP 系は同一流動性での粘度が PC 系よりも低くなった。粘度が低いという事は，セメント粒子の凝集による拘束水が少ないという事であり [5]，NHBP 系によりセメント粒子がより細かく分散している可能性が示唆された。

3.3 モルタルのレオロジー特性

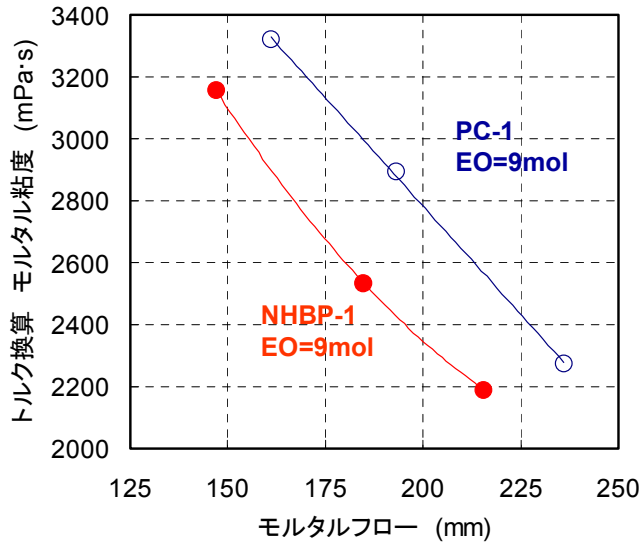
レオメーターを用いて PC 系と NHBP 系のレオロジー特性を詳細に検討した。**図－9**にモルタルフロー200mm の時の PC 系，NHBP 系のひずみ速度 $\dot{\gamma}$ の応力 τ 依存性（コンシステンシー曲線）を示す。応力が降伏値 τ_y に達するまではひ



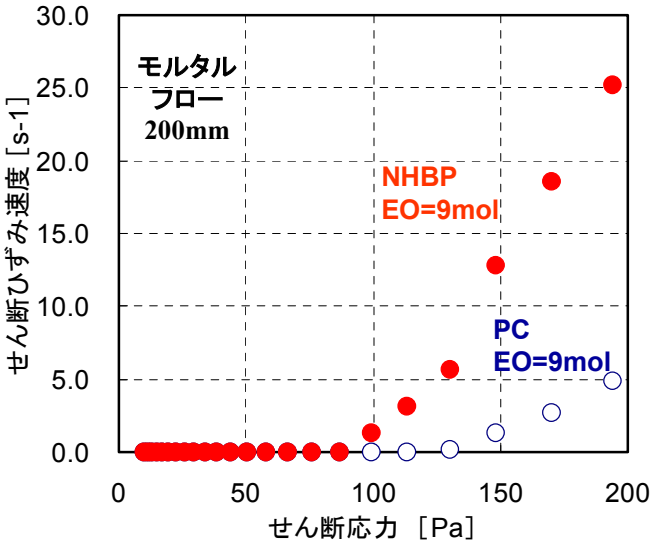
図－7　高性能減水剤の吸着量(W/C=100%)

表－4　各種モルタルの降伏値 τ_y と塑性粘度 η_{pl}

高性能減水剤 SP	細骨材/ペースト容積比 s/p	τ_y (Pa)	η_{pl} (Pa·s)
PC (EO=9mol)	0.93	130	13.5
	0.86	88	12.3
	0.80	56	9.1
NHBP (EO=9mol)	0.93	88	7.6



図－8　モルタルフローと粘度の関係(W/C=40%)



図－9　モルタルのコンシステンシー曲線(W/C=40%)

ずみ速度を示さず，降伏値に達するとひずみ速度が応力に従ってほぼ直線的に上昇するビンガム流体の挙動が確認された。試験結果から得られた各種モルタルの降伏値 τ_y と塑性粘度 η_{pl} を**表－４**に示す。

PC 系については，モルタル配合中の細骨材容積比率（s/p）を変化させた場合のレオロジー特性を調査した（フロー200mm 一定条件）。細骨材比率が低下すると共に，降伏値と塑性粘度が低下した。これは，細骨材同士の衝突や摩擦が軽減した為であり，余剰ペースト膜厚理論[6]によって説明されると考えられる。尚，降伏値はひずみ開始時の応力を測定した為，モルタル配合によって降伏値が異なったと考えられる。

一方，同一配合では（s/p=0.93）NHBP 系は PC 系よりも低い降伏値 τ_y と塑性粘度 η_{pl} を示した。これは，高性能減水剤分子の吸着量が多い為に，セメント表面の EO 鎖吸着密度が高くなった事が理由ではないかと推察している。つまり，高性能減水剤の EO 鎖によるセメント粒子間の立体斥力 P_R (h)は式(3)で表され[7]，EO 鎖の吸着密度（mΓ）が高くなると立体斥力は大きくなる。これにより，動的な状態での分散状態が安定化し（塑性粘度 η_{pl} 低下），静的な状態での凝集状態が弱まった（降伏値 τ_y 低下）と推察している。

$$P_R(h) = k\,T\,\pi\,a\,m\Gamma\ \left[(D_0/h)^{4/3} + 1\right] \qquad (3)$$

a： 粒子半径 (m)， h： 粒子間距離 (m),
D_0: 吸着層の厚み (m), K：ボルツマン定数,
T: 絶対温度 (K), mΓ：EO 鎖吸着密度($1/m^2$)

レオロジー特性の検討の結果，NHBP 系は PC 系に比べてコンクリートの作業性向上が期待できる。更に，同一の作業性を得る為の単位セメントペースト量を低減できる可能性が示唆された。

3.4 コンクリート試験による評価

表－５にコンクリート試験の結果を示す。本実験におけるコンクリート温度は 20±1℃の範囲であった。PC 系高性能減水剤としては，現在市販されている PC-A を用いた。NHBP 系高性能減水剤としては，EO 鎖長と共重合組成の異なる 3 種類 NHBP-A，NHBP-B，NHBP-C を用いた。

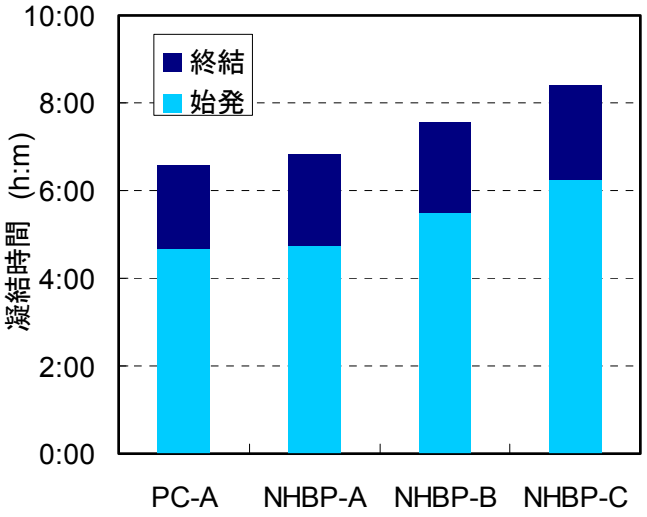
(1) 流動保持性（スランプ保持性）

NHBP-A と PC-A のスランプの経時変化は同様であったが， NHBP-B，NHBP-C については若干添加量が増え，スランプ保持性が高くなった。即ちポリマー組成の調整により，初期分散性・流動保持性は任意に制御可能であった。

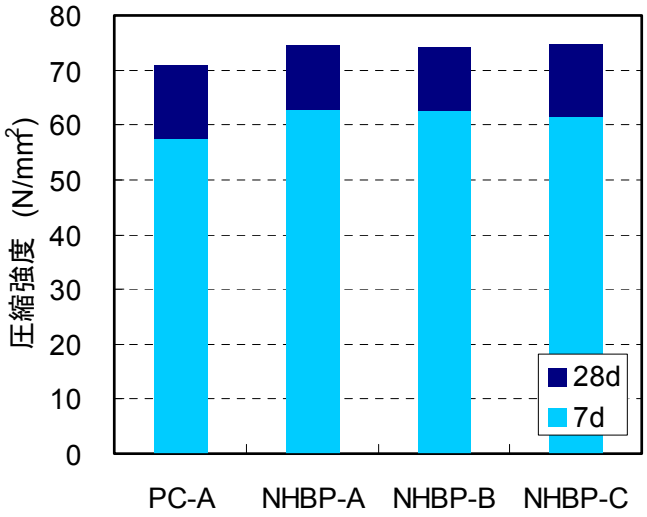
表－５　コンクリート試験結果（２０℃）

W/C (%)	SP	添加率 (%)	試験項目	初期	30 分	60 分	90 分
55	PC-A	0.366	スランプ (cm)	20.5	21.5	19.5	16.5
			傾斜フロー速度 (mm/s)	165			
			空気量 (%)	4.8	5.0	5.2	5.4
	NHBP-A	0.325	スランプ (cm)	21.0	21.5	20.0	18.0
			傾斜フロー速度 (mm/s)	364			
			空気量 (%)	4.8	4.8	5.0	5.2
	NHBP-B	0.350	スランプ (cm)	20.5	22.5	21.5	20.5
			空気量 (%)	4.8	5.1	5.2	5.1
	NHBP-C	0.450	スランプ (cm)	20.0	23.0	23.0	22.5
			空気量 (%)	5.0	4.2	4.4	4.6
35	PC-A	0.293	スランプ (cm)	21.0	22.0	20.5	18.0
			傾斜フロー速度 (mm/s)	97			
			空気量 (%)	4.2	4.5	4.7	5.2
	NHBP-A	0.275	スランプ (cm)	21.0	21.5	21.0	18.5
			傾斜フロー速度 (mm/s)	149			
			空気量 (%)	4.8	4.8	5.1	5.2
	NHBP-B	0.313	スランプ (cm)	20.5	23.0	22.5	21.0
			空気量 (%)	4.8	4.0	4.2	4.4
	NHBP-C	0.400	スランプ (cm)	19.5	23.0	23.5	22.5
			空気量 (%)	4.8	4.1	4.2	4.4

※　添加率はセメントに対する混和剤の百分率を示す。
※　スランプは練りあがり直後の測定結果を初期値とし，以後 30 分，60 分，90 分経過後に測定した。



図－１０　凝結時間（W/C=35%）



図－１１　圧縮強度（W/C=35%）

(2) 傾斜フロー速度

初期スランプ値とスランプの経時変化が同様であった NHBP-A と PC-A について傾斜フロー速度を測定した結果， NHBP 系のフロー速度は明らかに速く，コンクリートでの作業性向上が確認された。

(3) 凝結時間

凝結時間の測定結果（W/C=35%）を**図－１０**に示す。スランプの経時変化が同様であった PC-A と NHBP-A の凝結時間は同等であったが，経時変化が良好であった NHBP-B, NHBP-C については若干遅延する傾向が確認された。

(4) 強度発現

材齢 7 日および 28 日における圧縮強度試験の結果（W/C=35%）を**図－１１**に示す。NHBP 系の強度発現は PC 系よりも若干良好であった。

4. まとめ

本研究で得られた知見は以下のようにまとめられる。

(1) 新規高性能減水剤として親水性アニオン基を有するハイパーブランチ構造のポリマー（NHBP）を開発した。

(2) NHBP 系高性能減水剤は従来のポリカルボン酸系に比べて，高いセメントへの吸着量と強い吸着力を有する。

(3) NHBP 系高性能減水剤を用いたモルタルの塑性粘度と降伏値は PC 系に比べて低下した。これは EO 鎖の高密度吸着によって達成されたと推察している。

(4) コンクリート試験においても，良好な作業性（傾斜フロー試験）が確認された。

(5) NHBP 系ポリマーは高性能減水剤としての基本性能（スランプ保持性，凝結，強度発現性）を満たす事が確認された。

参考文献

1) 谷川恭雄:フレッシュコンクリートの流動特性とその予測，セメントジャーナル社，2004

2) 太田晃　ほか:ポリカルボン酸系分散剤の分散作用に関する研究，セメント・コンクリート論文集，No.53，pp.122-127，1999

3) 青井啓悟，柿本雅明 : デンドリティック高分子，エヌ・ティー・エヌ，2005

4) 山田一夫　ほか:ペースト液相中の硫酸イオン濃度制御によるポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の吸着挙動と分散能力の制御，セメント・コンクリート論文集，No.53，pp.128-133，1999

5) 泉達男　ほか : 高性能 AE 減水剤を用いたコンクリートの施工性に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集，Vol.22，No.2，pp.187-192，2000.6

6) Kennedy, C.T. : The Design of Concrete Mixtures，Proc. ACI, Vol.28, pp.419-448, 1932

7) ド・ジャン : 高分子の物理学，吉岡書店，1984