

論文 フレッシュコンクリートの作業性維持効果に優れた新規高性能減水剤の開発

佐川 桂一郎*1・浜田 大輔*2・谷所 美明*3・市川 裕嗣*4

要旨: 新規高性能減水剤として、経時に渡って優れた作業性維持効果を有するポリマーを開発した。この新規高性能減水剤は、ハイパーブランチ構造のポリマーを基に、ポリマーの構造を一部改変したものであり、それによりセメント粒子表面に対する吸着速度を制御している。実際にモルタル評価を行なったところ、モルタルの経時的な増粘傾向（以降、経時増粘と呼ぶ）を抑制しつつ、任意に流動保持の制御が可能であることを確認した。また、コンクリート評価により、セメント量の少ない配合においても優れた作業性維持効果が示唆された。

キーワード: 作業性, 流動保持, 経時増粘抑制, 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

骨材資源の枯渇や廃棄物の有効活用, コンクリートの高機能化等により, フレッシュコンクリートの作業性を取り巻く環境は, 今後益々厳しくなると予測される。

一般に, フレッシュコンクリートはビンガムモデルで表現され, レオロジー定数としては「降伏値 τ_y 」と「塑性粘度 η_{pl} 」で表される¹⁾ (式(1))。前者はスランプ値, 後者は粘性とも言い換えられ, セメントの分散状態が支配因子となる。高性能減水剤を用いた場合, 降伏値の低下は顕著であるものの塑性粘度の低下割合は小さいことが知られている²⁾。

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

η_{pl} : 塑性粘度(Pa·s), τ : せん断応力(Pa),
 τ_y : 降伏値(Pa), $\dot{\gamma}$: せん断速度(s⁻¹)

これまで筆者らは, 高性能減水剤のセメント粒子表面への吸着状態に着目し, 親水性アニオン基を有するハイ

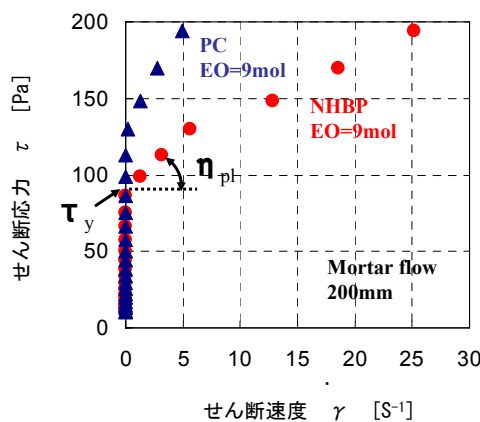


図-1 モルタルのコンステンシー曲線 (W/C=40%)

パーブランチ構造のポリマー（以降, NHBP と呼ぶ）とすることで, 図-1 に示す通り, 従来のポリカルボン酸系高性能減水剤に比べて降伏値 τ_y だけではなく, 塑性粘度 η_{pl} の低下が可能であることを見出ししている³⁾。

これは, 式(2)で示す立体斥力 $P_R(h)$ において⁴⁾, セメント粒子上のEO鎖吸着密度 ($m\Gamma$) が高くなることで, 立体斥力が強まることに起因していると考えている。それにより動的な状態（コンクリートにせん断応力がかかっている条件）での分散状態の安定化（塑性粘度 η_{pl} 低下), および静的な状態（コンクリートを静置し, 応力がほとんどかからない条件）での凝集状態の緩和（降伏値 τ_y 低下）が生じたと考えている。

$$P_R(h) = k T \pi a m \Gamma [(D_0/h)^{4/3} + 1] \quad (2)$$

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), $m\Gamma$: EO鎖吸着密度(1/m²)

しかしながら一般に, 高性能減水剤を使用した場合でも, セメントの水和進行に伴い分散性が低下し, 経時的にフレッシュコンクリートの作業性は低下する傾向（流動性低下, 経時増粘）を示す。こうした課題に対し, 現行技術では, セメントの水和反応を遅延させる有機系遅延剤等の併用などにより流動性を維持しているが⁵⁾, コンクリートの経時増粘を十分に解消しているとは言えない。

そこで我々は, NHBP 型のポリマー構造に着目し, その吸着形態を維持しつつ, セメント粒子表面への吸着速度を制御することで, フレッシュコンクリートの作業性維持（流動性保持, 経時増粘抑制）が達成出来ると考え,

*1 花王 (株) テクノケミカル研究センター化学製品研究所 研究員 理修 (正会員)

*2 ドイツ花王化学 テクニカルマネージャー 工修

*3 花王 (株) テクノケミカル研究センター化学製品研究所 主任研究員

*4 花王 (株) テクノケミカル研究センター化学製品研究所 副主席技術研究員

表－1 使用材料

セメント	普通ポルトランドセメント	C	密度：3.16g/cm ³ ，比表面積：3270cm ² /g
細骨材	城陽産山砂	S	表乾密度：2.55g/cm ³ 粗粒率：2.71
粗骨材	鳥形山産石灰砕石	G	表乾密度：2.72g/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 (ハイパーブランチ型ポリマー)
		PC	ポリカルボン酸系高性能AE減水剤

検討を行った。

本論文では、NHBP型ポリマーの構造を一部改変することで、ポリマーのセメント粒子表面に対する吸着を制御し、初期だけではなく経時的に優れた作業性維持効果（流動性保持，増粘抑制）を得る事が可能となったので報告する。また、実際にコンクリートへの適用についても検討を行っ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

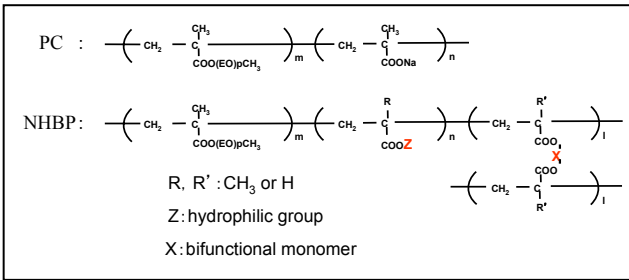
使用材料を表－1に、モルタル配合およびコンクリート配合をそれぞれ表－2，表－3に示す。高性能減水剤（以降，SPと呼ぶ）は、市販ポリカルボン酸系高性能減水剤（以降，PCと呼ぶ）およびハイパーブランチ構造を有する高性能減水剤 NHBP を使用した。

2.2 使用減水剤の化学構造と分子構造

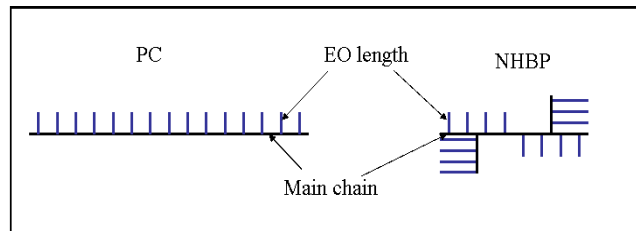
高性能減水剤として、主鎖にポリメタクリル酸，側鎖にポリエチレンオキシド(EO 鎖)を有する直鎖状の櫛型ポリマーである PC (PC-1)，および親水性基と二官能性モノマーを導入したハイパーブランチ構造を有する NHBP の 2 構造を用いた。NHBP に関しては、組成比 (m ,n ,l) および親水性官能基を改変した NHBP-1，NHBP-2，NHBP-3 の 3 種類を用いた。親水性官能基 n の割合を，NHBP-1 > NHBP-2 > NHBP-3 とすることで、ポリマーのセメント粒子表面に対する吸着速度が NHBP-1 > NHBP-2 > NHBP-3 の順となるように設計した。図－2，図－3に PC と NHBP の構造式と分子構造のモデル図を示す。

2.3 セメントペースト吸着量測定

普通セメント 300g を練混ぜ容器に入れ，所定添加量



図－2 高性能減水剤の構造式



図－3 高性能減水剤の分子構造モデル図

の高性能減水剤を含む練混ぜ水 120g (W/C=40%) を加え，ハンドミキサーで2分間分間練混ぜた（回転数：300rpm）。ペーストを練り混ぜ後，コーン（φ50mm×51mm）を用いて，ペーストフローの測定を行なった。セメントペーストを小型遠心分離器 CN-10 (HSIANGTAI 製；回転半径 8cm) で2分間遠心分離（3000rpm）し，

表－2 モルタル配合

W/C (%)	細骨材/ペースト容積比率 s/p	単位量 (kg/m ³)		
		W	C	S
45.0	0.90	310	688	1205

表－3 コンクリート配合

No.	組骨材の最大寸法 (mm)	W/C (%)	空気量 (%)	細骨材率 (%)	単位量 (kg/m ³)			
					水 W	セメント C	細骨材 S	粗骨材 G
1	20	40	4.5	46	170	425	763	955
2	20	55	4.5	46	157	285	830	1040

上澄液を得た。この上澄液を 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）を用いて上澄み液中の残存ポリマー量を測定し、計算によりセメント粒子表面に対するポリマー吸着量を求めた。吸着量の単位としては、セメント 1g 当たりの量 ($\mu\text{g/g-C}$) とし、練混ぜ 0 分（練り混ぜ直後）、30 分後、60 分後、90 分後、120 分後で測定を行なった。

2.4 モルタルの練り混ぜとトルク測定

モルタル配合を表-2 に示す。モルタルの全量は 581ml 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-4 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もルタルフロー（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。

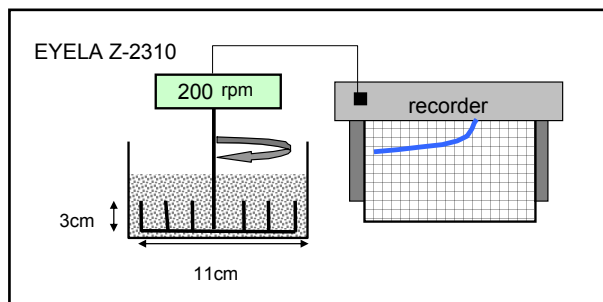


図-4 モルタル練り混ぜ用トルク試験機

2.5 コンクリート試験

① コンクリート練り混ぜ

コンクリート配合は表-3 に示す。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 $4.5 \pm 1.5\%$ の範囲になるように AE 剤および消泡剤を添加した。

② 流動性経時変化

練混ぜ直後（0 分）、および静置しておいたコンクリートを経時変化試験直前に練り返し、配合 1 においては接水から 30、60、90、120 分後に、配合 2 においては接水から 20、40、60 分後にスランプを測定した。

③ 空気量

JIS A 1128 に準拠して行なった。

④ 凝結

JIS A 1147 に準拠して行なった。

⑤ 圧縮強度

JIS A 1108 に準拠し、円柱供試体（ $\phi 10\text{cm} \times 20\text{cm}$ ）を用い、 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ で水中養生を行なった。JIS A 1132 に準拠し、材齢 7 日と 28 日について測定を行なった。

3. 実験結果および考察

3.1 セメント吸着量試験

既報から、NHBP は PC よりもセメント粒子表面に対する吸着量（以降、セメント吸着量と呼ぶ）が高い値を示し、更にポリマーが高密度吸着することで作業性が高まることを報告している。そこで本報では、フレッシュコンクリートの作業時間を考慮し、NHBP の構造を一部改変させることで接水後 120 分における吸着制御が可能であるか検討を行なった。

図-5 に 2.2 に示す通り NHBP の構造を一部改変させた NHBP-1、-2、-3 の経時的なセメント吸着量（同一添加量）を示す。NHBP-1 では接水直後と 120 分後のセメント吸着量を比較すると、ほぼ 100% が初期に吸着されているのに対し、NHBP-2 および 3 では、構造を変化させたことで、120 分に渡りセメント吸着量の増加が認められた。また、NHBP-2 および 3 では、初期にほぼ 100% 吸着する NHBP-1 と比較して、経時的により高いセメント吸着量を示したが、これはセメントのごく初期の水和反応を避けた事で、水相中の未吸着のポリマーが一定量保たれた影響と考えている。

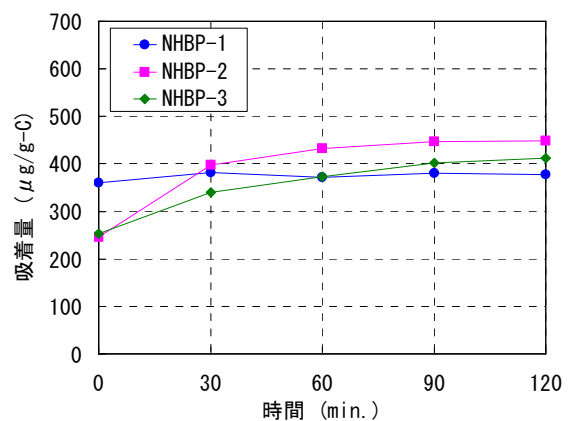


図-5 時間とセメント吸着量の関係

以上より、NHBP の構造を一部改変することで、経時的なセメント吸着量の制御が可能であることを見出した。これにより、セメントの水和によって減衰する立体反発力を経時的に補いつつ、セメント表面への高密度吸着を維持出来る可能性が示唆された。即ち、NHBP の構造を一部改変することで、経時に渡って良好な作業性を維持出来る可能性（流動保持性、経時増粘抑制）が示唆

された。

3.2 モルタル試験による粘性評価（トルク）

3.1の結果より、NHBP-1および経時的なセメント吸着量の増加幅が80%を超えるNHBP-2を用いて、流動保持性および経時粘性の評価を行なった。

図-6に、経時時間とモルタルフローの関係を示す。NHBP-2では、NHBP-1と比較して、初期のモルタルフローは同等であるが、経時的に流動性が増加した。これは、3.1で示したセメント吸着量の傾向と相関しており、NHBP-2がセメント粒子表面に経時的に吸着・補給されることにより、流動性（立体反発力）が増大したことを示唆している。即ち、NHBPの構造を最適化する事で、セメントの水和によって立体反発力が減衰する環境においても、経時的な流動性の維持が可能であることを示す。

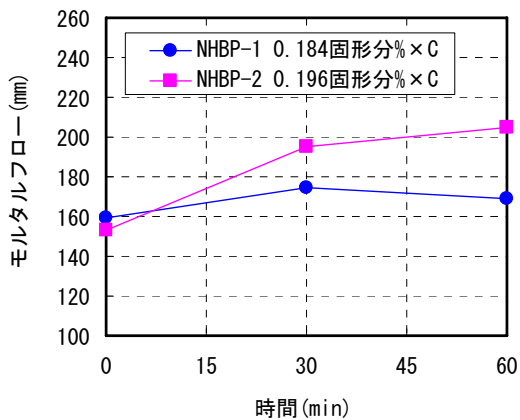


図-6 経時的な流動性（モルタルフロー）

図-7に、経時時間とモルタル粘度の関係を示す。添加量を調整することで30分時及び60分時の流動性を同程度とした。尚、モルタル粘度は測定されたトルク負荷電力から、予め作成した粘度標準水溶液（ポリエチレングリコール）の検量線を用いて換算した。

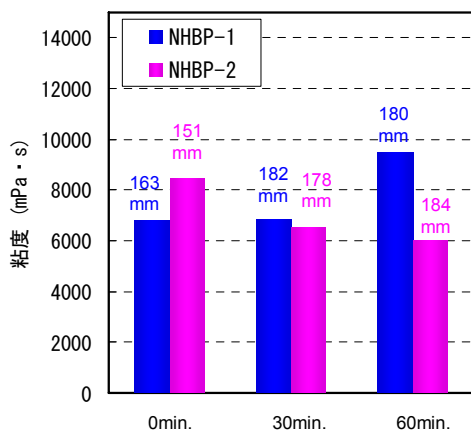


図-7 同一流動性時の経時粘性

NHBP-2では、NHBP-1と比較して、30分後および60分後ではほぼ同一流動性にも関わらず、モルタルの経時的な増粘を抑制する傾向を示した。これは経時的にポリマーがセメント粒子上に補給されることで、EO鎖密度(mΓ)が保たれたためと考えている。

以上より、NHBPの構造を最適化することにより、経時に渡ってモルタルの作業性が維持出来る（流動保持、経時増粘抑制）ことを見出した。

3.3 コンクリート試験による評価

表-4および表-5にコンクリート試験による結果を示す。尚、本実験のコンクリート温度は20±1℃であった。

(1) 流動保持性（スランプ保持性）

作業性（流動性）の維持効果を確認するため、配合1（W/C=40%）の条件下、初期のスランプを同一にして評価を行なったところ（図-8、表-4）、NHBP-1と比較してNHBP-2および3では、経時的なスランプ保持が良好であった。これらは3.1および3.2の結果から推察される流動保持挙動を示しており、コンクリートにおいても、NHBPの吸着速度が制御され、任意に作業性（流動性）の維持が可能であることが明らかとなった。

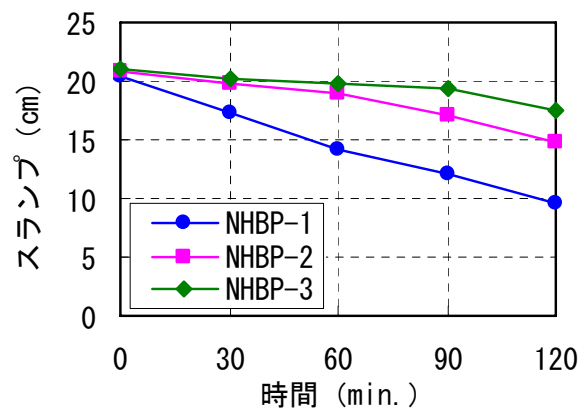


図-8 スランプ保持性（W/C=40%）

また、バインダーとなるセメント量が300kg未満と少なく、良好な作業性の維持が困難と考えられる配合2（W/C=55%）で評価を行なった。この条件下では、初期のスランプは同等の値を示すため、添加量を同一にして保持性の評価を行った。尚、配合2では60分までのスランプ保持性を評価し、高性能減水剤としてPC-1、NHBP-1およびNHBP-2を用いた。

図-9（表-5）に示す通り、初期のスランプを同一にした場合、NHBP-2>NHBP-1>PC-1の順に良好な流動保持が得られた。即ち、セメント量の少ないコンクリートにおいても、NHBPの構造を一部改変することで任意に作業性（流動性）の維持が可能であることが

表-4 コンクリート試験結果 (W/C=40%, 20°C)

No.	W/C (%)	SP	添加率 (固形分%×C)	試験項目	初期	30分	60分	90分	120分
1	40	NHBP-1	0.16	Slump (cm)	20.4	17.3	14.2	12.1	9.5
				Air (%)	3.6	-	3.8	-	4.0
		NHBP-2	0.18	Slump (cm)	20.8	19.7	19.0	17.0	14.8
				Air (%)	3.5	-	4.1	-	4.6
		NHBP-3	0.20	Slump (cm)	21.0	20.2	19.8	19.4	17.6
				Air (%)	3.3	-	4.0	-	4.7

表-5 コンクリート試験結果 (W/C=55%, 20°C)

No.	W/C (%)	SP	添加率 (固形分%×C)	試験項目	初期	20分	40分	60分
2	55	PC-1	0.18	Slump (cm)	9.7	9.2	7.9	6.9
				Air (%)	5.2	-	-	5.8
		NHBP-1	0.18	Slump (cm)	10.0	9.8	8.8	8.0
				Air (%)	4.3	-	-	4.9
		NHBP-2	0.18	Slump (cm)	10.0	9.5	9.6	9.8
				Air (%)	5.0	-	-	5.9

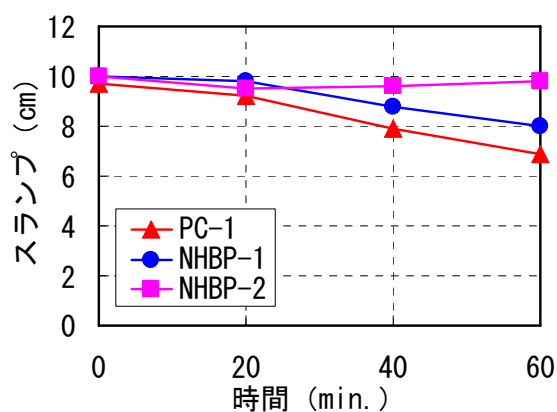


図-9 スランプ保持性 (W/C=55%)

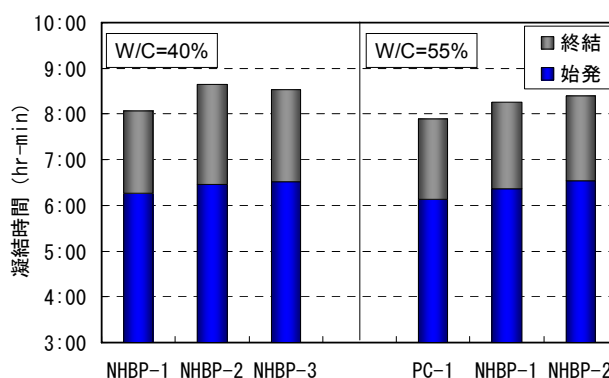


図-10 凝結時間 (W/C=40%, 配合1)

明らかとなった。尚、流動保持に伴い経時的な増粘も抑制される傾向が観察されたが、本研究ではコンクリートの経時増粘について定量的な測定を実施しておらず、今後の課題としたい。

(2) 凝結時間

配合1 (W/C=40%) では、スランプの経時変化が良好であった NHBP-2 および 3 においても、NHBP-1 と

比較して凝結遅延は 35 分以内であった。また、配合2 (W/C=55%) においても、PC-1 と比較して凝結遅延は 30 分以内であった。尚、配合2では、配合1と比較して同程度の凝結遅延であったが、これは単位水量・単位セメント量が相対的に少ないことが影響しているものと考えている。以上より、流動保持性や水セメント比の違いに関わらず、PC およびいずれの NHBP において

も同等の凝結時間が得られることを確認した。

(3) 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を図-11に示す。配合 1 (W/C=40%) および配合 2 (W/C=55%) においても、良好な硬化物性 (強度発現) を有していることが明らかとなった。

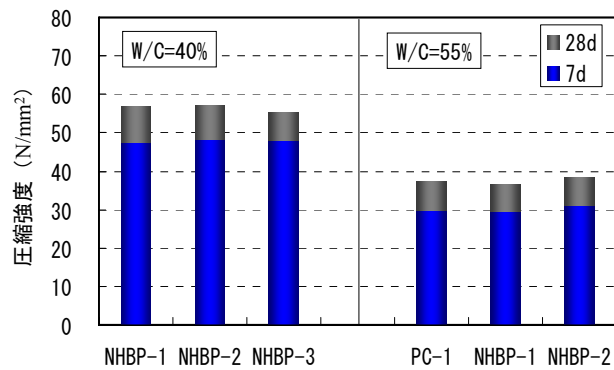


図-11 圧縮強度 (N/mm²)

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 新規高性能減水剤として、ポリマー構造中の親水性官能基量を改変したハイパーブランチ構造のポリマー (新規 NHBP 型高性能減水剤) を開発した。
- (2) 新規 NHBP 型高性能減水剤は、ポリマー構造中の親水性官能基量を最適化することで、任意にセメントに対する吸着制御が可能となった。

- (3) 新規 NHBP 型高性能減水剤は、モルタル試験により流動性の維持効果を確認した。また、同一フローにおける経時的なモルタル粘性評価から、経時増粘が抑制されていることを確認した。これは、経時的なセメント粒子表面に対する吸着により、水和で減衰する立体反発力を補うと共に、EO 鎖吸着密度 ($m\Gamma$) が維持されたためと考えている。
- (4) 新規 NHBP 型高性能減水剤は、コンクリート試験においても、優れた流動保持性を確認した。また、単位セメント量の少ないコンクリート配合においても適用可能であることを確認した。
- (5) 新規 NHBP 型高性能減水剤は、高性能減水剤としての基本性能 (Air 連行性, 凝結, 強度発現性) を満たす事を確認した。

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) 笠井芳夫編：コンクリート総覧，技術書院，1998
- 3) 浜田大輔，濱井利正，下田政朗，正中雅文：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，コンクリート工学年次論文集，Vol.28，No.1，pp.185-190，2004
- 4) ド・ジャン：高分子の物理学，吉岡書店，1984
- 5) 笠井芳夫・坂井悦郎編：新セメント・コンクリート用混和材料，技術書院，2007