

論文 モルタルの流動性におよぼす化学混和剤への熱刺激に関する基礎的研究

瀧川 瑞季*1・土井 駿*2・喜多 理王*3・伊達 重之*4

要旨: ポリカルボン酸系化学混和剤はコンクリートのあらゆる分野で用いられるが、加熱によってその基本性能が変化することはあまり知られていない。そこで本研究では、化学混和剤を加熱・保温をすることでフレッシュモルタルにおよぼす流動性の変化、加熱によるポリマー構造変化の影響について検討した。その結果、加熱温度が高く、加熱時間が長いほど、モルタルの流動性が向上することが確認され、その効果が持続することも判明した。これらの現象は、加熱によってポリマー構造、形態の変化によって引き起こされていることも判明し、ポリマーの種類によっても熱刺激の効果に差異があることが明らかになった。

キーワード: 熱刺激, 高性能減水剤, モルタルフロー, 分散性能

1. はじめに

化学混和剤は各種コンクリート工事やプレキャスト製品に広く使用されており、コンクリート打設時における施工性能や品質の確保のうえで欠かせない存在である。また、高性能減水剤、高性能 AE 減水剤は単位水量を大幅に減らせるだけでなく、スランプを保持したまま施工性能を向上することができる等、新たな機能を有する製品が開発されている^{1),2),3)}。

特に、ポリカルボン酸系化学混和剤は優れた分散性能と流動性の保持性能により、長時間に渡って所要の流動性の保持が可能である^{3),4),5)}。

既往の研究^{6),7),8)}では、ポリカルボン酸およびポリカルボン酸エーテル系の化学構造、特に主鎖と側鎖の種類、長さ、配置および官能基と化学混和剤の性能は関連していると報告されている。主鎖の分子量が小さく、側鎖が長い、そして側鎖同士の間隔が広い程、分散性能が良好であり、側鎖が長く、側鎖間の間隔が狭いほど流動性の保持に優れる。含有量の差によって化学混和剤の性能が変化すると報告されている^{9),10),11),12)}。

一般に、化学混和剤は、外部の環境温度の影響を受けることで、コンクリートの流動性が変動することが知られている¹³⁾。

しかし、化学混和剤そのものを加熱、高温環境下で貯蔵することで、化学混和剤の物性が変化し、コンクリートの流動性が向上することはあまり知られていない。

これらの研究を含め、化学混和剤が熱による刺激を受けることで化学混和剤の基本性能が変化し、流動性に变化が現れるという仮説を立てた。この仮説に基づき、化学混和剤の使用量を減少させることができ、同時に、流動性も向上するため、施工性能の向上も現れると考えた。

そこで本研究では、ポリカルボン酸エーテル系化学混和剤の加熱前後の流動性の変化を観察し、化学混和剤を練混ぜ前の段階で加熱し、加熱条件を変えることでモルタルの流動性に現れる変化の検証を 3 種類のセメントを用いて検証した。また、使用する化学混和剤におけるポリマーの含有量の差が流動性に与える影響を経過時間毎にモルタルフローを測定し、モルタルの流動性と経時変化の関係について検証した。そして、加熱過程において化学混和剤のポリマー構造にどのような変化が起きているか併せて検証した。

2. 実験概要

本研究では、化学混和剤そのものに加熱による刺激を与えることを熱刺激と称し、図-1 に熱刺激によるポリマーの形態変化のイメージ図を示す¹⁴⁾。

2.1 使用材料

表-1 に使用材料を示す。本実験は普通セメントと早強セメントに加え、高炉スラグセメント B 種を模擬し、普通ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末(4000)ブレーンを 45% 置換したものを使用した。

化学混和剤には、プレキャストコンクリートに用いられる高性能減水剤(以下、PCa タイプと称す)とレディー

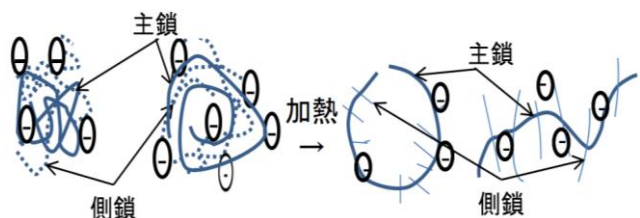


図-1 熱刺激によるポリマーの形態変化のイメージ図

*1 東海大学 工学部土木工学科 (学生会員)

*2 東海大学 理学部物理学科

*3 東海大学 理学部物理学科教授 博士(工学)

*4 東海大学 工学部土木工学科教授 博士(工学) (正会員)

ミクストコンクリート向けの高性能 AE 減水剤(以下、RMC タイプと称す)の 2 種類を用いた。また、ポリカルボン酸エーテル系化学混和剤でセメント分散性能が高い、高分散タイプの高性能減水剤(以下、DP タイプと称す)とスランプ保持性能が高い、高保持タイプの高性能減水剤(以下、SK タイプと称す)の 2 種類を用い、ポリマーの含有量の差が流動性にどのような影響を与えるか検討した。

なお、PCa および RMC タイプはそれぞれ一般的に DP タイプおよび SK タイプのポリマーを適宜混合しているが、PCa にくらべて RMC タイプの方が SK タイプのポリマーの混合割合が高い傾向にある。

2.2 加熱方法

化学混和剤を小瓶に入れ、加熱温度と同じ温度のお湯を張ったビーカーに入れた。恒温槽にそのビーカーをいれ、加熱・保温を行った。また、化学混和剤の蒸発防止のため小瓶には蓋をした。

2.3 実験条件

表-2 にモルタルの練混ぜ条件を示す。化学混和剤の添加量は、各配合ごとに一定の 0 打フロー値になるように設定した。

Case 1 では、モルタルの流動性と加熱温度の関係を検証するため、化学混和剤の加熱時間を一定とした。Case 2 では、モルタルの流動性と加熱時間の関係を検証するため、化学混和剤の加熱温度を一定とした。Case 3 では、モルタルフローの経時変化を観察するために化学混和剤の加熱温度と加熱時間を一定とした。

DP、SK タイプについては分散性能が大幅に異なるため S/C を 2.0 の条件下では所定の流動性の確保が困難であること、および化学混和剤の熱刺激による効果をより確認しやすくすることを目的に、S/C を 1.0 とした。

2.4 練混ぜ方法

図-2 にモルタルの練混ぜ方法を示す。モルタルの練混ぜにはホバート型ミキサーを使用し、非加熱の場合においても同様の手順で練混ぜた。なお、練混ぜ時およびフレッシュ性状試験時の温度環境はそれぞれ 20°C、60%RH に設定した。

2.5 試験項目

(1) モルタルフロー

JIS R 5201「セメントの物理的試験方法」に準拠し、モルタルフロー試験を行った。モルタルフロー値におよぼす熱刺激の効果は以下の式(1)によって評価した。また、本研究においては 0 打フロー値での評価を行ったため、以下、フロー値とする。

$$\Delta FL (\%) = \frac{F_s - F_i}{F_i} \times 100 \quad (1)$$

表-1 使用材料

材料	記号	種類	密度 (g/cm ³)
セメント	N	普通ポルトランドセメント	3.16
	H	早強ポルトランドセメント	3.14
細骨材	S	川砂 (神奈川県山北産) (吸水率:1.46%)	2.69
混和材	BB	高炉スラグ 4000 プレーン	2.92
混和剤	PCa	PCa タイプ PCE:高性能減水剤	-
	RMC	RMC タイプ PCE:高性能 AE 減水剤	-
	DP	高分散タイプの高性能減水剤	-
	SK	高保持タイプの高性能減水剤	-

表-2 練混ぜ条件

条件	混和剤	セメント	W/C (%)	S/C	混和剤 (C×%)	加熱温度 (°C)	加熱時間 (hr)		
Case 1	PCa	N	30	2.0	0.56	40	0.5		
		H			0.58				
		BB			0.40				
	RMC	N			0.84				
		H			1.18				
		BB			0.70				
Case 2	PCa	N			30	2.0	0.56	60	0.5, 24
		H					0.58		
		BB					0.40		
	RMC	N					0.84		
		H					1.18		
		BB					0.70		
Case 3	PCa	N	30	1.0			0.56	24	
	RMC						0.84		
	DP						0.40		
	SK						5.30		

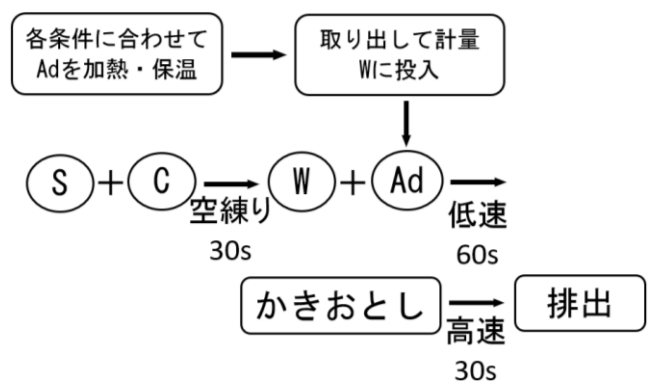


図-2 練混ぜ方法

F_i ; 熱刺激前のフロー値 (mm) F_s ; 熱刺激後のフロー値 (mm)

また、モルタルの経時変化を確認するため、20°C-60%RH の環境下にて練上り後から 60 分間、PCa、RMC タイプについては 15 分毎に、DP、SK タイプについては 10 分毎

に、それぞれモルタルフロー測定を行った。また、一度測定に供したモルタル試料はすべて破棄した。

(2) 動的光散乱法

熱刺激によるポリマーの分子サイズの変化を調べるためにレーザー光散乱解析手法の一つである動的光散乱法¹⁵⁾を用いてポリマーの流体力学的半径を散乱光強度の揺らぎの緩和時間として評価した。図-3に動的光散乱法で用いる装置の概略図を示す。サンプルにレーザー光を照射し、入射光に対して任意の散乱角 θ における散乱光を測定した。散乱光強度の揺らぎが試料中のポリマーのブラウン運動による密度の揺らぎに対応し、その揺らぎの特徴から拡散係数や粒子のサイズの分布を算出することができる¹⁵⁾。熱刺激の有無による散乱光強度の経時変化と散乱光強度の揺らぎの緩和時間の分布関数から、熱刺激による化学混和剤中のポリマーの流体力学的な大きさの変化を評価した。二種類の化学混和剤に熱刺激(60℃で24時間加熱)したものと、非加熱のものを用意し、超純水で150倍に希釈した。本解析では、実際の練混ぜ過程の再現と、化学混和剤の着色を薄めることを目的として希釈をし、希釈後の温度は練混ぜ水と同じ20±3℃とした。希釈直後の時間を0時間として、0.45 μm のフィルター処理を行い、調製直後から連続で3時間測定を行った。本実験では、 $\theta=90^\circ$ 、測定温度は25℃とした。測定により得られた散乱光強度から、式(2)および式(3)によってポリマーの見かけ上の大きさを評価した。

シーゲルトの関係式

$$g^{(2)}(t) = \frac{\langle I(0) \cdot I(t) \rangle}{\langle I(0) \rangle^2} = 1 + |g^{(1)}(t)|^2 \quad (2)$$

ラプラス逆変換法

$$g^{(1)}(t) = \int e^{-\frac{1}{\tau}t} G(\tau) dt \quad (3)$$

τ : 緩和時間(ms) I : 散乱光強度 G : 緩和時間の分布関数

$g^{(1)}(t)$: 規格化された散乱光電場の相関関数

$g^{(2)}(t)$: 規格化された散乱光強度の相関関数

3. 実験結果および考察

3.1 化学混和剤の加熱温度とフローの変化量の関係

図-4 から図-6 に3種類のセメントにおける化学混和剤の加熱温度によるフローの変化量の関係を示す。今回使用したどのセメントにおいてもPCaタイプ、RMCタイプ共に化学混和剤の加熱温度が高い程、流動性が向上することが確認された。このとき、PCaタイプに比べRMCタイプの方が流動性の向上が大きいことがわかっ

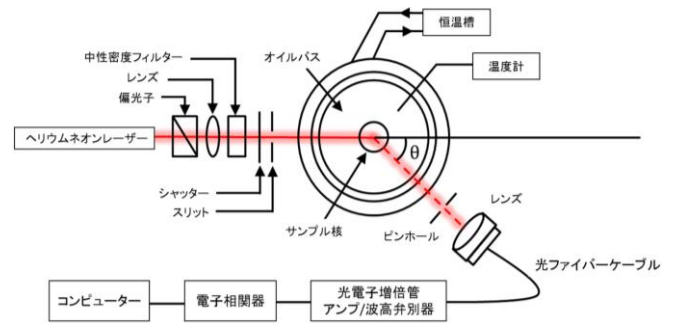


図-3 動的光散乱法で用いる装置の概略図

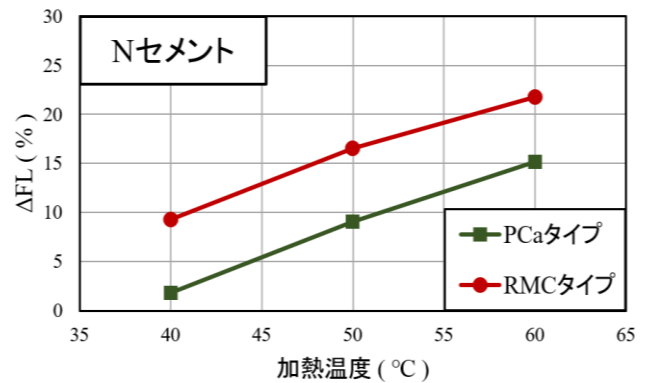


図-4 加熱温度によるフローの変化量

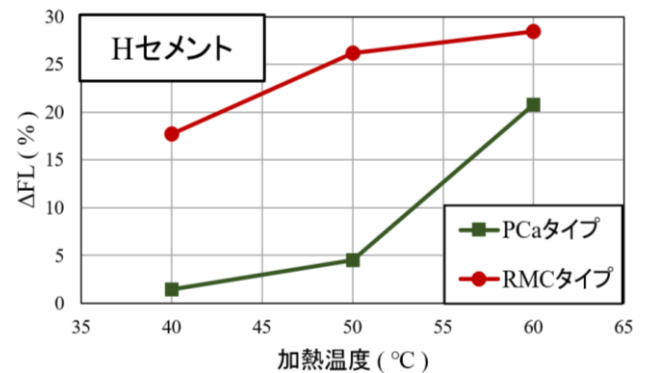


図-5 加熱温度によるフローの変化量

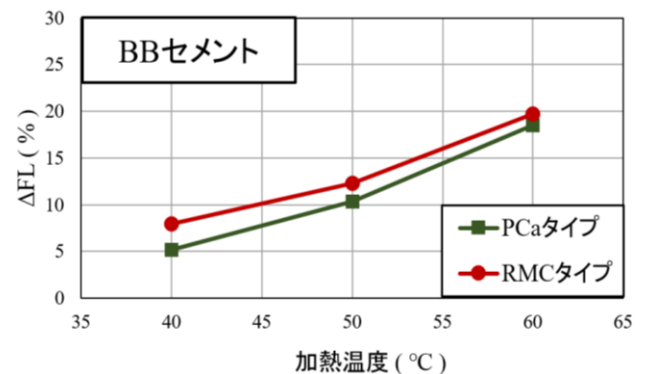


図-6 加熱温度によるフローの変化量

た。熱刺激の効果に及ぼすセメントの種類の影響については、各種セメントごとに差異が確認された。早強ポルトランドセメントは普通ポルトランドセメントより比表面積が大きいため、初期フローが小さいが、化学混和剤の吸着面積が広いため、熱刺激の効果がより大きくなったものと推察される。また、高炉スラグセメントは普通ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末を置換しているため、流動性が他のセメントより良くなった。また、化学混和剤の吸着面積が少なくなるため熱刺激の効果が小さくなったものと考えられる。

3.2 化学混和剤の加熱時間とフローの変化量の関係

図-7 に普通セメントにおける PCa タイプおよび RMC タイプの加熱時間によるフローの関係を示す。普通セメントにおいて加熱時間が長い程、流動性が向上していることが明らかになった。本研究においては、基準となる普通セメントのみを用いて実験をおこなった。この結果から、加熱時間が長い程、化学混和剤内のポリマーに伸展効果が働き、流動性が向上したものと推察される。

3.3 モルタルの流動性と経時変化の関係

図-8 および図-9 に、普通ポルトランドセメントを用いた PCa, RMC, DP, SK タイプの熱刺激前後でのモルタル 0 打フローの経時変化を示す。図-8 および図-9 より、PCa タイプおよび DP タイプにおいて練上り直後は化学混和剤の性能を発揮するが、練上り後 10 分で流動性が低下することが確認された。また、RMC タイプおよび SK タイプにおいては練上り直後から時間が経過するごとに流動性が向上したことが確認された。特に、本実験で使用したすべての化学混和剤において、熱刺激を与えることで、0 打フロー値の変動がよく現れ、保持性能が高い SK タイプにおいては、練上り直後 0 打フローと比較し、練上り 10 分後 0 打フロー値は約 2 倍に増加した。その後の測定においても、練上り後 10 分までは約 1.4 倍ずつ流動性が向上していく様子が確認できた。その後も流動性は向上し、練上り後 40 分以降はモルタルフロー試験では測定不可能となった。

これらの結果から、DP タイプをのぞいて、おおむね熱刺激の効果が確認できた。DP タイプ（分散タイプのポリマー単味）については熱刺激の効果がほとんどなかったものと推察される。よって SK タイプおよび SK タイプのポリマーが配合されているものは、流動性が向上するというのみならず、高い流動性が長時間続くことを新たに確認した。このことは、熱刺激によって絡まりあったポリマーの解砕・伸展が寄与しているものと推察される。

3.4 散乱光強度の変化

図-10 および図-11 に熱刺激を与えた状態と与えていない状態の両方における PCa タイプと RMC タイプの散

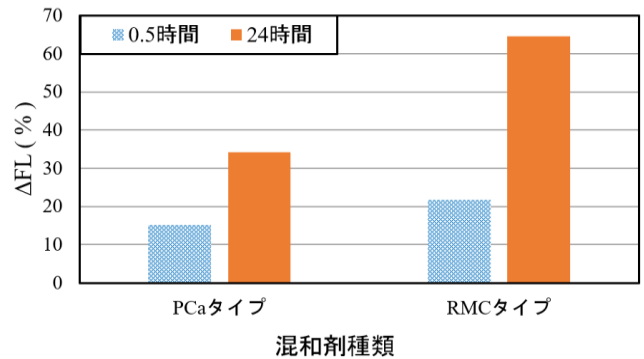


図-7 加熱時間によるフローの関係

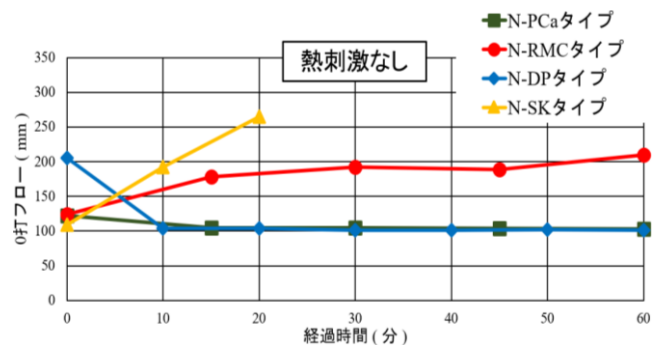


図-8 0 打フローの経時変化

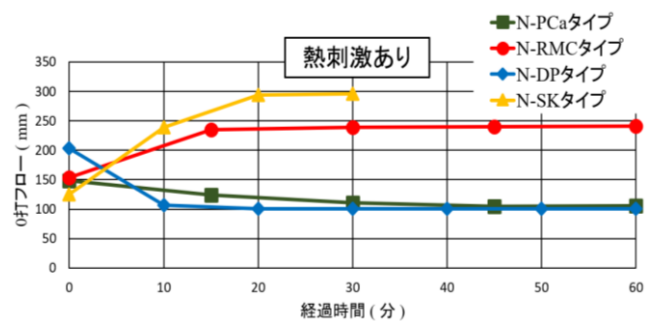


図-9 0 打フローの経時変化

乱光強度の逆数の経時変化を示す。一般的に散乱光強度は、散乱体の流体力学的な大きさにも依存する¹⁵⁾。散乱光強度が PCa タイプは約 2.7 倍、RMC タイプは約 3.3 倍となったことから、熱刺激により散乱光強度が変化し、少なくとも 3 時間は維持されることが確認できた。これは熱刺激による化学混和剤内の凝集したポリマーの解砕や側鎖の伸展に起因するものと考えられる。

3.5 化学混和剤内の分子サイズの変化

図-12 および図-13 に熱刺激を与えた状態と与えていない状態の両方における PCa タイプと RMC タイプの緩和時間の分布関数を示す。

どちらの化学混和剤も熱刺激を加える前は単一のピークで表される緩和時間分布が得られた。一方で、熱刺激を与えた後では平均的な緩和時間が大きくなり、さらに複数のピークに分離した。緩和時間と分子サイズは比

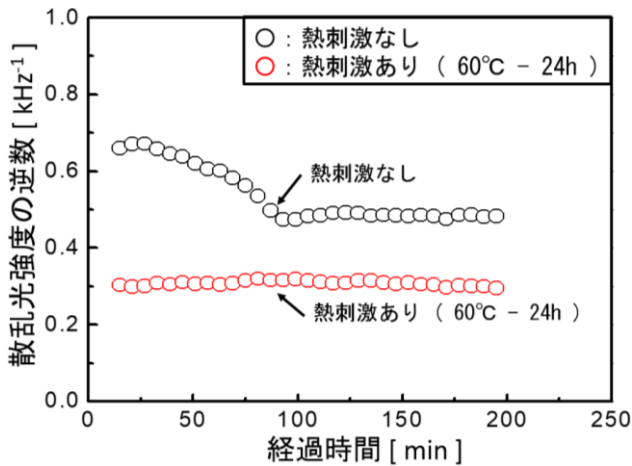


図-10 PCa タイプの散乱光強度の逆数の経時変化

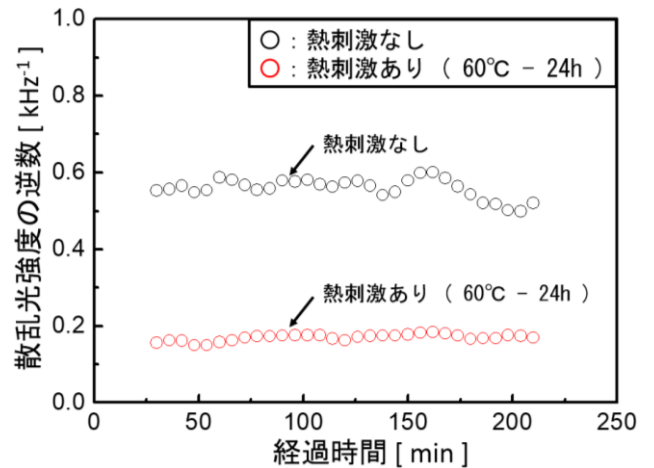


図-11 RMC タイプの散乱光強度の逆数の経時変化

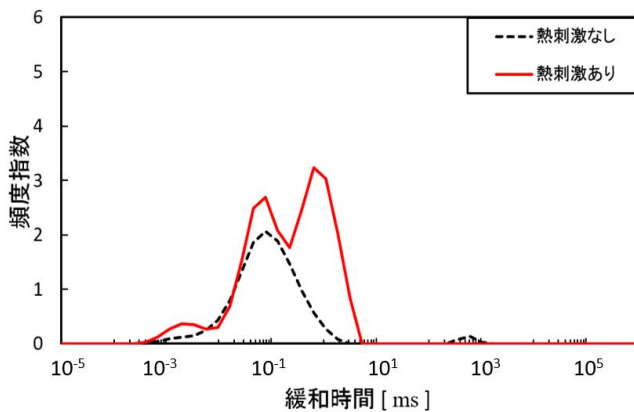


図-12 PCa タイプにおける緩和時間の分布関数

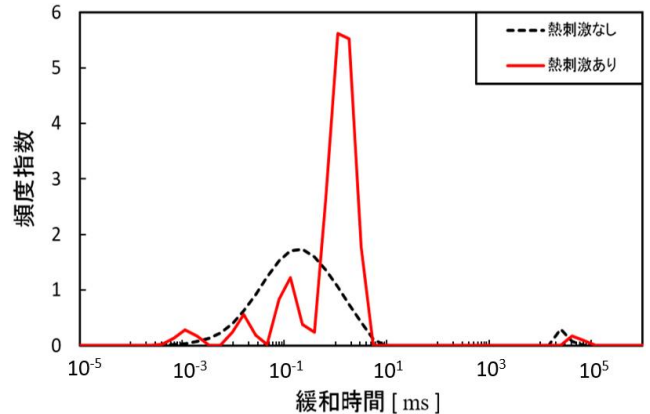


図-13 RMC タイプにおける緩和時間の分布関数

例関係にあり、緩和時間の増加は、分子サイズの増大を意味する。よって、熱刺激により分子サイズが大きくなり、さらに不均一な分布となったことが推察される。MC タイプの化学混和剤は PCa タイプの化学混和剤よりも、熱刺激を与える前後で分子サイズの変化が大きくなった。

以上の結果から、3.1, 3.2, 3.3 で確認されたモルタルの流動性と化学混和剤における熱刺激との関係が、熱刺激による分子サイズの変化によりもたらされる可能性が示唆された。これは、熱刺激を与えることで化学混和剤内の凝集していたポリマーの解砕や側鎖の伸展効果によりポリマーの表面積が増加し、その結果、セメントとポリマーの接触面積が増加したことで分散効果が向上したものと推察される。また、動的散乱法においても、PCa タイプに比べ RMC タイプの方がより強く熱刺激の効果を受けることが分かった。RMC タイプの化学混和剤の主成分の一つである保持ポリマーが熱刺激の効果を大きく受けたものと推察される。本解析の熱刺激後において、緩和時間の分布に複数のピークが確認され、分子サイズが不均一に分布していることが確認できた。この分子サイズの不均一化がモルタルフローに与える影響につ

いては今後、十分に検討することが必要であると考えている。

4. まとめ

ポリカルボン酸エーテル系の高性能減水剤、高性能AE減水剤を加熱することにより、3種類のセメントを使用した場合にモルタルの流動性に与える影響、ポリマーの含有量の差が流動性保持性能にもたらす影響について確認された。また、ポリマーの構造の変化を検証した結果とあわせて、本研究での範囲で以下の知見を得た。

- (1) 今回使用した化学混和剤においてセメントの種類に関わらず、加熱温度が高いほど、加熱時間が長いほど、モルタルの流動性が向上する。
- (2) 同じポリカルボン酸エーテル系化学混和剤でも、保持ポリマーの含有量が多い方が、熱刺激の効果が高い。
- (3) PCa タイプの化学混和剤より、RMC タイプの化学混和剤の方が熱刺激による流動性向上の効果が高い。
- (4) 熱刺激を与えることで化学混和剤中のポリマーの分子サイズが見かけ上大きくなっていることが確認された。これは熱刺激でポリマーに解砕、伸展効果が

働いたためと考えられ、セメント粒子とポリマーとの接触面積が増えたことで分散効果が向上したと推察される。

本報はモルタルフローにのみ着目した評価であったが、本技術の現場への適応性向上に向けて、今後、生産性に直結する凝結特性や、塑性粘度に及ぼす熱刺激の効果についても報告する予定である。また、加熱後の化学混和剤を一定時間冷ましても同様の効果が得られるのか検証する。

参考文献

- 1) Papo, L. Pain: Cem. Concr. Res. 34, 2097, 2004
- 2) 土木学会: 2012年制定コンクリート標準示方書【施工編】、2012
- 3) 稲葉美穂子, 丸山久一, 皆口正一, 坂田昇: 高流動コンクリートの流動性保持機構に関する一考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.18, No.1, pp.129-134, 1996
- 4) 山田一夫, 羽原俊祐, 松久真人: 混和剤の吸着現象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, pp.73-78, 1998
- 5) 前山篤史, 丸山久一, 坂田昇, 緑川猛彦: モルタルの流動性保持機構に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.21, No.2, pp.331-336, 1999
- 6) R.J. Flatt, J. Zimmermann, C. Hampel, C. Kurz, L. Frunz, C. Plassard, and E. Lesniewska: The role of adsorption energy in the sulfate-polycarboxylate competition, Holland T.C., Gupta P., Malhotra V.M., (Ed.) Ninth ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Seville; 2009, pp. 153-164.
- 7) Q. Ran, P. Somasundaran, C. Miao, J. Liu, S. Wu, J. and Shen: Effect of the length of the side chains of comb-like copolymer dispersants on dispersion and rheological properties of concentrated cement suspensions, Journal of Colloid and Interface Science 2009; 336: 2624-633.
- 8) 太田晃, 魚本健人: 各種結合粒子に対するポリカルボン酸系分散剤の分散効果に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.20, No.2, pp.85-90, 1998
- 9) D. Hamada, T. Sato, F. Yomoto, and T. Mizunuma: Development of new superplasticizer and its application to self-compacting concrete, Proceedings of the 6th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, 211. Ed. V.M. Malhotra, American Concrete Institute; SP-195-17, pp. 269-290, 2000.
- 10) K. Yamada, S. Ogawa, and S. Hanehara: Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase, Cem Concr Res, 31, 3, pp.375-383, 2001
- 11) H.H. Bache: Densified cement-based ultrafine particle-based material, Proceedings of the 2th International Conference on Superplasticizer in Concrete, Ottawa; 1981, pp. 185-213.
- 12) Ohta, A., Sugiyama, T., and Tanaka, Y.: Fluidizing Mechanism and Application of Polycarboxylate-Based Superplasticizers, 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, pp.359-378, 1997
- 13) 前田恵佑, 大内雅博: 高温環境下における自己充填モルタルの流動性維持, コンクリート工学年次論文集, vol.31, No.1, pp.1465-1470, 2009
- 14) 飯場英二, 木之下光男, 稲垣順司, 名和豊春: ポリカルボン酸系分散剤の化学構造が流動性に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.2, pp.151-156, 2000
- 15) 柴山充弘, 佐藤尚弘, 岩井俊昭, 木村康之: 光散乱法の基礎と応用, 株式会社 講談社, pp.71-109, 2015