

論文 高流動コンクリートの自己充てん性に及ぼす減水剤の化学構造の影響

一坊寺英夫^{*1}・名和豊春^{*2}

要旨：主鎖ポリマーおよびグラフト鎖長を変えた、4種類のポリカルボン酸系高性能AE減水剤を用い、セメントペーストの流動性および高流動コンクリートの流動性、自己充てん性に及ぼす減水剤の化学構造の影響を調べた。その結果、セメントペーストの流動性とスランプフローに相関性が見られ、スランプフローとU形充てん高さにも関係性が見られた。なお、セメントペーストとコンクリートの流動性状の関係は、減水剤の化学構造の影響が見られたが、減水剤の分散性能に及ぼす練混ぜ作用を考慮すると、セメントペーストの流動性よりコンクリートの自己充てん性が予測できる可能性が示唆された。

キーワード：ポリカルボン酸系減水剤、グラフト鎖、練混ぜ作用、自己充てん性

1. はじめに

ポリカルボン酸系減水剤は、その高い減水性能や化学構造が容易に変更でき、機能の付加が容易であるという利点から、高性能コンクリートの製造に多く用いられている。しかし、これを用いたコンクリートの流動性は、減水剤の化学構造やセメントの種類、さらに温度などの影響を受けることが知られており、その結果高流動コンクリートの自己充てん性も変化することが予想される。

なお、コンクリートを用いて減水剤の分散作用に対する上記の要因の影響を検討することは、多くの労力を必要とするため、セメントペーストを用いた実験が主体で行われることが多い。しかし、セメントペーストの流動性の変化が実際のコンクリートの流動特性、特に自己充てん性にどのように反映するかについては、現時点では定説がない。

本研究は、このような背景に基づいて、主鎖ポリマーおよびポリエチレングラフト鎖長などの化学構造を変化させたポリカルボン酸系減水剤を用いて、減水剤の種類と添加量以外は同じ配合とした高流動コンクリートの分散性能、粘性、および自己充てん性能に及ぼす減水剤の化学構造の影響を検討したものである。

また、セメントペーストの流動性の変化がコンクリートの流動性および自己充てん性に及ぼす影響についても検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

セメントには、普通ポルトランドセメント(密度 3.16 g/cm^3 , プレーン比表面積 $3320 \text{ cm}^2/\text{g}$)を用いた。細骨材は鶴川産陸砂、粗骨材は常盤産碎石を使用した。ポリカルボン酸系高性能AE減水剤は主鎖がメタクリル酸、無水マレイン酸の2系統のものを使用した。また、グラフト鎖の重合度は、無水マレイン酸系で $n=7, 90$, メタクリル酸系で $n=9, 68$ とした。(以下AP-7, AP-90, MP-9, MP-68と略記する)。各減水剤の固形分量は、無水マレイン酸系で $60 \pm 1\%$, メタクリル酸系で $30 \pm 2\%$ とした。

2.2 セメントペースト、コンクリートの配合および作製

セメントペーストの水セメント比を 0.30 とし、材料を一括投入した後にハンドミキサーを用いて3分間練り混ぜ作製した。練り量は約 180 ml で、練上がり温度は $20 \pm 2^\circ\text{C}$ とした。練混ぜ時間の影響

*1 北海道大学大学院 工学研究科社会基盤工学専攻 (正会員)

*2 北海道大学助教授 大学院工学研究科 工博 (正会員)

表-1 コンクリート配合表

目 標 空気量 (%)	水分体比 (質量) (%)	細骨材率 (%)	細骨材 容積比	単位量(kg/m ³)				
				水	セメント	細骨材	粗骨材	
							5~10(mm)	10~20(mm)
2.0	0.3	53	0.30	175	583	889	311	466

の測定に関しては、流動性状の測定と同配合で、材料を一括投入した後、60秒でかき落とし、合計の練混ぜ時間を、1、3、5、10分とし作製した。

コンクリートの配合を表-1に示す。練り混ぜは、強制練りパン型ミキサ(公称容量50l, 練り量30l)を用い、材料を一括投入して30秒空練りした後、減水剤を含む水を投入して90秒間混練し、かき落とし後さらに90秒練り混ぜた。

2.3 流動特性の測定

セメントペーストの流動性は、「JASS 15 M-103」に準じて測定したフロー値(以下ペーストフロー値と呼ぶ)によって評価した。コンクリートの流動特性は、流動性をスランプフロー試験により、材料分離抵抗性に関与する粘性をV漏斗流下試験によって評価した。また自己充てん性は、土木学会基準に規定されたU形充てん試験を用い評価した。流動障害はR1とし、充てん高さ30cm以上で自己充てん性を有すると判定した。

2.4 減水剤吸着量の測定

減水剤の吸着量は、各練混ぜ時間ごとに、セメントペーストを遠心分離して、液相部分を取り出し、TOCを用いて液相中の炭素量を測定し、吸着の前後での全有機炭素量の差から吸着率を求めた。

2.5 エトリンガイト生成量の測定

各練混ぜ時間でのセメントペーストを、アセトンで水和を停止させた後、4時間乾燥後測定試料とし、TG-DTAを用いてエトリンガイト生成量を定量した。

3. 実験結果および考察

3.1 流動性および粘性

主鎖およびグラフト鎖長の異なる4種類の減水剤を用いたセメントペーストとコンクリートでの流動性状を調べ、化学構造の相違が流動性に及ぼす影響について検討した。

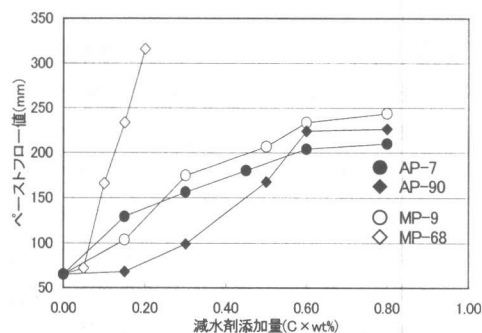


図-1 混練直後ペーストフロー値

図-1に、混練直後のペーストフロー値と減水剤添加量の関係を示す。無水マレイン酸を主鎖とする減水剤を用いたセメントペーストは、グラフト鎖が短い場合、低添加量領域において、流動性が良好になる結果となった。

一方、メタクリル酸を主鎖とする減水剤を用いた場合は、グラフト鎖が長い減水剤を用いたセメントペーストがどの添加量領域においてもフロー値が大きく、分散性が高い結果となった。

図-2に、各減水剤を用いた高流動コンクリートの、減水剤添加量とスランプフローの関係を示す。コンクリートにおいても減水剤種類ごとに流動性状が大きく異なった。

また、セメントペーストと比較すると、少ない添加量で高い流動性を発揮することが認められた。なお、コンクリートの流動性は、セメントペーストの流動性から一義的に決定されないが、減水剤の主鎖の種類ごとに見てみると、セメントペーストと同様な傾向が認められた。すなわち、主鎖が無水マレイン酸系では、グラフト鎖が短いAP-7を用いたコンクリートが、減水剤添加量が少ない範囲から分散性が良い傾向を示した。一方、主鎖がメタクリル酸系では、グラフト鎖の長いMP-68を用いると、少ない添加量で高い分散性能を発揮し、グラフト鎖が短いMP-9を用いると十分な分散性を得るためには、より多くの添加量が必要であ

った。

図-3に各減水剤の減水剤添加量とV漏斗流下時間の関係を示す。これより、グラフト鎖の短いAP-7, MP-9を用いると、減水剤の添加量の増加によるV漏斗流下時間の変動が緩やかであるのに対し、グラフト鎖の長いMP-68を用いた場合は、V漏斗流下時間の変動が大きくなる傾向が見られた。また、全ての減水剤において、V漏斗流下時間は減水剤添加量が増加すると、ある程度までは減少傾向にあるが、減少のピークが存在し、その点よりさらに多量に減水剤を添加すると流下時間が遅くなる結果となった。これより、コンクリートの流動性状だけでなく、粘性も減水剤の化学構造の影響を受けることが確認された。

3.2 コンクリートの自己充てん性に及ぼす減水剤の化学構造の影響

図-4に各減水剤を用いたコンクリートの減水剤添加量とU形充てん高さの関係を示す。図より、減水剤の種類により自己充てん性を満足する(U形充てん高さ30cm以上)減水剤添加量の範囲が異なることが分かる。すなわち、MP-68では、自己充てん性能を満足する添加量の範囲は、最も狭い0.05%程度であった。これに対し、自己充てん性能を発揮するために多くの減水剤添加量を必要としたAP-90およびMP-9での自己充てん性能を満足する添加量範囲は、約0.1%と広がった。

以上の結果より、減水剤の有する特性によって、良好な自己充てん性を得られる最適な減水剤添加量範囲が変動するものと考えられる。

3.3 コンクリートの流動特性と自己充てん性

図-5にスランプフローとU形充てん高さの関係を示す。これより、良好な自己充てん性を得られるスランプフロー値の範囲は、AP-7の減水剤では55~65cm、その他の減水剤においては60~75cm程度となった。単位粗骨材量を一定としたときに、従来から高流動コンクリートの自己充てん性の判断指標としてスランプフローが採用されているが、本研究の結果からも、その有用性が確認された。なおV漏斗流下時間とU形充てん高さの関係も検討したが、明確な相関は見られず、本研究の範囲

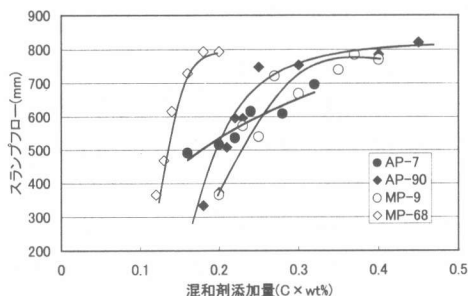


図-2 減水剤添加量とスランプフローの関係

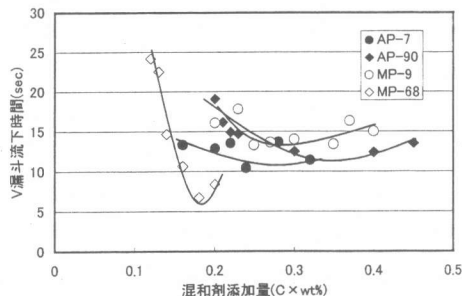


図-3 減水剤添加量とV漏斗流下時間の関係

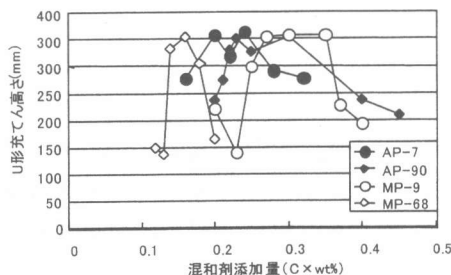


図-4 減水剤添加量とU形充てん高さの関係

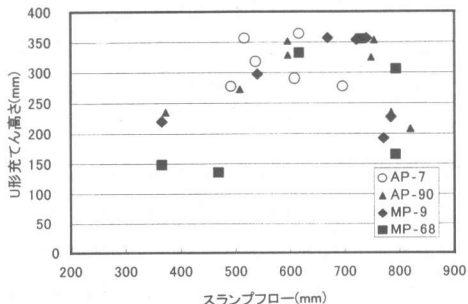


図-5 スランプフローとU形充てん高さの関係

では、V漏斗流下時間より最適な自己充てん性を推定するのは困難であった。

以上の結果より、セメントペーストの流動性からスランプフローを予測することが可能であれば、

セメントペーストの性状より、コンクリートの自己充てん性能が予測できることになる。これが実現すると、高流動コンクリートを製造する際の減水剤の添加量を決定する容易な方法を確立できるものと考えられる。

図-6 に混練直後のペーストフロー値とコンクリートのスランプフローの関係を示す。どの減水剤を用いても、スランプフローとペーストフロー値の間にはほぼ直線関係が見られた。しかし、混練直後フロー値とスランプフローの関係は、AP-90を用いた場合、スランプフロー値で30cm～80cmを達成するセメントペーストのフロー値は50mm～70mmであるのに対し、MP-68を用いた場合は、同等のスランプフローを達成するペーストフロー値の範囲は100mm～200mm程度と、減水剤の化学構造により異なることが判明した。そのため、次にその原因について検討を行うこととした。

3.4 練混ぜ作用が流動性状に及ぼす影響

名和ら²⁾は同じ材料を用いたコンクリートの自己充てん性が、練混ぜによって変化することを報告しており、本実験でもペーストとコンクリートではミキサの練混ぜ効率が異なることが考えられる。これが、図-6の結果をもたらした原因と考えられる。このため次に、練混ぜの影響について検討した。

図-7に、各減水剤の添加量を0.30%としたセメントペーストフロー値の練混ぜ時間による変化を示す。なおMP-68については、0.30%の添加ではペーストに分離の傾向が見られたため、添加量0.15%でも同様に実験を行った。

主鎖が無水マレイン酸系の減水剤においてグラフト鎖の短いAP-7を使用したセメントペーストは、練混ぜ時間の影響がペーストの流動性状に見られなかった。他方、グラフト鎖の長いAP-90を使用したペーストは、練混ぜ時間1分では58mmであったペーストフロー値が練混ぜ時間を延長するにつれて増大してゆき、練混ぜ時間10分では270mm程にまで増えた。

また、主鎖がメタクリル酸の減水剤を使用したセメントペーストにおいて、グラフト鎖の短い

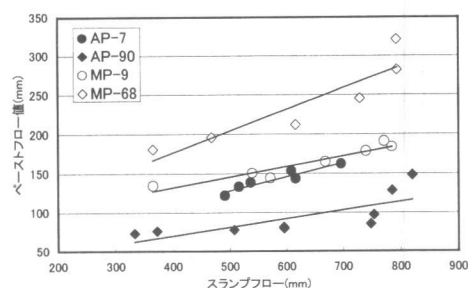


図-6 ペーストフローとスランプフローの関係

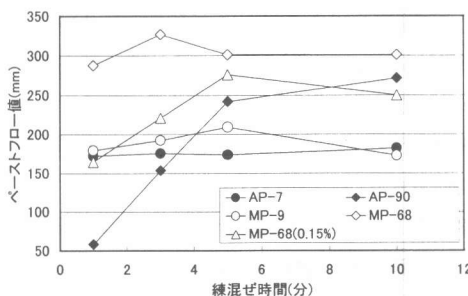


図-7 練混ぜ時間とペーストフロー値の関係

MP-9の減水剤を用いたペーストは、練混ぜ時間6分までフロー値が、やや増大する傾向が見られたが、その後はフロー値が低下していった。一方グラフト鎖の長いMP-68を使用したセメントペーストは、減水剤添加量0.30%の場合、練混ぜ時間3分でペーストフロー値のピークがあり、その後フロー値は300mm程度で変化がなかった。またMP-68で添加量が0.15%の場合、練混ぜ時間の延長に伴って、フロー値が増大し、練り混ぜ5分間でピークを向かえ、その後フロー値は減少した。

図-8に練混ぜ時間が、スランプフローとペーストフロー値の関係に及ぼす影響について示す。これより、練混ぜ時間を延長することによりスランプフローとペーストフロー値の関係に直線関係が見られるようになった。これは、ペーストにおいて、練混ぜ時間3分では減水剤の種類によっては分散性能が十分発揮できていなかったものが、練混ぜ時間を延長することにより、減水剤の分散性能が十分発揮されたためであると考えられる。

つまり、減水剤の高い分散能力が発揮された状態での、セメントペーストとコンクリートの流動

性状は高い相関関係があり、このことを考慮することによって、ペーストによるコンクリートの流動性状の予測が可能であることが推論された。

なお、名和ら⁵⁾は、フライアッシュを大量に用いた高流動コンクリートの配合設計において、自己充填性を満足する減水剤の添加量はペーストフロー値が200mm～250mm 其のときのスランプフローは50cm～70cmであることを示している。本実験で得られた関係も、ほぼ同じ結果となり、既報の結果を裏付けることとなった。

図-9 に練混ぜ時間が減水剤の吸着量に及ぼす影響について示す。どの種類の減水剤を用いても吸着率にほとんど変化が見られず、減水剤の種類によっては最も流動性が良かった練混ぜ時間において、減水剤の吸着率が最も低い結果となるものもあった。セメントペーストの流動性能、流動保持性能には、減水剤吸着量の変化が大きな要因であると考えられていたが、本研究においては、単に減水剤吸着量の増減の観点から、練混ぜ時間の変化によって、流動性状が変化する現象を説明するのは困難であると推論される。

3.5 練混ぜによる流動性変化に関する考察

図-10 に練混ぜ時間とエトリンガイト生成量の関係を示す。これより、エトリンガイトの生成量は減水剤の主鎖の化学構造にかかわらずグラフト鎖の短いものが多い結果となった。また全ての減水剤において、エトリンガイトの生成量は練混ぜ時間10分の方が多くなる結果となった。エトリンガイトの生成は、セメントペーストの流動性を低下させる要因と考えられる。しかしながら、本実験の結果では、練混ぜ時間が延長されても、流動性は向上する傾向がみられ、エトリンガイトの生成量が、減水剤の流動性能の変化に大きな影響を与えているとは考えられない。

そこで次に、練混ぜ作用によるグラフト鎖の伸縮について検討を加えた。太田ら³⁾は、ポリカルボン酸系減水剤の分散作用に及ぼす要因として、立体保護膜の厚さの変化を挙げ、ポリマーの吸着量だけでなく吸着した高分子の形態が減水剤の分散性能に重要な役割を果たしていることを示した。

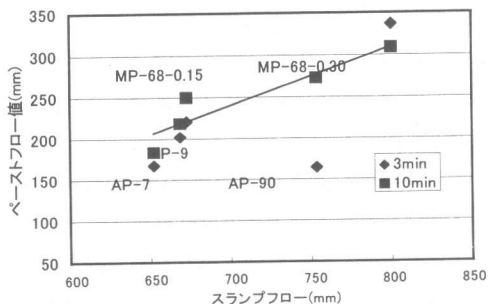


図-8 ペーストとコンクリートの流動性状の関係に及ぼす練混ぜ時間の影響

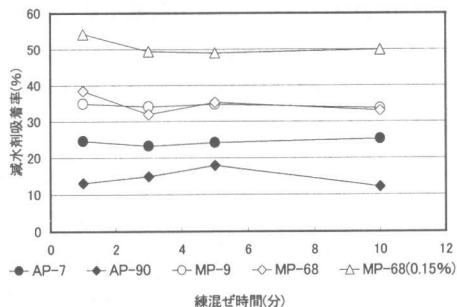


図-9 練混ぜ時間と減水剤吸着率の関係

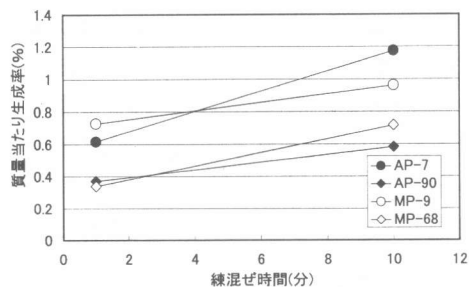


図-10 練り混ぜ時間とエトリンガイト生成量の関係

そこで本研究においても、コンクリートやセメントの流動性状に練混ぜ時間の影響が見られる理由として、練混ぜの物理的作用による、減水剤のグラフト鎖の伸縮という観点から検討した。

図-11 にグラフト鎖の膨張係数 α と立体障害全ポテンシャルエネルギーの関係を示す⁶⁾。これより、ポリカルボン酸系減水剤の分散機構とされている立体障害反発力には、グラフト鎖の伸縮に関わる膨張係数 α が大きな影響を与えていることが分かる。

すなわち、練混ぜ効果が低いセメントペーストでは、練混ぜ時間が短いと低い流動性を示す

AP-90 が、練混ぜ時間を延長すると、グラフト鎖が十分に伸び、コンクリート中のペーストと同じ流動性を示すと考えられ、低添加量で高い分散性を発揮する。

一方、グラフト鎖の短い AP-7 や MP-9 の減水剤は、練混ぜの影響をあまり受けないため、セメントペーストにおいて、混練直後から減水剤自身が持つ流動性能を発揮でき、コンクリートや練混ぜ時間を延長したセメントペーストにおいても、減水剤の分散効果に練混ぜ効果の影響が見られないという実験結果とも一致する。

つまり、減水剤が十分な流動性能を発揮するには、グラフト鎖が伸びた形態でセメント粒子表面に吸着する必要がある、グラフト鎖の長さ及び主鎖の違いによる吸着形態の差が、減水剤の流動性能に大きな影響を与えられと考える。

このことから、単に減水剤の吸着量のみでは流動性能の変化は判断できないことが考えられ、減水剤の化学構造の違いにより、吸着形態や、グラフト鎖の伸縮性が変化するため、ペーストの流動性能や、コンクリートの自己充てん性能が影響を受けることが推論される。なお、これらの影響の詳細については更なる検討が必要と考えられる。

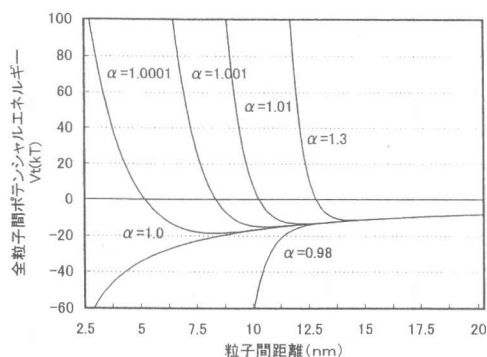


図-11 膨張係数 α が立体障害反発力に及ぼす影響⁶⁾

4. まとめ

(1) 減水剤の化学構造が、コンクリートの流動性、粘性、及び自己充てん性に影響を与えることが確認された。

(2) 減水剤の分散性能が十分発揮された状態では、セメントペーストとコンクリートの流動性状はともによく対応しており、単位粗骨材量を一定とした場合、ペーストの流動性よりコンクリートの自己充てん性が予測できる可能性が示唆された。

(3) コンクリートやセメントの流動性状に練混ぜ時間の影響が見られる理由として、練混ぜの物理的作用による減水剤のグラフト鎖の伸縮が考えられた。つまり、減水剤の吸着形態やグラフト鎖の長さの変化が、ペーストの流動性能やコンクリートの自己充てん性能に影響を与えることが推論された。

謝辞：本研究の一部は文部省科学研究費（基盤研究 C）により実施した。本研究を実施するにあたり、減水剤の試作品を提供いただいた、竹本油脂（株）木之下光男氏、日本油脂（株）伊藤昭則氏に深く感謝の意を表します。また、太田顕氏には実験に協力していただいた。併せて深く感謝致します。

参考文献

- [1] 岡村甫他：ハイパフォーマンスコンクリート、技報堂出版、1993
- [2] 名和豊春他：フライアッシュを多量に用いた高流動コンクリートの流動特性、セメント・コンクリート論文集、No. 52, pp. 342-349, 1998
- [3] 太田晃他：ポリカルボン酸系分散剤の分散作用機構に関する検討、セメント・コンクリート論文集、No. 52, pp. 138-143, 1998
- [4] 菅俣匠他、減水剤の作用効果に及ぼす練混ぜ方法の影響、コンクリート工学年次論文年次報告集、Vol. 20, No. 2, pp. 325-330, 1998
- [5] 名和豊春他：水膜モデルを用いた高流動コンクリートの調査設計方法、コンクリート工学年次論文年次報告集、Vol. 21, No. 2, pp. 403-408, 1999
- [6] 名和豊春、一坊寺英夫：減水剤セメントペーストの流動性に及ぼす温度の影響、コンクリート工学年次論文年次報告集、Vol. 20, No. 2, pp. 79-84, 1998