

# 論文 ポリカルボン酸系混和剤を使用したモルタルの凝集粒子と粘性指標に与える影響に関する研究

松本 利美\*1・岸 利治\*2

**要旨:** 異なる種類のポリカルボン酸系混和剤を用いたモルタルの変形性指標および粘性指標を測定し、これらポリカルボン酸系混和剤の種類の違いがモルタルの粘性に与える影響を検討した。さらに、遠心分離によって得られるモルタルの浮き水量を測定することでそれぞれの凝集状態を推定した。この結果、コンクリートの粘性を低減することを特徴とするポリカルボン酸系混和剤は骨材量が多くモルタルフロー値が小さい領域でモルタルの粘性を低減することがわかり、これは浮き水量から推定される凝集状態の内部摩擦低減に起因することが判明した。

**キーワード:** ポリカルボン酸, 変形性指標, 粘性指標, 浮き水量, 分散, 凝集

## 1. はじめに

コンクリート用化学混和剤は減水効果あるいはフレッシュコンクリートの施工性能の向上等, 様々な効果を発現する。中でも高性能 AE 減水剤は近年多用されるようになった。現在, 高性能 AE 減水剤として市販されている混和剤の主成分はポリカルボン酸系ポリマー (PC) と呼ばれる化合物である。PC とはセメント粒子への吸着部位としてカルボン酸のモノマーを有し, 分散力の起源として立体反発作用を示すようにエチレンオキシド等の親水性部位をグラフト鎖として持つモノマーを重合した化合物の総称である。従って構成されるモノマーの種類によって無数の組合せが考えられ, PC を用いた高性能 AE 減水剤と言ってもその種類は多数存在している。これらがフレッシュコンクリートに与える影響は PC の分子構造のみならず材料特性や環境条件等が複雑に関与しているために相当困難であるが様々な検討がなされている。

PC を用いた自己充填性モルタル中の構成粒子の凝集形態に着目した研究<sup>1)</sup>によって, PC の作用機構として粒子間摩擦低減作用を考慮する必要があり, モルタルの変形性に関しては凝集粒子間の表面摩擦を, 粘性については凝集粒子内部の摩擦が支配的であることを明らかにしている。

一方, 近年開発されたコンクリートの粘性を低減することを特徴とするポリカルボン酸系混和剤を用いたモルタル中のセメント粒子の凝集体をレーザー回折式粒度分布測定装置によって粒度分布を測定し, 一般的なポリカルボン酸系混和剤と比較検討した著者らによる既報<sup>2)</sup>において, セメントペーストレベルではその粒子分散機構に差が表れないもののモルタルレベルでは両者の粒子分

散機構が異なることを示した。これは前者の混和剤は骨材共存下での攪拌によってセメント粒子の凝集体の破壊が進行することに起因する。

本研究ではモルタルの変形性指標, 粘性指標および遠心分離に基づく浮き水量の測定によるモルタル中の凝集粒子形態の推定により, この粘性低減作用を有するポリカルボン酸系混和剤の粘性低減の作用機構を解明することを目的としたものである。

## 2. 実験

### 2.1 モルタルの変形性指標と粘性指標との関係

#### (1) モルタルの調製

セメントには市販の普通ポルトランドセメント (密度:  $3.16\text{g/cm}^3$ ) を使用した。混和剤は2種類のポリカルボン酸エーテル系高性能 AE 減水剤を使用した。PC-A は一般的なタイプ, PC-B は低粘性を特徴とするタイプである。W/C は何れも 50.0%とし, 混和剤を用いる場合は練混ぜ水中に添加した。細骨材として大井川山系産陸砂 (表乾密度:  $2.57\text{g/cm}^3$ , 吸水率: 2.43%, F.M.: 2.60) を使用した。骨材量の影響を把握するために S/C は 2.0, 2.5 および 3.0 の3水準とした。練混ぜは一般的なモルタルミキサーを使用し, 練混ぜ手順はセメントおよび細骨材を 10 秒間空練した後, 注水し 120 秒攪拌で練混ぜをやめ掻き落し後さらに 120 秒攪拌を行った。各バッチとも使用材料の密度から算出される体積が一定となるように練混ぜ量を調整した。

#### (2) モルタルのフロー及び V 漏斗流下時間測定による相対フロー面積比( $\Gamma_m$ )および相対漏斗速度比( $R_m$ )の算出

上記で調整したモルタル試料を練混ぜ直後および練混

\*1 BASF ポゾリス株式会社 開発センター 工修 (正会員)

\*2 東京大学 生産技術研究所 准教授 (正会員)

ぜ 30 分経過後について、JIS R 5201(1997)にあるフローコーンを使用し、S/C=2.0 および 2.5 の場合には自重によるフローの広がり、S/C=3.0 の場合にはフローテーブルを 15 回落下させた後のモルタルフローの広がりを測定した。このフロー値(F)から式(1)によって得られる相対フロー面積比( $\Gamma_m$ )を変形性の指標とした<sup>3)</sup>。

$$\Gamma_m = (F^2 - 100^2) / 100^2 \quad (1)$$

F: フロー値 (mm)

さらに、図-1 に示す寸法の V 漏斗にモルタルを詰め、流下時間を測定した。但し、本実験で作製したモルタルの変形性はフローテーブルを落下させないとフローを示さないものが存在するために自重によって流下することができないものを含んでいる。そのため全てのモルタルの流下時間は V 漏斗に棒状パイプレーター(出力:280W, 振動数: 220~270Hz, 振動部: 28×475(mm))によって V 漏斗上端部に振動を与えて流下させた時間を測定した。この流下時間(t)から式(2)によって与えられる、流下時間が 10 秒の時を基準とした場合に対する相対的な流下速度である相対漏斗速度比( $R_m$ )を粘性の指標とした。

$$R_m = 10/t \quad (2)$$

t: V 漏斗流下時間 (s)

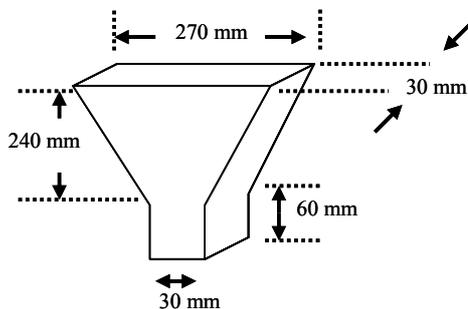


図-1 V 漏斗の形状

## 2.2 遠心分離による浮き水量の測定とその $\Gamma_m$ との関係

2.1 (1)における S/C=3.0 のモルタルを遠心分離装置(HITACHI 社製高速遠心機 himac20, アングルロータ: R19A)によって遠心分離を施した後の浮き水量を測定した。この遠心分離水の容積( $V_{wcs}$ )と粉体の容積( $V_p$ )から式(3)によって遠心分離水比( $WcsP$ )を算出した。

$$WcsP = V_{wcs} / V_p \cdot 100 (\%) \quad (3)$$

試料に与えた遠心力については予備の実験から 100G を選択した。また遠心力の計算は機器固有の値、試料容器およびそれに入れる試料量によって定まる回転半径(r)および遠心分離装置の回転数(N)を用い、式(4)によって算出した。

$$CF = 1.118 \cdot 10^{-6} \cdot r \cdot N^2 \quad (4)$$

CF: 遠心力(G), r: 90(mm), N: 1000(rpm)

また、既往の報告<sup>4)</sup>から遠心力を加える時間を 10 分間とした。試料のサンプリングに要する時間のばらつきを考慮し、遠心分離が終了する時間が練混ぜ後 30 分となるように遠心分離を開始した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 $\Gamma_m$ および $R_m$ の関係

図-2(a)に混和剤の使用量を種々変化させて得られた、S/C=2.0 のモルタルの練混ぜ直後の $\Gamma_m$ と $R_m$ の関係を、図-2(b)に同練混ぜ 30 分後の関係を示す。図中、実線で示したのは PC-A についての対数近似による近似曲線を、点線は PC-B についての同近似曲線をそれぞれ示す(以降、図-4 まで同様)。PC-A と PC-B を比較した場合、練混ぜ直後における高 $\Gamma_m$ 領域での $R_m$ は PC-A のほうが高くなる(漏斗を速く通過する)ことが示された。一方、練混ぜ 30 分後においては混和剤無添加(図中 Plain は混和剤無添加を示す、以降も同様)を含め全てに明確な違いは見られず $\Gamma_m$ と $R_m$ が一定の曲線上に示されることがわかった。

次に図-3(a)に S/C=2.5 のモルタルの練混ぜ直後の $\Gamma_m$ と $R_m$ の関係を、図-3(b)に同練混ぜ 30 分後の関係を示す。S/C=2.0 同様、練混ぜ直後において PC-A の $R_m$ は高 $\Gamma_m$ 領域で PC-B より高いことが示された一方、練混ぜ 30 分後については混和剤無添加を含め $\Gamma_m$ と $R_m$ が一定の関係を示した。図-4(a)に S/C=3.0 のモルタルの練混ぜ直後の $\Gamma_m$ と $R_m$ の関係を、図-4(b)に同練混ぜ 30 分後の関係を示す。なお、S/C=2.0 および 2.5 では自重によるフローでの $\Gamma_m$ を算出したが、モルタルの材料分離が顕著であり同様の測定ができなため 15 回フローテーブルを落下させた後のフロー値より算出した。練混ぜ直後では S/C=2.0 および S/C=2.5 の場合とは異なり高 $\Gamma_m$ 領域で PC-A が PC-B よりも $R_m$ が高くなる傾向にあった。練混ぜ 30 分後では PC-B の $R_m$ が PC-A よりも高いことが示された。

PC-B はコンクリートの粘性を低減する作用を持つことを特徴としているが、本実験結果での $R_m$ で示される粘性指標は S/C=2.0 および 2.5 の場合には PC-A との優位性が見られなかった。高 $\Gamma_m$ 領域においてはむしろ PC-A よりも $R_m$ が低いことがわかった。しかし、S/C=3.0 においては PC-B の $R_m$ は PC-A よりも高い値を示していたことから、PC-B の粘性低減効果は比較的骨材量が多くなかつ $\Gamma_m$ の低い領域、すなわちコンクリートに例えるとフローコンクリートよりはむしろスランプコンクリートで顕著であるものと推察された。

自己充填性モルタルを取り上げた既往の研究<sup>1)</sup>では $\Gamma_m$ および $R_m$ に影響を与える因子としてモルタル中の凝集体の摩擦を挙げており、前者には凝集体等表面摩擦

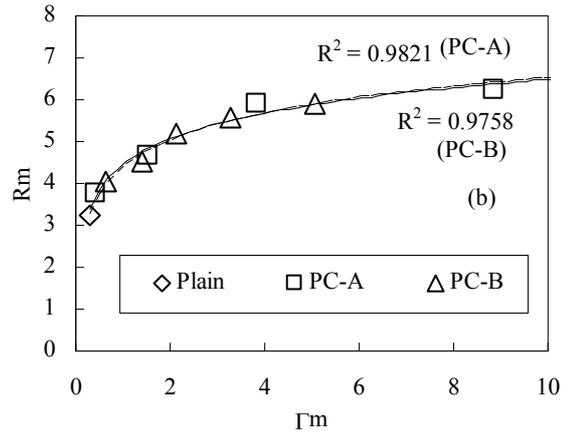
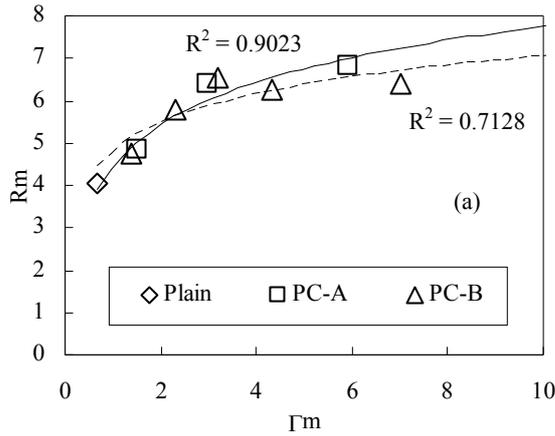


図-2  $\Gamma_m$  および  $R_m$  の関係 (S/C = 2.0, (a): 練混ぜ直後, (b): 練混ぜ 30 分後)

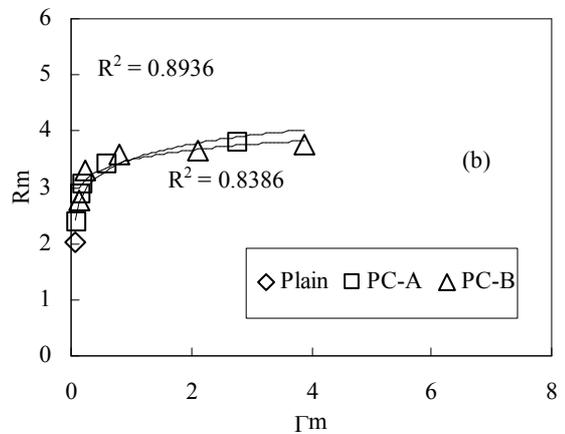
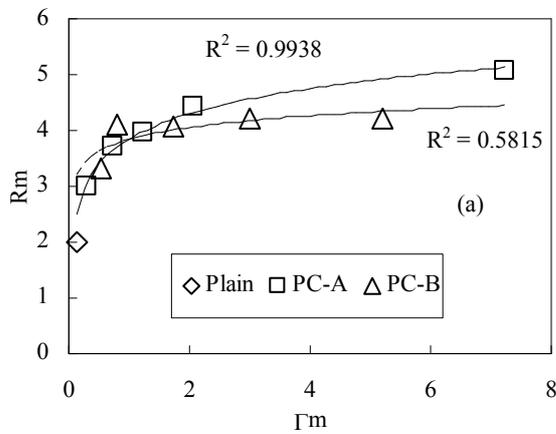


図-3  $\Gamma_m$  および  $R_m$  の関係 (S/C = 2.5, (a): 練混ぜ直後, (b): 練混ぜ 30 分後)

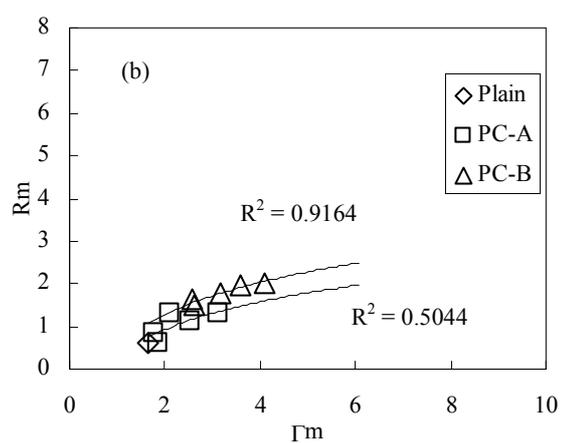
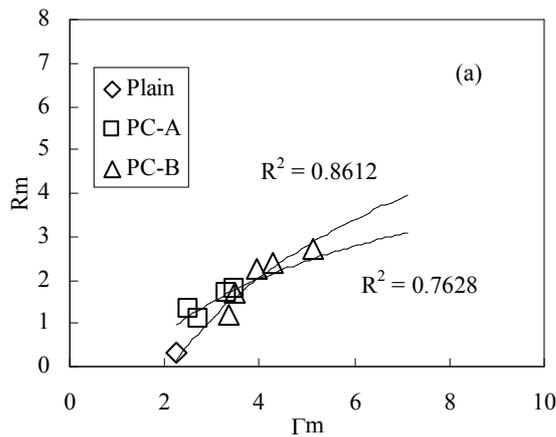


図-4  $\Gamma_m$  および  $R_m$  の関係 (S/C = 3.0, (a): 練混ぜ直後, (b): 練混ぜ 30 分後)

が、後者には凝集体内部摩擦が支配的であるとしている。また、セメントペーストおよびモルタル中のセメント粒子をレーザー回折式粒度分布測定装置により測定し、本実験と同様の PC-A および PC-B の粒子分散状態について粒度分布によって比較を行った既報<sup>2)</sup>では、PC-A と PC-B のセメント粒子の分散作用は異なることが示され

た(図-5にセメントペースト、S/C=1.4および3.0のモルタルの結果を抜粋)。PC-A と比較して、PC-B は骨材量の増加とともに凝集体をより多く破壊し低粒径の粒子を増加させることが顕著である。しかし、このときのモルタルフロー値で表される分散性は同等であるために PC-A においては PC-B よりも表面摩擦低減効果が高いこ

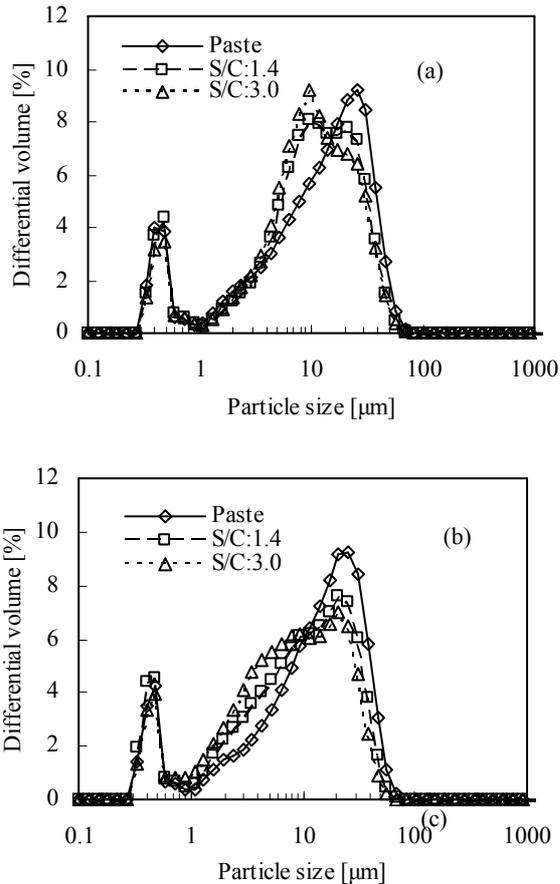


図-5 骨材量による粒度分布の変化 ((a): PC-A, (b): PC-B)

とが示唆された。

図-2~4を比較するとS/Cの増加に伴いRmの値は顕著に減少している。モルタル中の構成粒子にはセメント粒子あるいはその凝集体と骨材粒子およびその凝集体が存在するが、凝集体内部摩擦を考えた場合、漏斗通過時のこれら粒子の再配置の起こりやすさが通過時間に影響を与えるものと考えられる。高S/Cにおいてはより骨材粒子の内部摩擦が通過時間に影響を及ぼすと考えられるが、PC-Bを使用したモルタル中でのセメント粒子は高S/CにおいてPC-Aよりも細かく分散しているため骨材粒子を含めた粒子の再配置がPC-Aよりも容易に行われるために高S/CではPC-AよりPC-BのほうがRmを高く与えたものと推察される。一方、低S/Cにおいては $\Gamma_m$ の高い(混和剤使用量の高い)においてPC-AがPC-Bより高いRmを与えたが、表面摩擦低減効果の高いPC-Aは使用量の高い領域では内部摩擦低減に寄与しているものと推察される。但し、時間の経過によって両者の差が明瞭では無くなっており、これについてはPC-AあるいはPC-Bの練混ぜ後の経時時間と分散効果の差によるものと考えられるが、詳細については今後の検討を必要とする。

### 3.2 遠心分離による浮水量とその $\Gamma_m$ との関係

#### (1) 混和剤使用量とWcsPの関係

PC-AおよびPC-Bの混和剤使用量を0~2.0%の範囲で添加しS/C=3.0のモルタルを作製した。それより遠心分離によって得られた浮き水量からWcsPを算出した。混和剤使用量とWcsPの関係を図-6に示す。PC-AのWcsPは使用量の増加に伴い上昇していく傾向が見られた。一方、PC-Bは使用量に関わらず、混和剤無添加とほぼ同等の値(約7%)で一定に推移した。

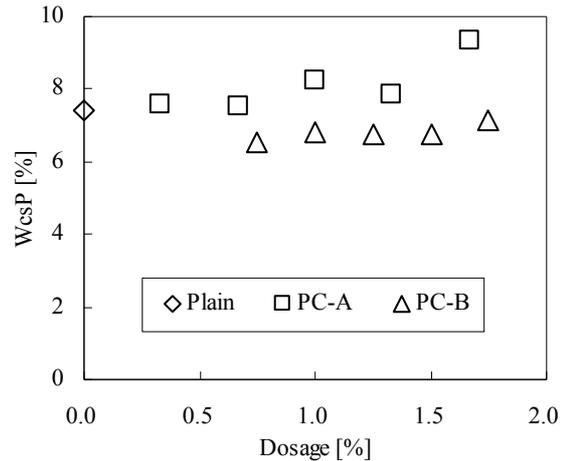


図-6 混和剤使用量とWcsPの関係

#### (2) WcsPと $\Gamma_m$ の関係

上記によって得られたWcsPと2.1(2)によって測定を行った混和剤無添加、PC-AおよびPC-Bのモルタルフロー値から算出される $\Gamma_m$ との関係を示したものを図-7に示す(図中、実線はPC-Aについての直線近似線を、点線はPC-Bについての同近似線を示している)。浮き水量の測定にはある時間を要する(遠心分離を決まった時間かけ続ける必要がある)ために厳密にどの時点での浮き水量かを定義するのが難しい。そのために練混ぜ直後の $\Gamma_m$ と浮き水量測定時の練混ぜ後30分での $\Gamma_m$ 双方についての関係を示した。

WcsPと練混ぜ直後の $\Gamma_m$ の関係においてPC-AおよびPC-Bを比較すると、同一WcsP下でPC-AはPC-Bよりも $\Gamma_m$ が低いことが示された。また、練混ぜ30分後においてもこの傾向は同様であった。これらから、同一モルタルフロー値においてPC-AはPC-Bよりも浮き水量が多いことが判明した。

遠心分離による浮き水量とモルタル中の粒子の凝集形態についての推察<sup>1)</sup>によれば浮き水量の増減は粒子の凝集状態を反映しているとし、浮き水量が多いことはペンジュラー状態(凝集粒子内部が空気を内包している状態)あるいはファニキュラー状態(凝集粒子内部が空気および液体を内包している)といった粒子表面に水と接

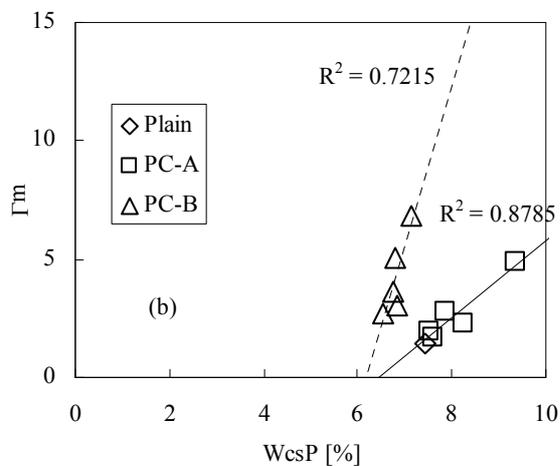
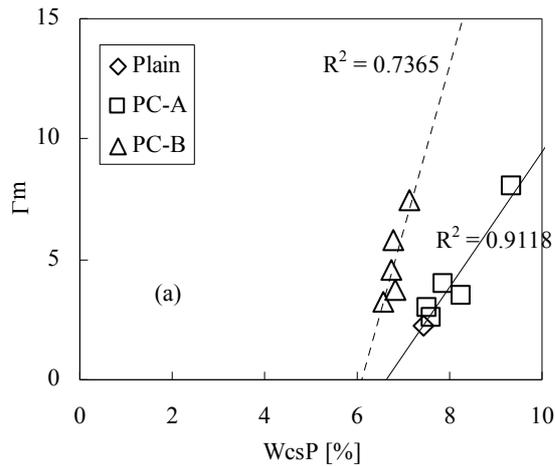


図-7 WcsP と  $\Gamma_m$  の関係 ((a):練混ぜ直後の  $\Gamma_m$ , (b):練混ぜ 30 分後の  $\Gamma_m$ )

触していない乾いた表面をより多く残していることを意味するとしている。一方、モルタル中のセメント粒子をレーザー回折式粒度分布測定装置により測定し、粒度分布の比較を行った既報の結果では PC-A が PC-B よりもモルタル中の凝集体の粒径を大きくするが、PC-A は PC-B よりも凝集体等表面摩擦を低減することを示した。これらより PC-A および PC-B を使用した S/C=3.0 のモルタル中の凝集体を推定すると図-8 に示す概念図が考えられた。

図-6 において PC-B が PC-A よりも WcsP が低い理由は PC-B を使用したモルタル中では PC-A よりファニキュラーあるいはペンジュラーといった内部に乾いた表面を有する凝集体が少ないことを示唆するとともに凝集体自体の粒径が小さい。さらに、3.1 に記載の  $\Gamma_m$  と  $R_m$  の関係において、S/C=3.0 で PC-B が  $R_m$  を高く与えた理由は PC-B の場合、PC-A と比較して凝集体の構造がファニキュラーあるいはペンジュラーといった凝集体内部摩擦が大きい凝集体が少ないために構成粒子の再配置が容易になったことによると考えられる。

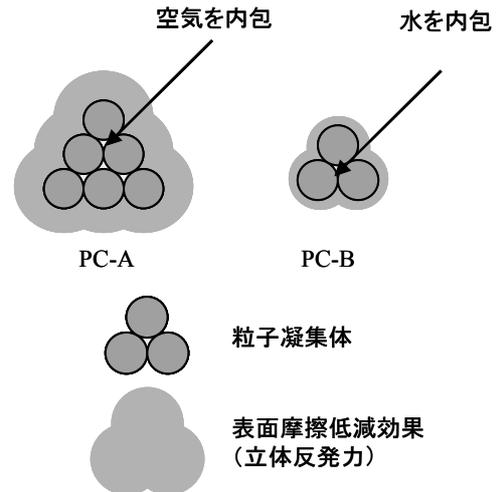


図-8 モルタル中の凝集粒子の概念図

また、PC-A は添加量の増加に伴って WcsP が増加する傾向を示したが、これは凝集体等表面摩擦の低減効果が高いために骨材との練混ぜによって与えられるせん断力による凝集体の解消が進行しないため、粒子の凝集体群自体の表面摩擦を低減することで変形性を実現しているためである。したがって、むしろ混和剤の効果が低いであろう低添加量のほうが練混ぜにより凝集体が破壊され WcsP が低くなった。

#### 4. まとめ

種類の異なるポリカルボン酸系ポリマー、PC-A(一般的なタイプ)および PC-B(コンクリートの粘性を低減する効果があるタイプ)を使用したモルタルの変形性指標と粘性指標の関係、さらには遠心分離による浮き水量と変形性指標の関係からこれらの凝集体の構造について比較検討した結果、以下を明らかにした。

- (1)コンクリートの粘性を低減する作用がある PC-B は骨材量が多くモルタルフロー値が小さい場合に粘性低減効果が見られた。
- (2)PC-B を使用したモルタル中の凝集粒子は粒径が小さくかつ内部摩擦が低く、これがモルタルの粘性を低減する理由と考えられた。

#### 参考文献

- 1) 岸利治, 永峯秀則: 遠心浮き水量と流動性の規則性に基づくモルタル中の粒子の凝集形態と摩擦に関する研究, 土木学会論文集 E, Vol. 62, No. 4, pp.866-881, 2006. 12
- 2) 松本利美, 岸利治: 粒度分布測定によるポリカルボン酸系混和剤の粒子分散作用に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol. 30, No. 1, pp. 129-134,

2008

次論文報告集, Vol. 25, No.1, pp. 917-922, 2003

- 3) 岡村甫, 前川宏一, 小澤一雅: ハイパフォーマンス  
コンクリート, pp39-42, 技報堂出版, 1993. 9
- 4) 永峯秀則, 岸利治: フレッシュコンクリートの粘性  
に寄与する水に関する一考察, コンクリート工学年