

論文 モルタルのフレッシュ特性におよぼす化学混和剤への熱刺激効果

瀧川 瑞季*1・佐々木 海渡*2・喜多 理王*3・伊達 重之*4

要旨: 化学混和剤を加熱することで原料ポリマー分子の集合状態が変化し、セメント粒子の分散性が向上すること、およびその効果が持続することを報告してきた。本研究では、熱刺激効果はポリマー分子量に影響しないことをゲル浸透クロマトグラフィーによって確認した。さらに、熱刺激を与えた化学混和剤を使用したモルタルのレオロジー特性(塑性粘度)や施工性能の評価も行ったところ、熱刺激を受けることによってモルタルの流動性が向上し、一方、塑性粘度は低減できることが確認された。以上より、本効果はモルタルおよびコンクリートの施工性能が向上に有効であることもわかった。

キーワード: 熱刺激, 化学混和剤, モルタルフロー, 施工性能

1. はじめに

さまざまなコンクリートに求められる要求性能の多様化に伴い、高い減水効果を持つ高性能減水剤や流動性の保持性能をも兼ね備えた高性能 AE 減水剤が広く活用されている。とりわけ、ポリカルボン酸系化学混和剤は、優れた分散性能や流動保持性能を有しており^{1),2),3)}、今後、さまざまな建設現場においてこれが果たす役割は大きいといえる⁴⁾。

既往の研究^{5),6)}において、ポリカルボン酸およびポリカルボン酸エーテル系主鎖と側鎖からなる分子構造の違いや、その組み合わせに応じて化学混和剤の性能が変化することが報告されている^{7),8),9),10)}。これらの化学混和剤によるセメント粒子の分散機構についてはポリカルボン酸系化学混和剤内の吸着層による立体障害効果¹¹⁾により説明される。また、所要の流動性を確保・保持するために、分散性能の異なる数種類のポリマー分子が配合されている製品も多数上市されている。

上述の化学混和剤を用いたコンクリートは施工時の環境温度の影響により流動性が変動することが広く知られている^{12),13),14)}。しかし、化学混和剤を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に影響を与えることはあまり知られていない。

これまでの筆者らの研究¹⁵⁾において化学混和剤が熱による刺激を受けることで化学混和剤内のポリマー分子の立体投影面積が変化し、セメント粒子への吸着領域が拡大するという仮説(以下、熱刺激と称す)に基づき、モルタルフロー試験及び動的光散乱法(以下、DLS と称す)を用い流動性の変化の確認および見かけ上のポリマー分子の立体投影面積の変化の確認を行った。これらの結果から、化学混和剤に熱刺激を与えることで、加熱温

度が高く、加熱時間が長い程、見かけ上の分子サイズが大きくなり、その結果、モルタルの流動性が向上することが確認できた。また、初期の流動性向上によって反動的に流動性の保持が低下することも懸念されたが、ほとんど悪影響がないことも確認した。

しかしながら、これまでの研究ではあくまでも分子サイズの変化にのみ言及をしてきたが、熱刺激を与えることで主鎖および側鎖の分断によって生じる化学混和剤内のポリマー分子量の変化も懸念されており、それについての検証は行われていない。また、これまでの研究ではフレッシュ時の流動性の変化のみを評価対象としたため、充填性能や間隙通過性といった施工性能に直結する評価は行われていなかった。

本研究では、熱刺激効果におけるポリマー分子への幾何学的な構造変化以外での影響を確認することを目的に、熱刺激を与えていない状態の化学混和剤と与えている化学混和剤との分子量の変化の確認を行った。併せて、熱刺激を与えた化学混和剤を用いて施工環境での評価を想定し、加振環境下でのモルタルの塑性粘度と充填性能の評価を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

表-1 に使用材料を示す。本実験では全てポリカルボン酸エーテル系化学混和剤を使用した。主にプレキャストコンクリートの製造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

*1 東海大学 大学院工学研究科建築土木工学専攻 (学生会員)

*2 東海大学 マイクロ・ナノ研究開発センター 特定研究員 博士(理学)

*3 東海大学 理学部物理学科 博士(工学)

*4 東海大学 工学部土木工学科 博士(工学) (正会員)

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種類を用い分子量への熱刺激の影響を検証した。PCaタイプ、RMCタイプは、それぞれ一般的に使用されている種類のものを選定した。一般的にPCaおよびRMCタイプはそれぞれDPタイプおよびSKタイプの高性能減水剤を適宜混合しており、PCaタイプにくらべてRMCタイプの方がスランプ保持性能を求められるため、SKタイプの高性能減水剤の混合割合が高い傾向にある。

2.2 加熱方法

加熱時における化学混和剤内の水分の逸散を防止するため、試料を密閉型のポリプロピレン製の小瓶に入れ、湯煎方式によって加熱した。化学混和剤の加熱条件はこれまでの研究¹⁵⁾を参照し、60°C(±1°C)で24hr加熱を行った。この時の試料の昇温速度は概ね1.5°C/minとした。

2.3 実験条件

施工性能におよぼす熱刺激の影響を評価するため、モルタルのレオロジー特性(塑性粘度)と充填性能の比較試験を行った。なお、両試験は加振環境下でも計測が可能な羽沈入式粘度測定試験¹⁶⁾とモルタル加振ボックス充填試験器¹⁷⁾を用いた。

化学混和剤の添加量はPCaタイプおよびRMCタイプ、それぞれ、セメントに対し質量比で0.84%および1.3%を添加した。

化学混和剤の分子量や分子の幾何学構造に及ぼす熱刺激の影響を比較検討するためには、添加量の差異の影響を排除するため、熱刺激なし/ありそれぞれのケースでの添加量を等しくする必要がある。一方、既往の研究¹⁵⁾のとおり、化学混和剤の添加量が同じであっても、熱刺激によって練上りの流動性が向上することが確認されており、添加量が適切でない場合、熱刺激によって材料分離を起こす場合がある。それにより、フレッシュモルタルが不均一となり、充填性能の検証に影響が出ると懸念された。そこで本実験では、化学混和剤の添加量は熱刺激を与えていない化学混和剤を用いたモルタルの0打フロー値が120±5mmとなるように調整した。

2.4 練混ぜ方法

図-1にモルタルの練混ぜ方法を示す。モルタルの練混ぜには20リットルのホバート型ミキサーを使用し、熱刺激を与えていない状態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試験時の環境条件はともに20°C-60%RHとした。なお、図-1に示すとおり、化学混和剤は練混ぜ直前に練混ぜ水に投入した。投入直後に練混ぜ水の温度を計測した結果、水温はほぼ20°Cのままであった。すなわち、加熱された化学混和剤は練混ぜ水投入時には直ちに冷却されていることを意味する。

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
細骨材	S	川砂(神奈川県山北産) (吸水率:1.46%)	2.69
化学混和剤	PCa	PCaタイプ:高性能減水剤	-
	RMC	RMCタイプ:高性能AE減水剤	-
	DP	高分散タイプ:高性能減水剤	-
	SK	高保持タイプ:高性能減水剤	-

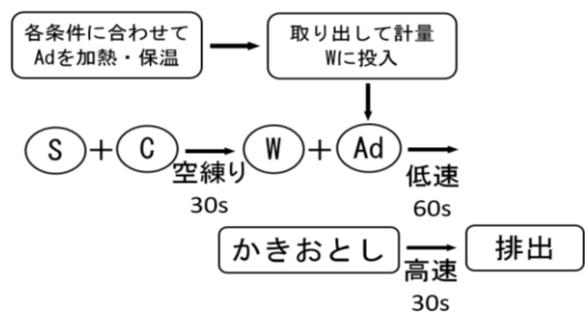


図-1 練混ぜ方法

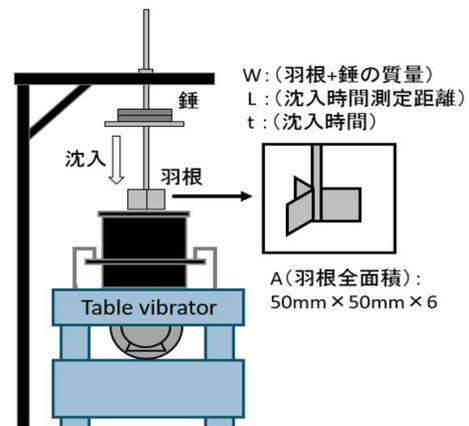


図-2 羽根沈入粘土測定試験装置の概略図

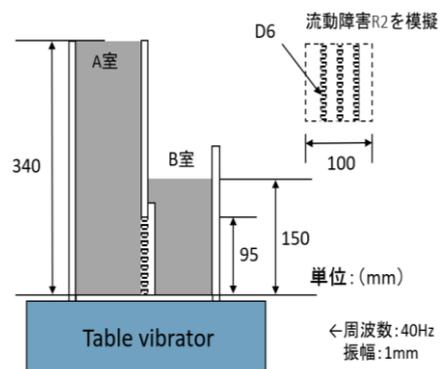


図-3 モルタル加振ボックス充填試験器の概略図

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い、本研究においては15打フロー値での評価を行ったため、以下、フロー値とする。

(2) モルタルの塑性粘度

モルタルのレオロジー特性に及ぼす熱刺激の影響を確認するため、羽根沈入式粘度測定試験¹⁶⁾を用いて塑性粘度の評価を行った。図-2に羽根沈入式粘度測定試験装置の概略図を示す。

モルタル試料 8.2 リットルを円筒容器 (φ10×27cm) に詰め、容器をセメント強さ試験に用いるテーブルバイブレータに固定した。図のような3枚の羽根を有する器具をモルタル試料に自重で沈入させ、羽根が受けるせん断抵抗によって変化する沈降速度(≒せん断ひずみ速度)と自重(≒せん断応力)との関係によって見かけの塑性粘度を測定するものである。段階的に沈入羽根の質量を変化させ、沈入時間を測定した。本試験では沈入時に作用する浮力およびせん断面積が一定となるように羽根が完全にモルタル試料内に埋まった状態から沈入させたのち測定を開始した。また、加振時の測定においては既往の研究¹⁷⁾を参照しテーブルバイブレータを40Hz(振幅1mm)で稼働させた。

3) 加振下におけるモルタルの流動性の変化

熱刺激の有無によるモルタルの充填性に与える影響を確認するためにモルタル加振ボックス充填試験¹⁷⁾を用いて評価した。図-3にモルタル加振ボックス充填試験装置の概略図を示す。本試験装置は高流動コンクリートの充填試験(JSCE-F511)で使用するボックス型容器の1/2サイズのものを用いた。ボックス試験装置の側面はテーブルバイブレータ上に設置し、移動しないように固定版を取り付けた。流動障害についてはR2を模擬し、D6の異形鉄筋を25mm×4の隙間に等間隔になるように3本設置した。試験手順として、A室に3層に分けて突き棒を用いてモルタルを詰めた。A室の上面を均し、1分間静置した後、仕切りを引き上げたのと同時にテーブルバイブレータの加振を開始した。加振開始からB室の充填高さ

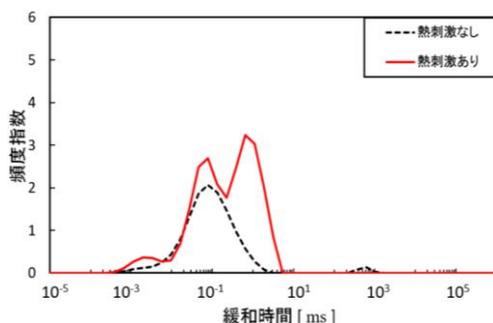


図-4 PCaタイプにおける緩和時間の分布関数¹⁵⁾

95mm および 150mm に到達することを目視で確認し、その際の経過時間を測定した。充填高さ 95mm から 150mm の移動時間から移動速度を算出し、間隙通過速度とした。加振時の振動数は羽根沈入式粘度測定試験と同じ 40Hz(振幅 1mm)とした。

(4) ポリマーの分子量の変化

これまでの研究¹⁵⁾において、ポリマー分子の形態変化として、凝集していた分子が熱刺激効果を受け分子サイズが大きくなったことが確認されている。しかしながら、熱刺激による分子量の変化の検証は行われていない。本研究では熱刺激効果における分子量の変化を確認するために液体クロマトグラフィーの1つであるゲル浸透クロマトグラフィー¹³⁾(以下、GPCと称す)を用いて化学混和剤内のポリマー分子の分子量の変化を見積もった。

全ての化学混和剤において熱刺激(60℃で24hr加熱)を与えたものと、熱刺激を与えていないものを用意し、質量濃度が1%になるように溶媒として濃度0.1Mの塩化ナトリウム水溶液で希釈した。また、試料流量は1ml/minとし、PCaタイプおよびRMCタイプは45分間、DPタイプおよびSKタイプは2時間継続して測定を行った。DP、SKタイプはポリマー種類の基本的性質が異なるためPCa、RMCタイプよりも長期間計測することでより熱刺激効果による分子量の変化を確認しやすくした。

3. 実験結果および考察

3.1 化学混和剤内の分子量の変化

PCaタイプとRMCタイプそれぞれの化学混和剤について、原料ポリマー分子の立体投影面積の変化におよぼす熱刺激影響をDLSを用いて評価した¹⁵⁾。DLSはレーザー光散乱解析手法の一つで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、その分布関数によって見かけ上のポリマー分子の立体投影面積の変化を評価した。結果を図-4および図-5に示す¹⁵⁾。これらの結果から、熱刺激効果によりPCaタイプは概ね2倍程度、RMCタイプは概ね3倍程度、ポリマー分子のサイズに変化が現れていることが確認された。この現象は化学混和剤内のポリマー分子に解砕・伸展効果が作用し、ポ

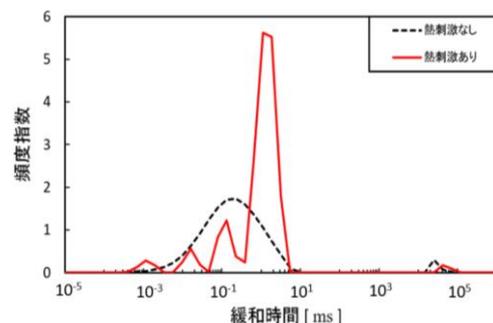


図-5 RMCタイプにおける緩和時間の分布関数¹⁵⁾

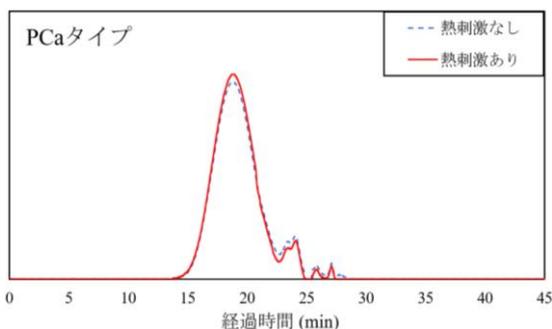


図-6 分子量分布におよぼす熱刺激の影響
(PCa タイプ)

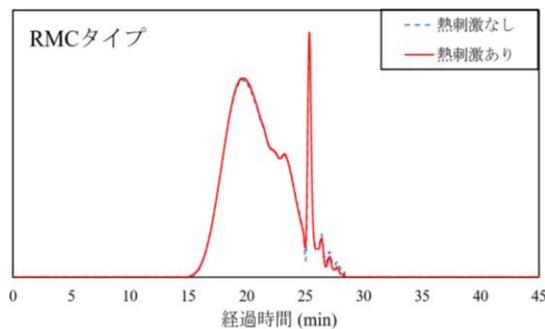


図-7 分子量分布におよぼす熱刺激の影響
(RMC タイプ)

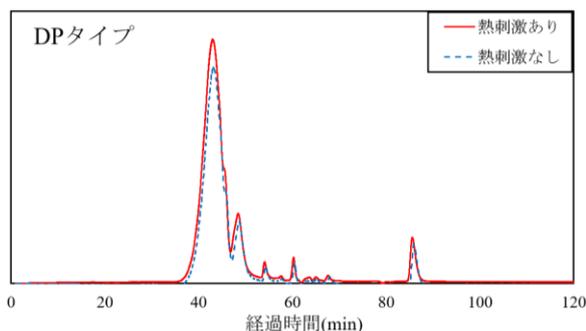


図-8 分子量分布におよぼす熱刺激の影響
(DP タイプ)

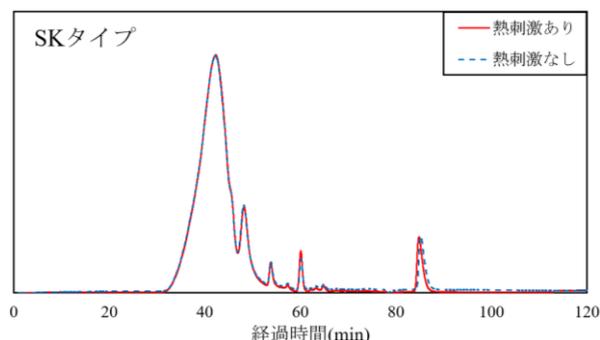


図-9 分子量分布におよぼす熱刺激の影響
(SK タイプ)

リマー分子の見かけのサイズが大きくなったものと推察された。この結果、熱刺激を与えていない化学混和剤を使用したモルタルに比べて熱刺激を与えた化学混和剤を使用したモルタルの流動性 (0 打モルタルフロー) は PCa タイプで約 15%、RMC タイプで約 20% 向上したことを確認した¹⁵⁾。しかしながら、ポリマー分子の分子の立体投影面積が大きくなったことが確認されたものの、ポリマー分子量の変化の有無については未確認であった。そこでそれぞれの分子量分布におよぼす各化学混和剤への熱刺激の影響を GPC によって評価した。結果を図-6～図-9 に示す。図-6 および図-7 から、PCa タイプおよび RMC タイプの化学混和剤双方とも、熱刺激効果を与えてもそれぞれの分子量に変化がないことが確認された。さらに、分散性能および分散の保持性能に特化した 2 種類の化学混和剤についても検証を行った。その結果、前述と同様に熱刺激によって分子量分布は変化しないことが確認された (図-8 および図-9 参照)。

以上の結果から熱刺激効果はポリマー分子の分子量に影響しないことから、ポリマー分子の伸展効果を促進させ、立体投影面積にのみ影響をおよぼすことが確認できた。しかし、この変化のメカニズムについてはポリカルボン酸エーテル系化学混和剤内のポリマー分子の官能基や長さ変化などが関係していると考えており、今後も調査をしていく必要があると考えている。

3.2 フレッシュ特性におよぼす化学混和剤への熱刺激効果

図-10 および図-11 に加振環境下における化学混和剤種類と熱刺激効果による塑性粘度の変化および化学混和剤種類と熱刺激によるフローの変化を示す。図-10 より、静置状態だけでなく、加振環境下においても熱刺激を与えることで流動性が向上することが確認された。また、図-11 より、化学混和剤に熱刺激を与えることでモルタルの塑性粘度が低下することが確認された。その低減効果は PCa タイプで約 17%、RMC タイプは約 40% であったことから、塑性粘度の低減効果においても流動性の向上効果と同様に、RMC タイプの方が熱刺激の影響をより強く受けることが確認された。

また、図-12 に RMC タイプにおける加振環境化でのフローの変化と塑性粘度の関係を示す。一般にモルタルの塑性粘度測定において、フローが多くなる(≒降伏値が小さくなる)と塑性粘度は低下傾向にある¹⁸⁾。熱刺激によってフローが大きくなることで図-12 のとおり、熱刺激を与えた状態とそうでない状態でのデータはそれぞれ既往の報告¹⁸⁾のとおり直線関係になるが、同一直線とはならないことが確認できる。このことから熱刺激による塑性粘度の低減効果は単にフローが大きくなるだけでなく、何らかの要因によって塑性粘度を低減させるものと推

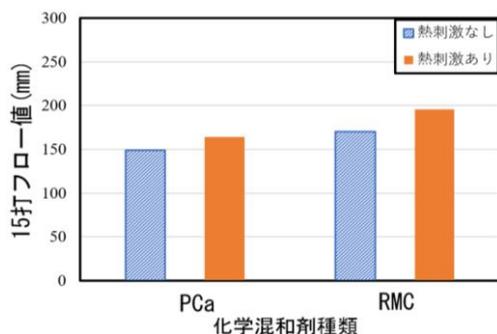


図-10 化学混和剤種類と加振環境下での流動性の変化

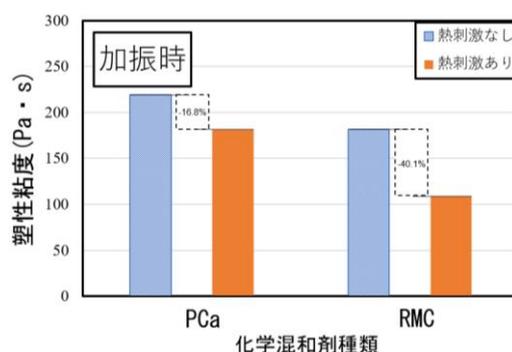


図-11 化学混和剤種類と塑性粘度の関係

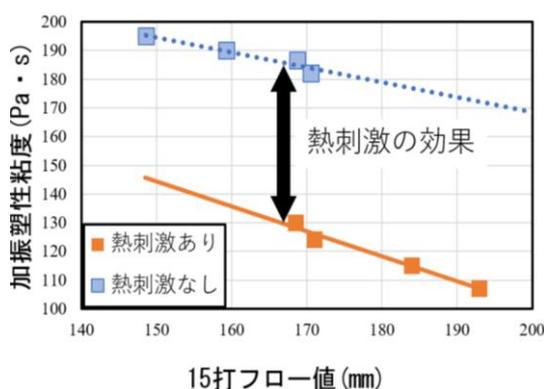


図-12 RMCタイプにおける加振環境下でのフローの変化と塑性粘度の関係

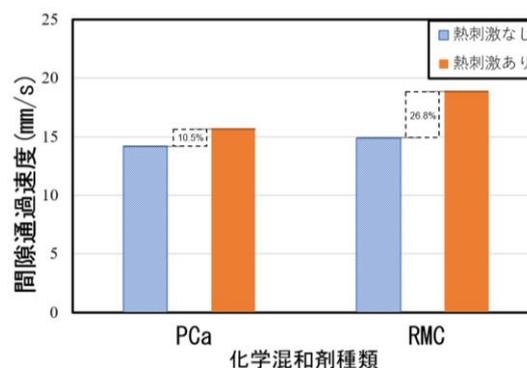


図-13 化学混和剤種類と熱刺激効果における間隙通過速度の変化

察される。このメカニズムの解明を今後の課題とした。

図-13 および図-14 に化学混和剤種類と熱刺激効果による間隙通過速度の変化および加振環境下の塑性粘度と流動性の関係を示す。なお、本研究の実験条件下では、著しいブリーディング等の材料分離は確認されなかった。また、図-15 および図-16 から熱刺激を与えることで間隙通過速度が PCa タイプは約 10%、RMC タイプは約 27%大きくなり、加振環境下での塑性粘度が小さくなるほど、間隙通過速度が速くなる傾向も確認できた。

これらの結果より、本研究で使用したポリカルボン酸エーテル系化学混和剤に熱刺激を与えることで、モルタルの流動性が向上するとともに、塑性粘度が低下し、充填性能が向上することが確認された。また同等のフローでも熱刺激を与えた化学混和剤を使用したモルタルの方が塑性粘度が低下しており、熱刺激を与えることによって施工性能の改善も期待できると考えられる。

しかし、本研究において熱刺激効果における塑性粘度の低下のメカニズムの解明、ならびにその効果の継続・保持性能については精査していないため、今後さらなる検証をしていく必要があると考える。

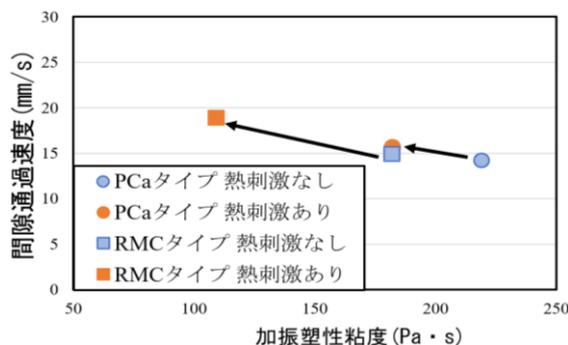


図-14 加振環境下でのモルタルの塑性粘度と流動性の関係

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 減水剤を加熱し分子量への影響の検証を行った。また、化学混和剤を加熱することにより加振環境下におけるモルタルの充填性能への影響を評価した結果から、本研究の範囲で以下の知見を得た。

- (1) 熱刺激は分子量に影響しないことから、ポリマー分子の伸展効果を促進し、熱刺激効果は立体投影面積の変化にのみ影響をおよぼすことが確認できた。
- (2) 熱刺激を与えることで塑性粘度が低下し、間隙通過速度が速くなったことから充填性能が向上することが予想される。
- (3) 流動性向上だけでなく、塑性粘度の低減効果についても PCa タイプの化学混和剤よりも RMC タイプに

において熱刺激効果の高いことが確認された。

今後は本格的なメカニズムの解明や実際の施工現場での活用方法を検討することを視野に、熱刺激効果によるポリマー分子のセメントへの吸着効率への影響や、実機への適用を想定し、様々な加熱方法および加熱条件と熱刺激効果の関係について検証していく予定である。

謝辞

本論文執筆にあたり、東邦化学工業(株)の橋爪博士と越坂氏には化学混和剤の構造解析・分析手法、ならびに今後の研究に関する示唆に富んだ貴重な助言をいただいた。ここに深い感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 守屋慶隆, 太田晃: 高性能減水剤の最近の動向, 「材料」(J. Soc. Mat. Sci., Japan), Vol.43, No.491, pp.919-929, 1994
- 2) 太田晃: 建築・土木分野で利用されている最近の高分子系分散剤, Journal of the Society of Inorganics, 12, pp.448-454, 2005
- 3) 田中義夫: 有機混和剤によるセメントおよびコンクリートの機能性向上の現状, Inorganic Materials, Vol.5, No.277, pp.535-541, 1998
- 4) 杉山知巳, 松尾茂美, 太田晃: ポリカルボン酸系分散剤の最近の研究動向について, エヌエムビー研究所報, No.13, pp.1-10, 2000
- 5) R.J. Flatt, J.Zimmermann, Cc.Hampel, C.Kurz, I.Schober, L.Frunz, C. Plassard, and E. Lesniewska: The role of adsorption energy in the sulfate-polycarboxylate competition, ACI International Conference, Vol.262, pp.153-164, 2009
- 6) 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, Vol.336, No.2, pp.624-633, 2009
- 7) 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.
- 8) 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, Vol.31, No.3, pp375-383, 2001
- 9) H.H Bache: Densified cement-based ultrafine particle-based material, Proceedings of the 2th International Conference on Superplasticizer in Concrete, Ottawa, pp. 185-213, 1981
- 10) 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, pp359-378, 1997
- 11) 加藤弘義, 吉岡一弘, 中村明則, 宮川豊章: ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の吸着特性および立体障害効果に与える硫酸イオンの影響, 「材料」(J. Soc. Mat. Sci., Japan), Vol.49, No.9, pp.1036-1041, 2000
- 12) 加藤弘義, 吉岡一弘, 中村明則: 高性能 AE 減水剤によるセメント粒子の分散効果に及ぼす温度の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.21, No.2, pp.163-168, 1999
- 13) 太田晃, 魚本健人: 高性能 AE 減水剤の化学構造とモルタルの流動性に及ぼす作用効果の基礎的研究その(1), 生産研究, Vol.49, No.12, pp.637-640, 1997
- 14) 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
- 15) 瀧川瑞季, 土井駿, 喜多理王, 伊達重之: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.40, No.1, pp.225-300, 2018
- 16) 室賀陽一郎, 伊達重之, 大須賀哲夫: モルタルの粘性評価試験装置の開発, 土木学会年次学術講演会講演概要集 第5部, Vol.55, pp. 814-815, 2000
- 17) 藤倉裕介, 齊藤拓弥, 橋本紳一郎, 伊達重之: モルタルの静置, 振動下のレオロジー特性が充填性能に与える影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.1093-1098, 2015
- 18) 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求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, 2006