

論文 水溶性セルロースエーテルとポリエチレングリコール誘導体を併用した高流動コンクリートの耐凍害性に関する研究

齋東 弘直*1・桜井 邦昭*2・伊佐治 優*3・小西 秀和*4

要旨: 高流動コンクリートに疎水基の多い水溶性セルロースエーテルを用いると、コンクリートの流動性を低下することなく材料分離抵抗性を付与できるが、粗大な気泡の巻き込みが多くなり、耐凍害性が低下する場合がある。そこで、セルロースエーテルに消泡効果が期待できるポリエチレングリコール誘導体を併用することによる耐凍害性の改善効果を検討した。その結果、特定のポリエチレングリコール誘導体は、粗大な気泡を選択的に消泡することができ、セルロースエーテルと併用して用いることで、流動性と材料分離抵抗性を保持したまま耐凍害性を改善できることを示した。

キーワード: 水溶性セルロースエーテル, ポリエチレングリコール誘導体, 耐凍害性, 高流動コンクリート

1. はじめに

建設業界では労働力の不足が常態化しており、今後より深刻になると予想されている。そのため、コンクリート工事の生産性向上や品質確保を目的に流動性の高いコンクリートの適用検討が盛んに行われている。高流動コンクリートは、スランブフローが50~70cm程度の高い流動性を有し、バイブレータによる締固め作業を行うことなく鉄筋隙間を通過して型枠の隅々まで均質に充填できるため、施工性を格段に向上できるとともに、充填不良等の発生を防止できる。

高流動コンクリートの高い流動性に見合った材料分離抵抗性を確保する方法には、水溶性セルロースエーテルなどの増粘剤を用いる方法¹⁾、各種の粉体材料を増量する方法および両者を併用する方法がある。増粘剤を用いる方法は、その使用量が少量であり、粉体材料を追加しないことから貯蔵サイロや計量等の設備が不要で、生コン工場で容易に製造できる特徴を有する。また、セメント量の増加を少なくできるため、温度ひび割れの抑制にも効果的である。

水溶性セルロースエーテルは、一般に、図-1に示す化学構造で表される。水溶性セルロースエーテルの中には、図-1中の置換基R₁が、疎水基で多く置換された水溶性セルロースエーテル(以下、CE-O)がある。CE-Oは、その特徴的な化学構造のため、コンクリート中でのセメントの凝集を抑制でき、流動性を低下させずに増粘することで材料分離抵抗性を付与できる²⁾。一方で、疎水基が多いことにより界面活性の作用が助長され、空気を連行する性質がある。このため、コンクリート中の空気量の調整に消泡剤を併用する必要がある。このとき、汎用的に使用されるポリエーテル系消泡剤を使用すると、

コンクリート中の微細な気泡を消泡してしまい、耐凍害性が低下する場合があった。

そこで、本報では、CE-Oを主成分とした増粘剤(以下、VMA)とある特定のポリエチレングリコール誘導体(以下、PEG誘導体)を併用することで、高い流動性と材料分離抵抗性を保持したまま、耐凍害性を改善する手法を検討した結果について報告する。

2. PEG誘導体の概要

本報で使用したPEG誘導体の化学構造を、図-2に示す。炭化水素基とポリエチレングリコール鎖で代表される化学構造を有する化合物であり、化粧品等の乳化剤や分散剤として広く使用されている。

PEG誘導体は、コンクリート分野で使用されるポリエーテル系消泡剤³⁾や流動性や分散性改善に使用されるポリエチレンオキサイド⁴⁾と類似の化学構造である。

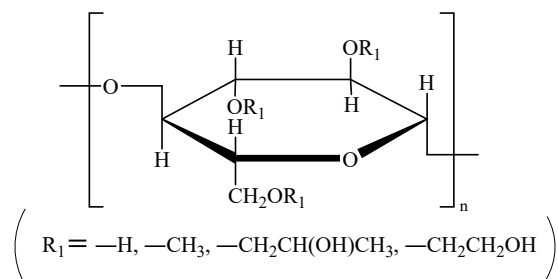


図-1 水溶性セルロースエーテルの化学構造

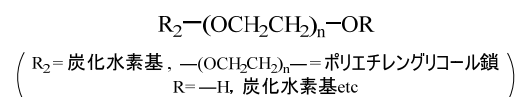


図-2 PEG誘導体の化学構造

*1 信越化学工業(株)合成技術研究所 研究部開発室 修士(理学)(正会員)

*2 (株)大林組 技術本部技術研究所 生産技術研究部 主任研究員 博士(工学)(正会員)

*3 (株)大林組 技術本部技術研究所 生産技術研究部 研究員 修士(工学)(正会員)

*4 信越化学工業(株)合成技術研究所 研究部開発室 研究員 修士(工学)(正会員)

そのため、PEG 誘導体の物性を最適化することで、コンクリートの消泡性や流動性の改善ができると考え、本報で検討することにした。

3. 実験概要

3.1 使用材料

実験に用いた PEG 誘導体の種類を表-1に、その他の使用材料を表-2に示す。IOB (Inorganic Organic Balance) とは、有機概念図に基づいて求められる有機性値に対する無機性値の比であり、「IOB=無機性値/有機性値」で計算される。IOB は、界面活性剤の性質を表現する方法として一般に用いられる物性値である。空気の連行、消泡と関係する傾向にあるため本研究でも指標として選択した。なお、ある化合物の有機性値、無機性値は、化合物の基(部位)ごとにあらかじめ決められた値を、それぞれ分子全体について合計することによって求められる⁹⁾。本研究では、IOB を 0.9~1.6、図-2 に示す R₂ の炭化水素基の炭素数(以下、炭素数)を 12~24、重量平均分子量(以下、分子量)を 800~27,000 にランダムに変更した 6 種類の PEG 誘導体(PEG-1~6)を使用した。各因子は予備実験の過程で、IOB は 1.5 前後を境にそれ以下で空気を消泡し、炭素数は、多いとより流動性が上昇し、分子量は、小さいとよりブリーディングを低減する傾向が見られたため、その数値周辺を満たすように設定した。

3.2 検討ステップ

本研究は次の 2 つの検討ステップで行った。ステップ 1 では、表-1 に示す PEG 誘導体を用いたモルタルのフレッシュ性状を調べるとともに、一部の PEG 誘導体を用いたフレッシュモルタル中の気泡分布を測定して耐凍害性を調べた。ステップ 2 では、ステップ 1 で良好な結果が得られた PEG 誘導体を用いて高流動コンクリートを製造し、フレッシュ性状に関する試験および圧縮強度試験を行うとともに、気泡間隔係数の測定と凍結融解試験を行った。

3.3 ステップ 1 (モルタル実験)

モルタルの配合を表-3、混和剤の添加量を表-4 に示す。モルタルの配合は、後述するコンクリートの配合(表-5)から粗骨材を除いて、体積比率は変えずに細骨材、セメント、水、空気の合計が 1000 L となるように計算した配合とした。VMA および PEG 誘導体の添加量は、予備実験の結果に基づき、それぞれ 88g/m³(単位水量に対して 0.034%)、59g/m³(同 0.023%)とした。

混和剤の添加量は、フレッシュ性状の検討では、PEG 誘導体の混入によるフレッシュ性状の変化を検討する観点から、すべてのケースで一定とした。一方、耐凍害性の検討では、同等の流動性、空気量での気泡間隔係数を比較する観点から SP 添加量はモルタルフローが 240±

10 mm、DF および AE の添加量は空気量が 6.0±0.3 % になるように調整した。練混ぜは、JIS R 5201 に準じて行い、練混ぜ量は 2.7L/バッチとした。なお PEG 誘導体はあらかじめ練混ぜ水に溶解して使用し、VMA は粉体のため、セメントの投入に合わせてミキサ内へ投入した。

表-1 実験に用いた PEG 誘導体の種類

PEG誘導体種類	常温での形態	水への溶解・分散 [※]	IOB (-)	炭素数 (個)	分子量 (g/mol)
PEG-1	固体	△	0.9	24	800
PEG-2	液体	○	1.0	17	800
PEG-3	固体	○	1.4	18	18000
PEG-4	固体	○	1.5	18	1600
PEG-5	固体	○	1.5	18	27000
PEG-6	固体	○	1.6	12	1500

※△の場合、PEG誘導体が水中で一樣に溶解および分散しづらい傾向にある。

表-2 使用材料

種類	記号	銘柄、物理的性質など
セメント	C	普通ポルトランドセメント、密度3.16 g/cm ³
細骨材	S	陸砂、表乾密度2.59 g/cm ³ 、吸水率2.14%、粗粒率2.50
粗骨材	G	碎石2005、表乾密度2.72 g/cm ³ 、吸水率0.63%、実積率59.9%
混和剤	SP	高性能AE減水剤(汎用品、ポリカルボン酸系)
	DF	消泡剤(汎用品、ポリエーテル系)
	AE	空気連行剤(汎用品)
	VMA	CE-Oを主成分とした粉末状増粘剤
	PEG	PEG誘導体(表-1中に示す物性値を変更した6種類)
水	W	上水道水、密度1.00 g/cm ³

表-3 モルタルの配合

モルタル配合							
W/C (%)	空気量 (%)	S/C	Vp	Vs	単位量 (kg/m ³)		
			(L/m ³)		W	C	S
55.0	6.6	2.93	471	529	257	468	1369

※Vp: 空気量を含めたセメントペーストの容積、Vs: 細骨材の容積

表-4 混和剤の添加量(モルタル)

検討要因	水準	混和剤				
		SP	DF	AE	VMA	PEG
		(C%)	(A) [※]	(g/m ³)		
フレッシュ性状	VMAのみ添加	0.90	0.5	11	88	0
	VMA+PEG-1~6	0.90	0.5	11	88	59
耐凍害性	VMAのみ添加	1.07	0.5	15	88	0
	+PEG-2	0.82	0.5	10	88	59
	+PEG-4	0.78	0.5	4	88	59
	+PEG-5	0.89	0.5	2	88	59

※1(A)=C×0.001%

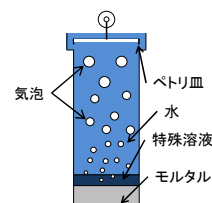


図-3 AVAによる気泡間隔係数の測定

練混ぜや各種試験は、室温 20℃・相対湿度 60%で管理された室内で行った。フレッシュ性状の試験として、空気量(JIS A 1128)、モルタルフロー(JIS R 5201)およびブリーディング率(JSCE F-522, 3 時間後)を測定した。

耐凍害性を評価するため、図-3 に示すエアードアナライザー(以下、AVA)を用いて、フレッシュモルタル中の気泡を測定した。AVA による気泡の測定原理は次のようである。円筒容器を水で満たした後、その下部に密度の高い特殊溶液を入れ、容器底面付近からモルタルを注入するとともに、マグネティックスターラーでモルタル層を攪拌する。この攪拌によりモルタル中の気泡は上方に移動するが、気泡径の大小により、特殊溶液の通過のしやすさが異なることから、この特性を利用してモルタル中の気泡の量を径ごとに測定するものである⁶⁾。

3.4 ステップ2(コンクリート実験)

コンクリートの配合を表-5 に、混和剤の添加量を表-6 に示す。VMA を用いた高流動コンクリートの検討事例⁷⁾を参考に、水セメント比 55%の低セメント量の高流動コンクリートの配合とした。スランブフローの目標値は $60 \pm 2.5\text{cm}$ 、空気量の目標値は、 $4.5 \pm 0.5\%$ とした。VMA および PEG 誘導体の添加量は、モルタル実験と同様となるように、それぞれ 60 g/m^3 (単位水量に対して 0.034%)、 40 g/m^3 (同 0.023%)とした。SP の添加量は、VMA のみを添加した高流動コンクリートが目標スランブフローとなる $C \times 1.2\%$ で一定とした。DF および AE の添加量は、空気量が $4.5 \pm 0.5\%$ となるように調整した。

コンクリートの練混ぜには、強制二軸練りミキサ(容量 60L)を用い、1バッチの練混ぜ量は 40L とした。練混ぜ方法は、セメントおよび骨材を投入して 10 秒間練り混ぜた後、あらかじめ混和剤を溶解した練混ぜ水を投入して、90 秒間練り混ぜた。5 分間静置した後、十分に練り返して各種の品質試験を行った。なお VMA と PEG-4 は粉体のため、予めセメントに混合して用いた。PEG-2 は、液体のため、予め練混ぜ水に溶解して使用した。試験は、室温 20℃・相対湿度 60%で管理された室内で行った。コンクリートの試験項目を表-7 に示す。フレッシュコンクリートの品質試験として、スランブフロー、空気量、ブリーディングおよび充填高さ(障害条件：ランク 2)を測定した。硬化コンクリートでは、凍結融解試験、気泡間隔係数の測定および圧縮強度試験を行った。

4. モルタル実験の結果及び考察

4.1 フレッシュ性状の検討

フレッシュ性状の測定結果を PEG 誘導体の IOB、炭素数および分子量との関係で整理して図-4 に示す。

(1) 空気量

空気量は、IOB が大きいほど多くなる傾向が認められた。VMA のみを用いたモルタルの空気量との大小関係から、IOB が 1.5 付近を境にそれ以上は空気を連行し(界面活性剤として機能する)、それ以下は空気を消泡する(消泡剤として機能する)傾向が見られた。この現象は文献³⁾等で示されるポリエーテル系の消泡剤によく見られる現象であり、一般的なエーテル型消泡剤の知見とも一致する⁷⁾。また、空気量は、PEG 誘導体の炭素数が多くなると少なくなり、分子量が増えると多くなる傾向が認められた。これは、PEG 誘導体の化学構造において炭素数が増えると IOB が小さくなること、本研究では分子量をポリエチレングリコール鎖の長短で制御している場合が多く、分子量が増えると IOB が大きくなる傾向にあることによるものであり、IOB との相関によるものと推測される。ただし同じような IOB 値の場合でも空気量に差が生じている場合もあり、IOB 以外の物性の影響も考えられ、今後、詳細なメカニズムの検討が必要である。

(2) 流動性

いずれの PEG 誘導体と用いた場合とも、VMA のみを添加したモルタルよりモルタルフローが大きくなった。これは、文献⁴⁾に示されるように、PEG 誘導体の化学構造が流動性や分散性改善に使用されるポリエチレンオキサイドと類似しているため、ポリエチレンオキサイドと

表-5 コンクリートの配合

コンクリート配合									
W/C	空気量 (%)	s/a	Vp	Vs	Vg	単位量 (kg/m ³)			
			(L/m ³)			W	C	S	G
55.0	4.5	52.9	321	359	320	175	318	931	870

*Vp: 空気量を含めたセメントペーストの容積, Vs: 細骨材の容積, Vg: 粗骨材の容積

表-6 混和剤の添加量(コンクリート)

水準	混和剤					
	SP	DF	AE	VMA	PEG	
	(C×%)	(A)		(g/m ³)		
VMAのみ添加	1.20	0.5	3	60	0	
VMA	+PEG-2	1.20	0.5	6	60	40
	+PEG-4	1.20	0.5	2	60	40

表-7 試験項目(コンクリート)

試験項目	標準基準など	目標とした品質
フレッシュ性状	温度	デジタル式温度計 20±2℃
	スランブフロー	JIS A 1150 VMA添加のみと同等以上
	空気量試験	JIS A 1128 4.5 ± 0.5%
	ブリーディング率	JIS A 1123 VMA添加のみと同等以下
硬化性状	充填高さ	JSCE-F 511, 障害条件: R2 充填高さ 30cm以上
	凍結融解試験	JIS A 1148 (A 法) 300サイクルで 相対動弾性係数が60%以上
	空気量	ASTM C 457 フレッシュ性状からの成り行き
	気泡間隔係数	ASTM C 457 VMA+PEG添加で250µm以下
圧縮強度試験	JIS A 1108 PEG誘導体添加なしと同等以上であること	

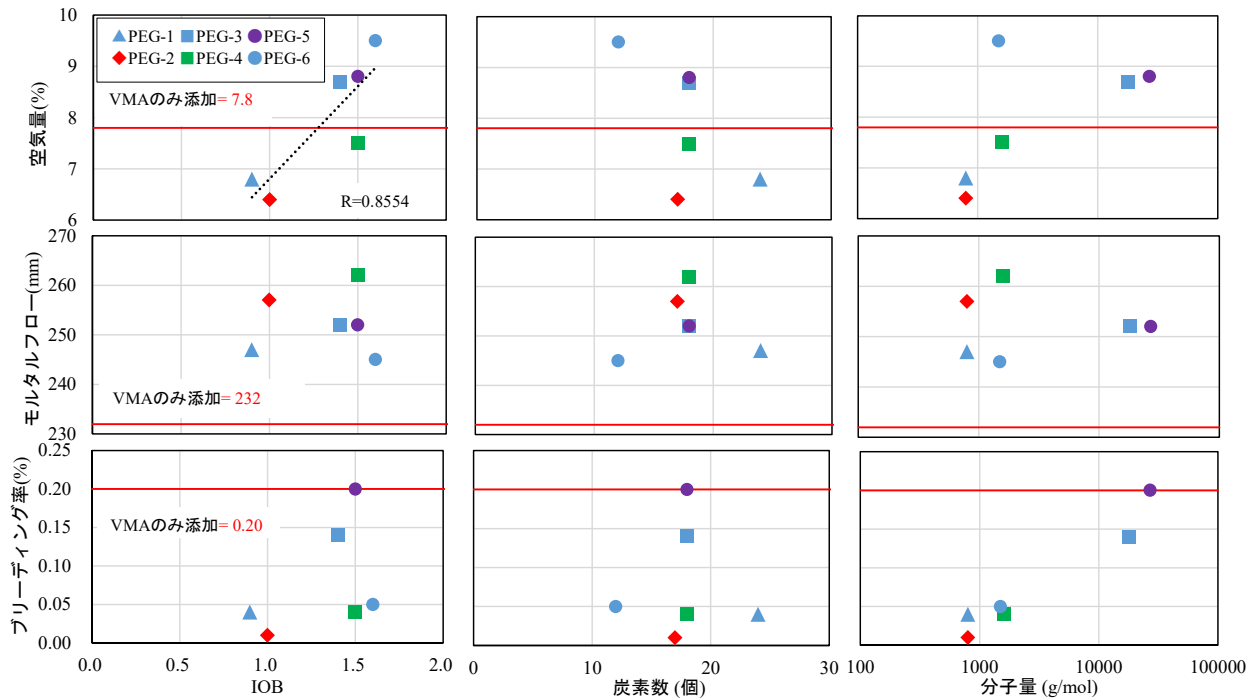


図-4 モルタルのフレッシュ性状の試験結果

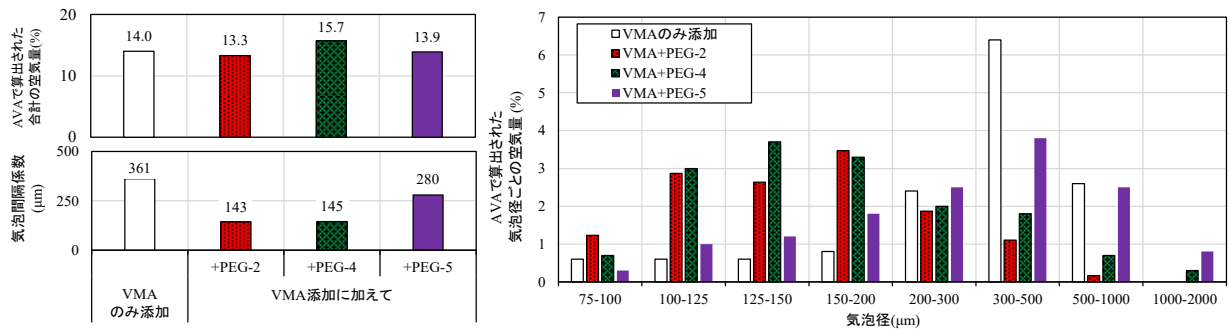


図-5 AVA の試験結果

同様の作用により流動性の改善に寄与したものと推測される。モルタルフローと IOB、炭素数、分子量との明確な相関は認められないが、炭素数が 17~18 付近でモルタルフローが最も大きくなる傾向が認められた。

(3) ブリーディング

流動性と同様に、いずれの PEG 誘導体を用いた場合とも、VMA のみを用いた場合に比べ、ブリーディング率は少なくなった。PEG 誘導体の添加により凝集していたセメント粒子が分散され、表面積が増加することで、セメント粒子の表面に水をより多く拘束できているものと推測される⁸⁾。

特に、分子量が小さいほどブリーディング率が少なくなる傾向が認められ、本研究の範囲では、分子量が 1000 付近で良好な結果となった。

4.2 耐凍害性の検討

空気を消泡すると推定された PEG-2, 4 および空気を連行すると推定された PEG-5 を選定して AVA によりフレッシュモルタル中の気泡を測定した結果を図-5 に示す。なお、PEG-1 は、水への溶解性および分散性が不良で取扱いが困難なため、PEG-3, 6 は、PEG-5 同様に空気を連行すると推定されたため、本測定を実施しなかった。エアメーターにより測定したモルタルの空気量は、AE の添加量を調整することでいずれも 5.7~6.0% の範囲内に納まった。なお、AVA で算出された合計の空気量はセメントペースト中の空気量であり、エアメーターにより測定したモルタルの空気量とは、絶対値が異なる。

VMA のみ添加または PEG-5 を併用したモルタルは、PEG-2 または 4 を併用したモルタルに比べて、200 μm 以下の気泡が少なくなっている。反対に PEG-2 または 4 を併用したモルタルは、300 μm 以上の気泡が VMA の

み添加と比べて少なくなっている。その結果、VMAのみ添加またはPEG-5を併用したモルタルは、粗大な気泡径の空気量が多く、PEG-2または4を併用したモルタルは、微細な気泡径の空気量が多くなっている。気泡径ごとの空気量の違いに伴い、気泡間隔係数は、VMAのみ添加が361 μm 、PEG-5を併用した場合が280 μm に対し、PEG-2または4を併用した場合は150 μm 以下と小さくなっていた。気泡間隔係数は、気泡の平均間隔を示しており、250 μm 程度以下であれば、コンクリートは凍害の発生から免れるといわれている⁹⁾。

前述の結果から推定すると、フレッシュ性状の試験で空気を消泡する傾向だったPEG-2または4は選択的に粗大な気泡を消泡しているのに対し、空気を連行する傾向だったPEG-5は、選択的に粗大な気泡を消泡する効果が出にくいと考察できる。PEG-2または4が選択的に粗大な気泡を消泡できる詳細なメカニズムについては、今後検討を進めていく必要がある。以上より、流動性を改善し、ブリーディングを抑制しつつ、微細な気泡を含有できるPEG誘導体として、PEG-2および4を選定した。

5. コンクリート実験の結果及び考察

5.1 フレッシュコンクリートの品質

モルタル実験の結果から、PEG-2および4を用いることで、耐凍害性が改善できるとともに、流動性の向上やブリーディングの低減も期待できると考えられた。そこで、これらのPEG誘導体を用いた高流動コンクリートを製造し、その効果を検証した。フレッシュコンクリートの品質試験結果を図-6、スランプフロー試験時の外観を写真-1に示す。PEG-2または4を併用したコンクリートのスランプフローは、VMAのみを用いた場合に比べて5cm程度増大した。また、VMAのみ添加、PEG誘導体を併用した場合共に分離の無い良好な性状であった。ブリーディング率は、いずれのPEG誘導体を用いた場合ともVMAのみに比べて小さくなっていた。充填高さは、いずれのケースとも30cm以上を確保できており、VMAのみ添加と同等の結果であった。なおコンクリート温度は、 $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、空気量は、4.5~5.0%の範囲であった。

5.2 硬化コンクリートの品質

空気量、気泡間隔係数、気泡径ごとの空気量の測定結果を図-7に示す。モルタルでの測定結果と同様に、VMAのみを添加した場合には、1000 μm を超える粗大な気泡が多く存在し、それ以下の径の気泡はほぼ同等に含まれているのに対し、PEG誘導体を併用した場合には、粗大な気泡が減少し、400~600 μm 以下の気泡が増加していた。それに伴いPEG誘導体を併用した場合の気泡間隔係数は、VMAのみを添加した場合よりも小さくなったが、モルタルの検討に比べると大きな差は認められなかった。なおVMAのみ添加に比べて、PEG誘導体併用の場合、硬化後の空気量はフレッシュ時よりも減少する傾向にあり、硬化するまでの過程でPEG誘導体が経時的に空気を消泡した結果と推定している。

凍結融解試験結果を図-8に示す。VMAのみを添加した場合は、約90サイクルで相対動弾性係数が60%以下に低下した。一方、PEG-2または4を併用した場合は、300サイクル経過後も80%以上を保持できており、PEG誘導体併用により、耐凍害性を改善できることを確認した。気泡間隔係数の差が大きくなかったコンクリートの凍結融解試験結果を踏まえると、耐凍害性は気泡間隔係数の大小のみで評価するよりも、気泡径ごとの空気量の違いも加味する方がより適切な評価が行えると考えられる。なお、PEG誘導体を併用した場合の圧縮強度は、VMAのみを添加した場合と同様であった(図-9)。

また、モルタルでは300 μm 付近、コンクリートでは、1000 μm 付近を境にPEG誘導体の有無で粗大気泡の量に差が生じており、モルタルとコンクリートで差が生じる気泡径が異なっている。この理由としては、粗骨材の有無や気泡の測定方法の違いによるものを推定しているが、今後検証を進めていく必要がある。

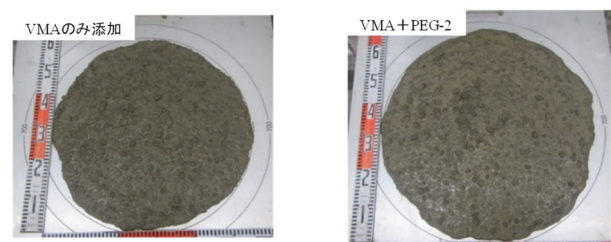


写真-1 スランプフローの外観

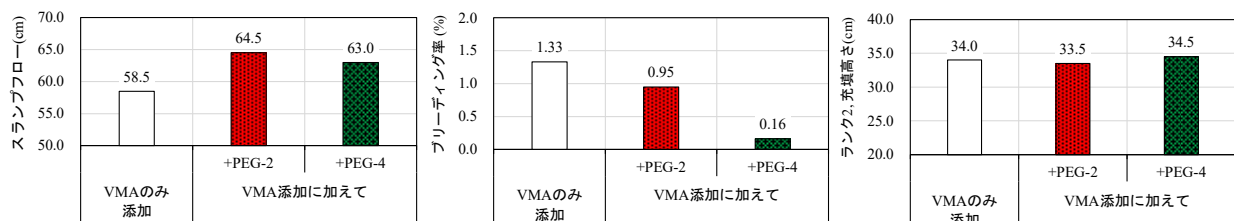


図-6 高流動コンクリートのフレッシュ性状の試験結果

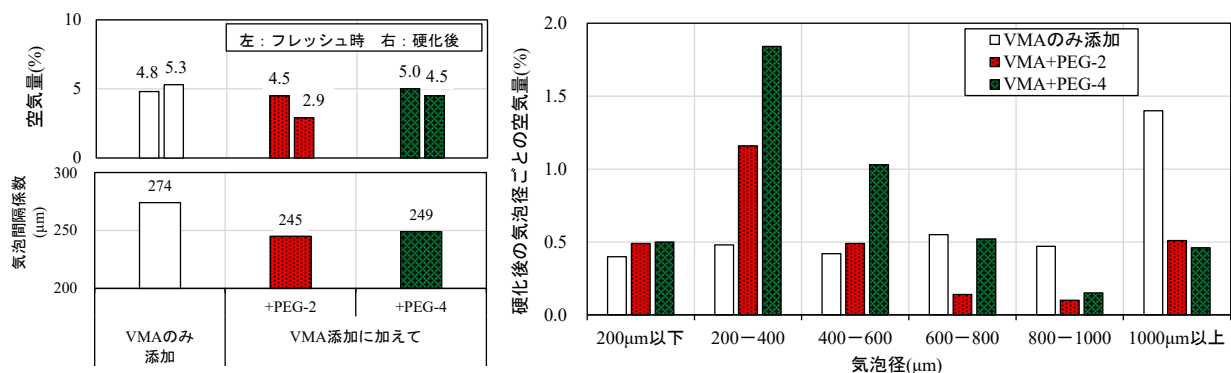


図-7 高流動コンクリートの空気量，気泡間隔係数，気泡径ごとの空気量の測定結果

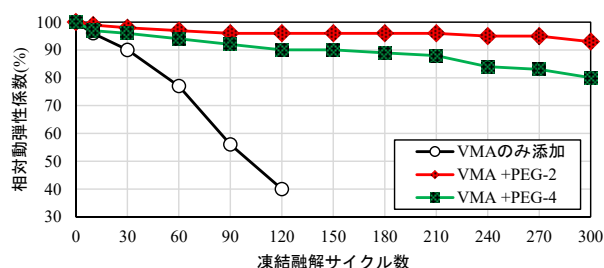


図-8 凍結融解試験結果

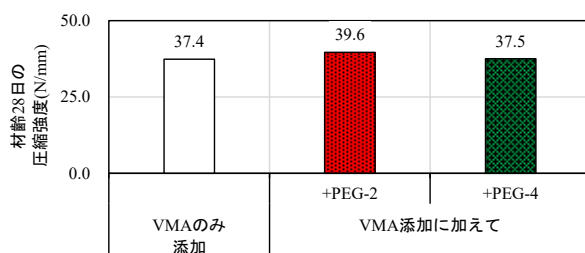


図-9 圧縮強度試験結果

6. まとめ

水溶性セルロースエーテルを用いた高流動コンクリートの耐凍害性の改善を目的として、PEG 誘導体の併用について検討した。得られた知見を以下に示す。

- (1) PEG 誘導体は、IOBが大きくなると空気を連行し、小さくなると空気を消泡する傾向にあった。
- (2) 添加に伴いペーストあるいはコンクリート中の空気を消泡する傾向を有する PEG 誘導体は、粗大な径の気泡を選択的に消泡できた。
- (3) IOBに加えて、炭素数および分子量を適切に設定した PEG 誘導体を、水溶性セルロースエーテルと併用して用いることで、流動性を高め、ブリーディングを抑制しつつ、耐凍害性に優れた高流動コンクリートが得られた。

参考文献

- 1) 桜井邦昭，泉水大輔，山川勉，石田知子：新規の特殊増粘剤を用いた低セメント量の高流動コンクリートの開発と実構造物への適用，コンクリート工学年次論文集，Vol.40，No.1，pp.1161-1166，2018
- 2) 小西秀和，山川勉：低分子量セルロースエーテルの普通コンクリートへの適用に関する基礎的研究，日本建築学会大会学術講演梗概集，pp.255-256，2016.8
- 3) 大西悠，大内雅博：フレッシュコンクリートに連

行した空気泡による自己充填性のためのベアリング効果の解明，コンクリート工学年次論文集，Vol.42，No.1，pp.1043-1048，2020

- 4) アルコックスの用途(明成化学工業株式会社)：<http://www.meisei-chem.co.jp/products/alkox/use.html> (閲覧日：2023年1月5日)
- 5) 有機概念図による乳化処方設計とは？(日本エマルジョン株式会社)：<https://www.nihon-emulsion.co.jp/tech/organic.html> (閲覧日：2023年1月5日)
- 6) 山川勉，吉岡拓也，小西秀和，坂本遼，小山明男：セルロースエーテル添加コンクリートの耐凍害性の改善 その1 Air Void Analyzerによる検討，日本建築学会大会学術講演梗概集，pp.527-528，2017.7
- 7) 消泡剤(株式会社日新化学研究所)：<http://www.nissin-kk.co.jp/product/syuhou.html> (閲覧日：2023年1月5日)
- 8) 桜井邦昭，丸山久一，近松竜一：高性能 AE 減水剤による分散効果と流動性を考慮したブリーディング水量の予測モデル，土木学会論文集 E2(材料・コンクリート構造)，Vol.70，No.2，pp.166-179，2014
- 9) 長谷川寿夫，藤原忠司：コンクリート構造物の耐久性シリーズ 凍害，技報堂出版，pp.65-66，1988.2