

東海大学大学院 令和4年度博士論文

モルタルの物性変化におよぼす  
化学混和剤への熱刺激効果に関する研究

指導教員 伊達 重之 教授

東海大学大学院総合理工学研究科

総合理工学専攻

瀧川 瑞季

## 目次

1章 序論 .....	P. 1
1.1 はじめに .....	P. 1
1.2 本研究の目的と構成 .....	P. 3
2章 既往の研究 .....	P. 5
2.1 はじめに .....	P. 5
2.2 モルタル/コンクリートの流動性を向上させるメカニズム .....	P. 7
2.2.1 静電反発による分散方法 .....	P. 7
2.2.2 立体障害効果 .....	P. 8
2.3 化学混和剤の原料ポリマーと化学構造 .....	P. 9
2.4 環境温度の変化による流動性・充填性への影響 .....	P. 12
3章 化学混和剤の物性変化におよぼす熱刺激効果の基礎的研究 .....	P. 18
3.1 実験概要 .....	P. 18
3.2 熱刺激とは .....	P. 19
3.3 使用材料 .....	P. 20
3.4 実験条件 .....	P. 22
3.5 評価項目 .....	P. 24
3.5.1 モルタルフロー .....	P. 24
3.5.2 ポリマーの見かけ上のサイズ変化 .....	P. 25
3.5.3 ポリマーの分子量分布の変化 .....	P. 27
3.6 結果および考察 .....	P. 28
3.6.1 加熱条件とフロー値の変化量の関係 .....	P. 28
3.6.2 ポリマーの分子サイズならびに分子量の変化 .....	P. 31
3.6.3 熱刺激効果におよぼす原料ポリマー構造の影響 .....	P. 36
3.7 まとめ .....	P. 37
4章 実際の施工を想定した際の化学混和剤への熱刺激効果 .....	P. 40
4.1 実験概要 .....	P. 40

4.2	使用材料	P. 42
4.3	実験条件	P. 43
4.4	評価項目	P. 45
4.4.1	モルタルフロー	P. 45
4.4.2	モルタルのこわばり	P. 45
4.4.3	モルタルの塑性粘度	P. 47
4.4.4	加振環境下におけるモルタルの充填性の変化	P. 49
4.4.5	凝結特性ならびに硬化特性の確認	P. 51
4.5	結果および考察	P. 52
4.5.1	モルタルの流動性と経時変化の関係	P. 52
4.5.2	静置環境下でのモルタルの塑性粘度やこわばりにおよぼす熱刺激効果	P. 54
4.5.3	加振環境下でのモルタルの塑性粘度や充填性におよぼす熱刺激効果	P. 57
4.5.3.1	熱刺激効果によるモルタルの流動性の変化量および塑性粘度の変化	P. 57
4.5.3.2	RMC タイプにおける加振環境化でのフロー値の変化と塑性粘度の関係	P. 57
4.5.3.3	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	P. 58
4.5.4	凝結特性ならびに硬化特性の確認	P. 62
4.6	まとめ	P. 65
5章	化学混和剤への熱刺激技術の適用性	P. 70
5.1	実験概要	P. 70
5.2	熱刺激効果の持続性	P. 72
5.2.1	使用材料	P. 72
5.2.2	実験条件	P. 72
5.2.3	練混ぜ方法	P. 72
5.2.4	評価項目	P. 73

5.2.5	結果および考察	P. 73
5.3	長期保管を模擬した場合の化学混和剤の性能変化	P. 76
5.3.1	使用材料	P. 76
5.3.2	実験条件	P. 76
5.3.3	練混ぜ方法	P. 77
5.3.4	評価項目	P. 77
5.3.5	結果および考察	P. 77
5.4	練混ぜ瞬発性におよぼす熱刺激効果の影響	P. 80
5.4.1	使用材料	P. 80
5.4.2	実験条件	P. 80
5.4.3	練混ぜ方法	P. 82
5.4.4	評価項目	P. 83
5.4.5	結果および考察	P. 83
5.5	まとめ	P. 86
6章	結論	P. 89

## 記号

- Ad : 数種類ある化学混和剤の総称として使用
- Ad/C : 単位セメント量に対する化学混和剤の添加率 (%)
- C : セメント種類の総称もしくは単位セメント量 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
- FM : 骨材の粗粒率(-)
- S : 単位細骨材量 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
- S/C : 砂セメント比 (-)
- W : 単位水量 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
- W/C : 水セメント比 (単位水量と単位セメント量の比率の百分率)
- v : せん断ひずみ速度 ( $\text{mm}/\text{s}$ )
- $\eta'$  : 見かけの塑性粘度 ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )
- $\tau$  : せん断応力(Pa)
- $\tau_f$  : 降伏値 (Pa)
- $\tau_v$  : 最大せん断応力 (Pa)

## 1 章 序論

### 1.1 はじめに

近年、コンクリート構造物には高耐久化、高層化ならびに熟練作業員の減少を補うための建設作業の合理化が求められている。これらの要求に対応するため、コンクリートの高流動化など、高性能コンクリートに対する社会的ニーズが高まっている。これらの高性能コンクリートは、一般的に低水セメント比の配合となるため、流動性や充填性の向上のためにも高性能な化学混和剤を用いることが求められている<sup>1)</sup>。この化学混和剤の中でも高性能減水剤、高性能 AE 減水剤は単位水量を減らせるだけでなく、スランプを保持したまま充填性を向上することができるなど、時代と共に新たな機能を有する製品が開発されている<sup>2,3)</sup>。特に、ポリカルボン酸系化学混和剤は所要の流動性を確保・保持するために、分散性の異なる数種類のポリマーが配合されている製品も多数上市されている。実際にポリカルボン酸系化学混和剤は、優れた分散性や流動保持性を有しており<sup>4,5,6)</sup>、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<sup>7,8,9)</sup>。

これらの化学混和剤は年間、約 25 万 t 使用される一方、保管環境・期間に応じて物性が変化し、それによって工事の不具合などが発生することが経験的に知られている。特に外部環境の温度変化の影響を受けやすく、それに応じ、コンクリートの流動性にも変化があることが知られている<sup>10)</sup>。これは、生コンクリートの製造に用いられる化学混和剤を貯蔵しているタンクの温度変化によって内部の化学混和剤の温度も変化したと考えられる。実際に生コンクリート製造プラント、プレキャスト製品工場でコンクリートを製造する場合、化学混和剤は専用タンクで保管され、必要な分だけ練混ぜを行うバッチャープラントへ送られるシステムとなっている。この化学混和剤の専用タンクが屋外に設置されているケースも多々あるため、タンク内の温度・湿度が厳格に管理されることはほとんどない。そのため、炎天下の場合はタンク内の温度の上昇に伴い、化学混和剤の温度も上昇することが想定される。また、日照および昼夜の寒暖差によるタンク内の温度のばらつきや化学混和剤全体の温度の変化が生じることも想定される。よって練混ぜ時に計量される化学混和剤のこれまでに受けた温度履歴に応じて、同一材料かつ同一配合であっても作業性が異なる可能性は十分に考えられる。

本研究では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、流動性に変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、充填性の向上も現れると考えた。

## 1.2 本研究の目的と構成

本研究では、化学混和剤に含まれる原料ポリマーに加熱処理によって与える刺激を「熱刺激」と定義し、それによる流動性や充填性におよぼす効果を「熱刺激効果」として、化学混和剤の物性変化のメカニズムの解明を行うことを目的とした。また、実際の施工を想定した際、化学混和剤への熱刺激効果がモルタルの流動性や充填性におよぼす影響を確認した。あわせて、実際の施工に熱刺激技術が適用可能かの検討を行うものである。

本論文は6章から構成されており、各章の概要は以下の通りである。

**第1章**では本研究の背景・目的を記載し、本論文の構成を示した。

**第2章**ではコンクリート製造における化学混和剤の役割・機能・種類について解説するとともに、セメントの分散メカニズムを含めた、化学混和剤の活用に関する既往の研究の取りまとめを行った。

**第3章**では化学混和剤に対する熱刺激という新しい技術の概要について説明を行った。また化学混和剤への熱刺激効果によるモルタル/コンクリートの流動性への影響について、熱刺激を施さない従来技術との比較・評価を行うとともに、化学混和剤中の原料ポリマーの構造解析を通して分散機構・メカニズムの解明を行った。

**第4章**では**第3章**の結果を踏まえ、実際の工事現場・工場で本技術を適用することを鑑み、静置環境下ならびに加振環境下での施工・製造時における流動性、充填性への影響の確認を行った。あわせて、セメントの凝結特性、硬化特性の確認を行うことで本技術のネガティブインパクトの有無について検討を行った。

**第5章**では**第4章**までの結果を踏まえ、化学混和剤の熱刺激技術が実際の施工現場に適応可能かに関する検討を行った。

**第6章**では本研究で得られた知見をまとめ、今後の課題についても記載を行った。



[参考文献]

- 1) 名和豊春, 一坊寺英夫: 高性能 AE 減水剤添加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集, Vol.20, No.2, pp79-84, 1998
- 2) Adriano Papo, Luciano Piani: Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes, Cement and Concrete Research, Vol. 34, Issue 11, pp.2097-2101, 2004
- 3) 土木学会: 2012 年制定コンクリート標準示方書【施工編】, 2012
- 4) 守屋慶隆, 太田晃: 高性能減水剤の最近の動向, 材料, Vol.43, No.491, pp.919-929, 1994
- 5) 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 Inorganic Materials, Vol.12, Issue 319, pp.448-454, 2005
- 6) 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, 無機マテリアル, Vol.5, Issue 277, pp.535-541, 1998
- 7) 杉山知己, 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
- 8) 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集, Vol.20, No.2, pp.73-78, 1998
- 9) 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集, Vol.21, No.2, pp.331-336, 1999
- 10) 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

## 2 章 既往の研究

本章では化学混和剤の役割・機能・種類について解説するとともに、化学混和剤の原料として使用されるポリマーの構造と分散機構について、既往の研究による主な知見をとりまとめた。

### 2.1 はじめに

第 1 章でも記載したよう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作業性や品質の確保のうえで欠かせない材料である。一般的にコンクリート材料であるセメント、水および骨材以外に何らかの目的でコンクリートに混ぜ込む(混和する)材料のことを混和材料と言<sup>1)</sup>、JIS A 0203 では「セメント、水、骨材以外の材料で、コンクリートなどに特別の性質を与えるために、打込みを行う前までに必要に応じて加える材料」と定義されている。その中でも化学混和剤は「混和材料の中で、使用量が少なく、それ自体の容積がコンクリートなどの練上がり容積に算入されないもの」と定義されている<sup>1)</sup>。実際に化学混和剤の使用量はセメントに対して 1%程度であるため、混和剤量は容積を計算に入れなくても計画した配合のコンクリートを得ることができる。化学混和剤はセメントに対して少量を添加することで様々な性能を発揮し、様々な要求に対してコンクリートの性能を最適化することを実現させてきた。化学混和剤を歴史的にみると、AE 剤や減水剤が 1950 年頃に相次いで米国から導入され、広く建設材料として使用されるようになった<sup>2)</sup>。近年では、高流動コンクリートや高強度コンクリート等に代表される高機能・高性能を付与し、単位水量の低減だけでなくワーカビリティの向上等を目的としているため、化学混和剤の使用が必要不可欠となっている<sup>3)</sup>。JIS A 6204 では先に挙げた AE 剤をはじめ、多くの種類が規定されている<sup>4)</sup>。図-2.1 に化学混和剤の種類とその作用<sup>5)</sup>より引用する。図-2.1 のように化学混和剤にはセメントの分散性や乾燥収縮の低減、水和反応をコントロールしやすくするといった作用がある。こうした化学混和剤は主に使用用途に応じて主成分(原料ポリマーやポリマー構造)が異なっている。その中でセメントの分散性を向上させるもの、モルタル/コンクリートの流動性の保持に特化しているもの等、多様な減水剤、AE 剤、高性能減水剤、高性能 AE 減水剤は、セメントなどの粒子表面に吸着することで、静電反発や立体障害効果により粒子を分散させ、

流動性を向上させる<sup>6,7)</sup>。このため、化学混和剤を添加するだけで同程度の流動性を確保するためにコンクリートの単位水量を低減させることができるのである<sup>5)</sup>。

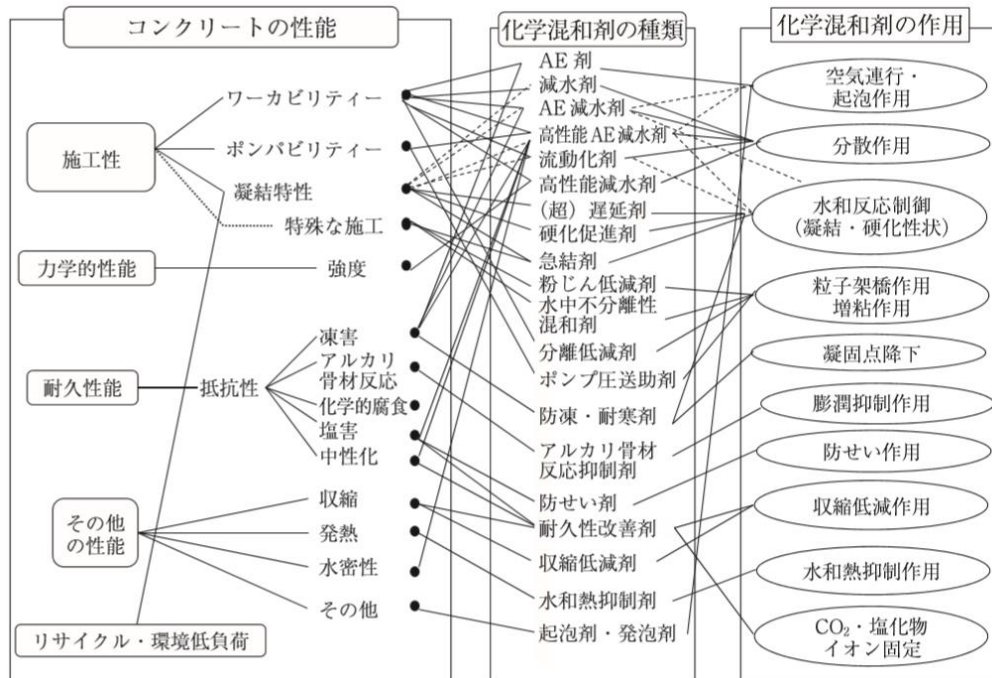


図-2.1 化学混和剤の種類とその作用<sup>5)</sup>

## 2.2 モルタル/コンクリートの流動性を向上させるメカニズム

化学混和剤を用いてモルタル/コンクリートの流動性を向上させるメカニズムとして静電反発や立体障害効果という事象によるものと記載した。これは化学混和剤中のポリマーは溶液中に分散しているコロイド粒子とも言い換えることができる。このコロイド粒子は常にブラウン運動しており、粒子間の相互作用(コロイド粒子の衝突の程度)によって分散の安定性が決定される。粒子間の斥力が引力より大きければ粒子は分散状態を保つことができるが、引力が斥力を上回ると粒子は結合し凝集することが確認<sup>8,9)</sup>されており、主に次に述べる2つの理論によって説明されることが多い。

### 2.2.1 静電反発による分散方法

静電反発による粒子の分散機構については、一般的には Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek Theory(以下、DLVO 理論と称す)で考察されている<sup>10)</sup>。この理論はコロイド粒子同士の反発する力(以下、静電反発力とする)と粒子間力(以下、ファンデルワールス力とする)によるセメント粒子の分散に関する理論である<sup>11,12)</sup>。コロイド粒子の分散安定性は2個の粒子が近接することにより生じることで静電反発力とファンデルワールス力の和である全ポテンシャルエネルギー曲線により決定される。そのためブラウン運動によるコロイド粒子の凝集・分散のしやすさは全ポテンシャルエネルギーの極大値の大小で判断することができ<sup>13)</sup>、ゼータ電位とよく相関すると言われている<sup>14)</sup>。粒子表面のゼータ電位の符号が同じでその絶対値が大きい時、極大値は大きくなるため分散安定性は向上する。この理論に基づいたセメント粒子の分散メカニズムはナフタレンスルホン酸、メラミンスルホン酸に見られ、セメント粒子のゼータ電位が $-20\text{mV}$ 以下になる<sup>15)</sup>。しかし水和反応が進んでいく過程でセメントペースト中の溶液イオン濃度が増す場合、ゼータ電位の絶対値が低くなることからセメント粒子が凝集しやすくなる<sup>16)</sup>。よって高性能コンクリートに代表されるような低水セメント比のコンクリートへの使用が困難な場合が多い。

一方、ポリカルボン酸系化学混和剤の場合は他の化学混和剤の原料ポリマーにくらべセメント粒子表面のゼータ電位は低いものに関わらず、高い分散性を示すことが知られており、DLVO 理論だけでは説明できない部分も多くあった。静電反発力

の他に吸着した高分子層による立体的効果によって分散安定化していることを提案し、セメントに対するポリカルボン酸系化学混和剤の立体障害効果による分散効果に関する実験的研究<sup>17,18)</sup>が行われてきた。

### 2.2.2 立体障害効果

立体障害効果とは Mackor L. E.によるエントロピー効果理論<sup>17)</sup>により説明することができるもので、立体障害効果による分子同士の反発力は界面活性剤の構造や吸着形態、吸着層の厚さ等によりエントロピー効果として計算される合体である。ポリマーの主鎖と側鎖をもつグラフと共重合体であり、化学構造内に例えばカルボキシル基を主鎖にもつようなポリマーはセメントと吸着する際にこの効果を基にセメント粒子を分散させるといわれている<sup>18)</sup>。本理論は田中義夫ら<sup>14)</sup>によって「電反発力の他に吸着した高分子層による立体的効果によって分散安定化している」という概念が新たに提案された。このほかにも、セメントに対するポリカルボン酸系化学混和剤の立体障害効果による分散効果に関する実験的研究がなされている<sup>17,19)</sup>。Kazuhiro Yoshioka ら<sup>20)</sup>、坂井悦郎ら<sup>21)</sup>の研究ではポリカルボン酸系化学混和剤の中でもエチレンオキサイド側鎖をもつものについて、静電反発力とその側鎖による立体反発力を計算した結果から、ポリカルボン酸系化学混和剤は静電反発力のみでセメント粒子の分散を安定化させることは難しく、立体反発力による分散安定化が支配的であると考察している。これについては Satish Chandra らの研究<sup>22)</sup>にも記されている。さらにクリンカー表面の相互作用の測定から、ポリカルボン酸系化学混和剤を用いた場合では、粒子表面のより遠いところから、計算値よりも強い反発力が作用していることを明らかにしている研究報告や<sup>23,24)</sup>、立体的反発力の存在を実証している。また側鎖の長さによってもその効果に違いがあることも確認されている<sup>14)</sup>。

また、最近では、立体反発力の作用によっても説明がつかない場合も報告されており、未吸着の高分子による分散凝集作用を定義したデプレッション理論<sup>25,26)</sup>や、摩擦・潤滑に関するトライボロジー理論<sup>27)</sup>、あるいはトムズ効果理論<sup>28)</sup>なども引き合いに出されることがある。

## 2.3 化学混和剤の原料ポリマーと化学構造

化学混和剤は使用用途によって多くの種類があるのと同じように、原料ポリマーの違いも種類を分けることができる。これらの原料ポリマーや化学構造が異なることにより、セメント粒子の分散機構、およびモルタル/コンクリートのレオロジー特性についても違いが現れる。一般的に化学混和剤の原料ポリマーの中でスランプ保持性を有しており、かつ減水効果を持っているものの多くはナフタレンスルホン酸、メラミンスルホン酸系、アミノスルホン酸系、ポリカルボン酸系等が主流である。高性能減水剤、高性能 AE 減水剤などが上市された黎明期においてはナフタレン系のものが主流であったが、現在ではポリカルボン酸系が主流となってきている<sup>29,30)</sup>。この理由は、ナフタレン系やメラミン系の高性能減水剤、AE 減水剤に比べてセメント粒子の分散性が高いため、所要の流動性を得るための使用量が少なく済むこと、およびコンクリートのスランプライフの延伸や、粘性低減といった、化学混和剤そのものの機能の高度化・多角化が可能となったためである。図-2.2 および図-2.3 にポリカルボン酸系化学混和剤の代表的な化学構造を引用する<sup>31,32)</sup>。図-2.2<sup>31)</sup>および図-2.3<sup>32)</sup>のようにポリカルボン酸系化学混和剤のポリマーは共重合体からなり、その分子量、分子量分布、グラフト鎖の長さ、官能基を含め構成成分の組成比率などの分子骨格のバランスを変化させることにより、材料設計が可能となる<sup>31,33)</sup>。そのため、メラミンスルホン系、リグニンスルホン酸系といった他の原料ポリマーとは化学構造が異なるため、セメント粒子の分散性を向上させる方法や吸着形態も異なることが報告<sup>34)</sup>されている。それだけでなく、作用機構およびセメント粒子との吸着の程度にも影響を与えることも確認されている<sup>35)</sup>。図-2.4<sup>32)</sup>に高分子の吸着形態の例を引用する。一般的にセメント粒子に対する吸着形態は図-2.4<sup>32)</sup>のような分類になるとも言われている。本研究の対象であるポリカルボン酸系化学混和剤中のポリマーは図-2.3<sup>32)</sup>内の(E)~(I)や、図-2.4<sup>32)</sup>内の(c)のような楕形ポリマーに分類され、主鎖と側鎖の長短により化学混和剤の基本性能がわかる。これについては Frank Winnefeld も同様の報告<sup>36)</sup>を行っている。他にも Süleyman Özen らの研究<sup>37)</sup>で、ポリカルボン酸系化学混和剤の主鎖と側鎖の両方の長さの変化がセメントペーストやモルタルの流動性におよぼす影響をミニスランプ試験や Total Organic Carbon(TOC)を用いた解析で確認しており、化学混和剤の主鎖と側鎖の両方の長さの変化がモルタルの流動性の保持効果に影響していることを確認している。

太田晃ら<sup>38)</sup>も側鎖の長さ、側鎖間の密度および主鎖の長さの違いにより、高分散性を発揮するポリマーから、長時間分散性を保持するまでに調整できることを報告している。よって文献調査の結果、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、初期の分散性が良好であり、側鎖が短く、側鎖間隔が狭いほど流動性の保持に優れること<sup>39,40,41)</sup>、含有量の差によって化学混和剤の基本性能が変化すると報告されている<sup>41,42)</sup>。

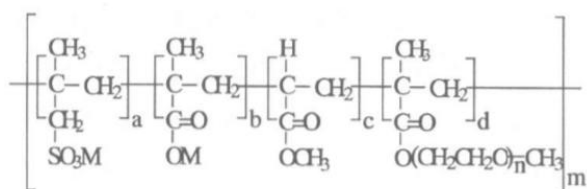


図-2.2 グラウト共重合体の化学構造<sup>31)</sup>

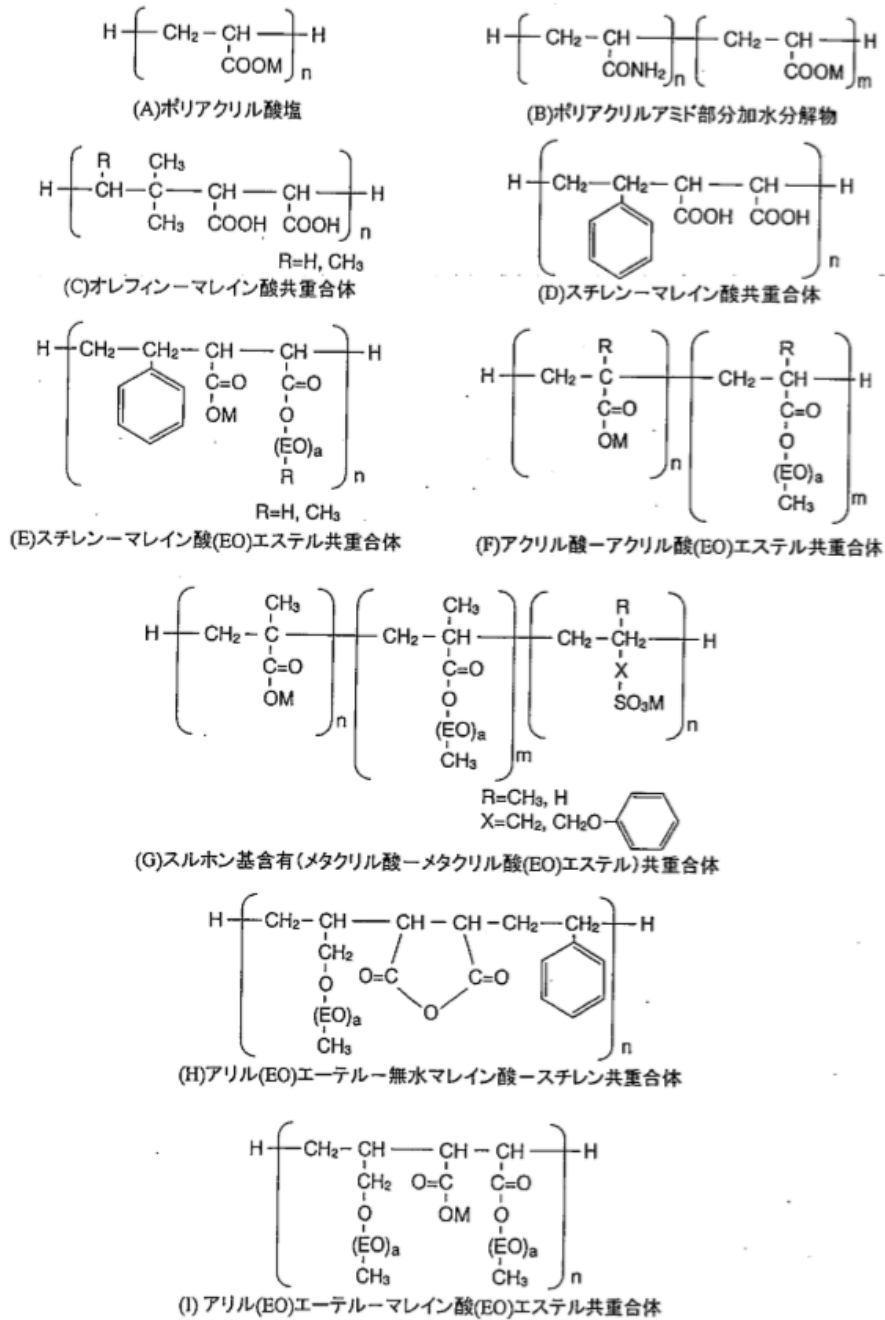


図-2.3 様々のポリカルボン酸系化学混和剤の(推定)化学構造式<sup>32)</sup>

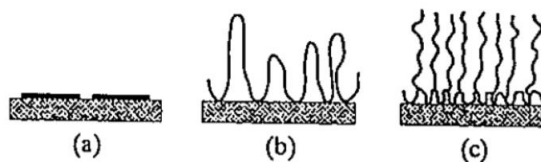


図-2.4 高分子鎖の吸着形態<sup>32)</sup>



## 2.4 環境温度の変化による流動性・充填性への影響

ポリマー構造以外にもセメントの分散性への影響として化学混和剤そのものの温度変化への影響があげられ、一般的に化学混和剤は、モルタル/コンクリートを製造する際の外気温や湿度といった外部環境の影響を受けることで、その流動性が変動することが知られている<sup>43)</sup>。しかし、あくまでも経験則的な部分が多く、不明確な点が多いことから化学混和剤の状態を正確に把握したうえで使用しなければ製造したコンクリートにも不具合が発生することが予想される。

例えばコンクリートの練上がり温度は材料温度や外気温によって変化するため、同一添加量のコンクリートを製造していても時間帯によってフレッシュ性状が異なるケースがある。柳澤太一らの研究<sup>44)</sup>ではポリカルボン酸系化学混和剤の使用ペーストの流動性は練混ぜ温度により変化し、練混ぜ直後では低温ほど低く、コンクリートスランプの経時変化は高温ほど低下量が大きいことが確認されている。また、セメントの水和反応が進行すると流動性の低下、スランプロスを生じるケースもあるが、これもコンクリート製造時の外気温や施工環境の影響、いわゆる外部環境による影響を大きく受ける<sup>例えば 45, 46)</sup>。他にも Carmel Jolicoeur らの研究では環境温度の変化がコンクリートの作業性への影響を検討するため、異なる結合材や化学混和剤を使用しレオロジー特性への影響をミニスランプ試験や粘度計を用いた塑性粘度の測定を行い確認している<sup>47)</sup>。また、Jean-Yves Petit らの研究<sup>48)</sup>でも環境温度の変化による降伏値への影響について回転粘度計を用いた検討を行っている。これらの結果からも環境温度の変化によりモルタルのレオロジー特性や降伏値が変化することが確認されただけでなく、スランプロスも引き起こされることが確認されている。しかし多くの既往の研究では環境温度と流動性や充填性への影響であって化学混和剤の温度変化による影響に言及しているわけではない。よって、化学混和剤そのものの温度変化による物性変化について確認することは重要であると考えられる。

[参考文献]

- 1) コンクリート技術 達人への道」編集委員会編：コンクリート技術 達人への道  
～入門編～， pp.62-67， 2009
- 2) 木之下光男：コンクリート用化学混和剤の役割と進歩，日本ゴム協会誌， Vol.78，  
No.7， pp.267-272， 2005
- 3) 梅村靖弘，小泉公志郎，露木尚光：混和材を使用したモルタル硬化体に及ぼす  
高性能 AE 減水剤の影響，コンクリート工学年次論文集， Vol.28， No.1， pp.257-  
262， 2006
- 4) JIS A 6204(コンクリート用化学混和剤)， 2011
- 5) 坂井悦郎：化学混和剤，コンクリート工学， Vol.51， No. 1， pp.40-44， 2013
- 6) Roger M. Rixom, Noel P. Mailvaganam: Chemical Admixtures for Concrete, (III  
Edition), E & FN Spon Publication, 2003
- 7) Hajime Okamura, Masahiro Ouchi: Self-Compacting Concrete, Journal of Advanced  
Concrete Technology, Vol.1, No.1, pp.5-15, 2003
- 8) 佐藤達雄：サスペンションの物理的性質(I)-分散安定性-, 色材協会誌， Vol.59，  
Issue 11， pp.682-688， 1986
- 9) 神谷秀博：微粒子液中分散の基礎概論，色材協会誌， Vol.86， Issue 1， pp.26-30，  
2013
- 10) Yoshio Tanaka, Shigemi Matsuo, Akira Ohta, Masahito Ueda: A new admixture for  
high-performance concrete, radical concrete technology, Proceedings of the Concrete in  
The Service of Mankind, E&FN Spon, London, pp.286-294, 1996
- 11) 伊藤宏行, 村松淳司, 杉本忠夫: DLVO 理論の実験的検証に関する最近の研究，  
東北大学素材工学研究所彙報， Vol.50， No.1， pp70-78， 1994
- 12) Mohammad Youduf A. Mollah, Adams William James, Schennach Rebecca, David L.  
Cocke: A review of cement–superplasticizer interactions and their models, Advances in  
Cement Research, Vol.12, Issue 4, pp.153-161, 2000
- 13) 向阪保雄，遠藤禎行，堀内貴洋，佐々木義之：静電反発力による液相中凝集粒  
子の分散の制御，化学工学論文集， Vol. 21， Issue 2， pp.372-377， 1995
- 14) 田中義夫，太田晃：高性能 AE 減水剤の化学構造と作用機構，エヌエムビー研  
究所報， No.9， pp.5-11， 1992

- 15) 三吉憲一, 名和豊春: 高性能 AE 減水剤の立体障害効果に及ぼす高分子の化学構造および水セメント比の影響, 土木学会北海道支部 論文報告集, 第 54 号(A), V-22, pp.602-607, 1998
- 16) 名和豊春, 江口仁, 大久保正弘, 深谷泰文: 高性能減水剤添加系におけるセメントの流動機構に関する一考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.12, No.1, pp.25-30, 1990
- 17) Mackor L. E.: A theoretical approach of the colloid-chemical stability of dispersions in hydrocarbons, *Journal of Colloid Science*, Vol.6, Issue 5, pp.492-495, 1951
- 18) 森田大志, 後藤卓, 名和豊春: ポリカルボン酸系分散剤の化学構造が炭酸カルシウムへの吸着挙動と懸濁液の粘性に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.67, Issue 1, pp.579-586, 2013
- 19) Fischer W. E.: Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Stabilität von Suspensionen in makromolekularen Lösungen, *Kolloid-Zeitschrift*, Vol.160, pp.120-141, 1958
- 20) Kazuhiro Yoshioka, Etsuo Sakai, Masaki Daimon, Ayano Kitahara: Role of Steric Hindrance in the Performance of Superplasticizers for Concrete, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.80, No.10, pp.2667-2671, 2005
- 21) 坂井悦郎, 田中丈士, 神谷利夫, 大門正機: 粒子間ポテンシャルの計算による高性能 AE 減水剤の作用機構, セメント・コンクリート論文集, No.595, pp.13-22, 1996
- 22) Satish Chandra, Joakim Björnström: Influence of cement and superplasticizers type and dosage on the fluidity of cement mortars-Part I, *Cement and Concrete Research*, Vol.32, Issue 10, pp.1605-1611, 2002
- 23) Hiroshi Uchikawa, Shunsuke Hanehara, Daisuke Sawaki: The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture, *Cement and Concrete Research*, Vol.27, No.1, pp.37-50, 1997
- 24) Kazuhiro Yoshioka, Ei-ichi Tazawa, Kenji Kawai, Tomoyuki Enohata: Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals, *Cement and Concrete Research*, Vol.32, Issue 10, pp.1507-1513, 2002
- 25) Donald H. Napper: *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, Academic Press,

New York, 1983

- 26) Sho Asakura, Fumio Osawa: On Interaction between Two Bodies Immersed in a Solution of Macromolecules, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.22, No.7, pp.1255-1256, 1954
- 27) 北原文雄編：分散・凝集の解明と応用技術，テクノシステム，1992
- 28) 松原清：トライボロジー 摩擦・摩耗・潤滑の化学と技術，産業図書，1981
- 29) 太田晃：高性能コンクリート用混和剤の特徴と利用，JCI 北海道支部 高性能コンクリート技術講習会資料集，pp.65-83，1995
- 30) 菅俣匠，日比野誠，大内雅博，岡村甫：セメント粒子の分散性に及ぼすポリカルボン酸ポリマーの分子構造の影響，*土木学会論文集*，V-49, No.662, pp.17-27, 2000
- 31) 飯場栄二，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
- 32) 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
- 33) Mario Collepardi: Admixtures-Enhancing concrete performance, *Proceedings of the International Conference held at the University of Dundee, Scotland*, Thomas Telford Publishing, UK, pp.217-230, 2005
- 34) Kazuo Yamada, Tomoo Takahashi, Shunsuke Hanehara, Makoto Matsuhisa: Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer, *Cement and Concrete Research*, Vol.30, Issue 2, pp.197-207, 2000
- 35) Qianping Ran, Ponisseril Somasundaran, Changwen Miao, Jiaping Liu, Shishan Wu, Jian 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, Issue 2, pp.624-633, 2009
- 36) Frank Winnefeld, Stefan Becker, Joachim Pakusch, Thomas Götz: Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems, *Cement and Concrete Composites*, Vol.29, Issue 4, pp.251-262, 2007

- 37) Süleyman Özen, Muhammet Gökhan Altun, Ali Mardani-Aghabaglou, Kambiz Ramyar: Effect of main and side chain length change of polycarboxylate-ether-based water-reducing admixtures on the fresh state and mechanical properties of cementitious systems, *Structure Concrete*, Vol.22, Issue S1, pp.1-12, 2021
- 38) 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
- 39) Bing Ma, Ming Ma, Xiaodong Shen, Xuerun Li, Xiaodong Wu: Compatibility between a polycarboxylate superplasticizer and the belite-rich sulfoaluminate cement: Setting time and the hydration properties, *Construction and Building Materials*, Vol.51, pp.47-54, 2014
- 40) Johann Plank, Etsuo Sakai, Changwen Miao, Yu Cheng, Hong Jinxiang: Chemical admixtures - Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability, *Cement and Concrete Research*, Vol. 78, Part A, pp.81-99, 2015
- 41) Ming Liu, Jia-heng Lei, Xiao-di Du, Bo Huang, Li-na Chen: Synthesis and properties of methacrylate-based and allylether-based polycarboxylate superplasticizer in cementitious system, *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, Vol.2, Issue 3-4, pp.218-226, 2013
- 42) Siddika Gamze Erzengin, Kübra Kaya, Sabriye Perçin Özkorucuklu, Velican Özdemir, Gizem Yildırım: The properties of cement systems superplasticized with methacrylic ester-based polycarboxylates, *Construction and Building Materials*, Vol.166, pp.96-109, 2018
- 43) 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
- 44) 柳澤太一, 山田一夫, 羽原俊祐, 須藤俊吉: 練混ぜ温度が高流動コンクリートの流動性に及ぼす影響の作用機構, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.21, No.2, pp.547-552, 1999
- 45) 服部健一: スランプロスのメカニズムおよびその対策, *材料*, Vol.29, Issue 318, pp.240-246, 1980
- 46) 田中齊, 平間昭信, 槇島修, 岩城圭介: 高流動コンクリートの運搬に伴う流動性保持に関する検討, *土木学会第 50 回年次学術講演会*, V-563, pp.1126-1127,

1995

- 47) Carmel Jolicoeur, Jeff Sharman, Nathalie Otis, Andree Lebel, Marc-Andre Simard, Monique Page: The Influence of Temperature on the Rheological Properties of Superplasticized Cement Pastes, 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, pp.379-405, 1997
- 48) Jean-Yves Petit, Eric Wirquin, Bruno Duthoit: Influence of Temperature on the Yield Value of Highly Flowable Micromortars Made with Sulfonate-based Superplasticizer, Cement and Concrete Research, Vol.35, Issue 2, pp.256-266, 2005

### 3章 化学混和剤の物性変化におよぼす熱刺激効果の基礎的研究

本章では化学混和剤が熱による刺激を受けることでの物性変化について、その仮説を説明するだけでなく、熱刺激効果による流動性への影響とメカニズムの解明を行うことで化学混和剤そのものの温度変化による物性変化についての検討を行った。なお、本章の内容は筆者らがこれまでに発表してきたものの中から熱刺激効果に関する基礎的研究について発表した代表的なもの<sup>1,2,3,4)</sup>を取りまとめる。

#### 3.1 実験概要

既往の研究<sup>例えば 5,6)</sup>において流動性の変化と温度の影響に関するものの多くは練混ぜ時や施工環境の温度、練混ぜ水の温度との関係といった研究が多くを占めていた。その他に化学混和剤の吸着の程度やそれによる水和反応の程度に関する議論<sup>例えば 7,8)</sup>はこれまでも行われてきている。しかし、化学混和剤の温度変化に着目し、モルタルの流動性に与える影響についての研究は行われていない。

本章では基礎的な研究として様々な化学混和剤を練混ぜ前の段階で熱刺激効果を与え、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を確認した。また、熱刺激効果によっ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あわせて検証した。

### 3.2 熱刺激とは

この技術は、あらかじめ練混ぜ水に添加する化学混和剤に加熱処理を施し、その化学混和剤を使用してモルタル/コンクリートを練り混ぜることを特徴とする。図-3.1<sup>1)</sup>に熱刺激効果による原料ポリマーの構造変化のイメージ図を示す。化学混和剤は製造後の出荷工程において濃縮されるのが一般的である。これは減容化による運搬コスト削減が目的である。しかしながら、濃縮過程および保管工程において原料ポリマーそのものが凝集し複雑に絡み合うことが推察される。

本研究における熱刺激技術は、このポリマーの絡まりの解砕・分散および主鎖・側鎖の伸展を実現し、セメントとの吸着エリアの増加をもたらすものである。この結果、モルタル/コンクリートのレオロジー特性を改善し、流動性が向上するとともに、充填性の向上にもつながることを特徴とするものである。

また、化学混和剤の原料ポリマーは機能別に2種類に大別される。1つはセメントの分散機能に特化したポリマー(以下、分散ポリマーとする)、もう1つはスランプの保持性に特化したポリマー(以下、保持ポリマーとする)である。この2種類の原料ポリマーが、施工現場ならびにプレキャスト製品工場が必要としているモルタル/コンクリートの性能にあわせて適宜配合され、製品化されている<sup>1)</sup>。この2つのポリマーは同一原料ポリマーであっても主鎖・側鎖の長さが異なることが知られており、一般的に保持ポリマーの方が側鎖の長さが短いため、側鎖が長いものより絡み合いの解除が容易となるため、熱刺激効果を受けやすいと推察される。

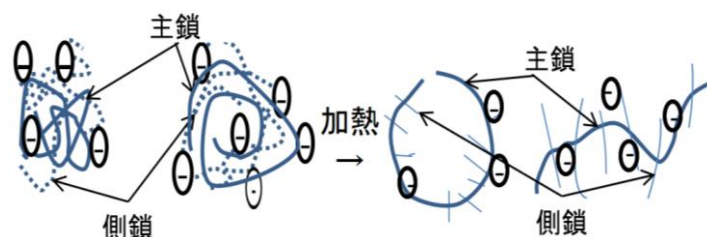


図-3.1 熱刺激によるポリマーの形態変化のイメージ図<sup>1)</sup>



### 3.3 使用材料

表-3.1 に使用材料を示す。セメントには普通ポルトランドセメントと早強ポルトランドセメントに加え、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の 45%を高炉スラグ微粉末(4000 ブレーン)で置換したものを使用した。本実験で使用した化学混和剤は日本国内で広く流通しているポリカルボン酸エーテル系化学混和剤、リグニンスルホン酸カルシウム系化学混和剤、メラニンスルホン酸ナトリウム系化学混和剤の 4 種類を使用した。また、ポリカルボン酸エーテル系化学混和剤に含まれている 2 種の原料ポリマー(高分散タイプの原料ポリマーと高保持タイプの原料ポリマー)のみが含有されている化学混和剤についても 20wt%希釈品を用いた。化学混和剤の固形分濃度によって同一添加量でも作業性や凝結特性に影響が現れることが確認されている<sup>9)</sup>。異なる固形分濃度による流動性への影響については筆者らも試験的に検討を行っている。日本国内で広く流通しているポリカルボン酸エーテル系化学混和剤を使用、フリーズドライを行い、粉状にして上水道水に溶かすことで固形分濃度が異なる化学混和剤を使用して実際に流動性の確認を行った。その結果、固形分濃度が約 8%高くなると約 10%流動性が向上することを確認している。これは固形分濃度が高いことで同一添加量でもポリマーの量が多いことが理由であると考えられる。よって熱刺激効果による流動性への影響は固形分濃度にも左右されると考えられる。そのため、熱刺激効果の影響を先の 4 種類と同様に比較・検討ができるよう、同じ希釈率のものを使用した。

ポリカルボン酸エーテル系化学混和剤は主に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)と生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。リグニンスルホン酸カルシウム系化学混和剤は主に生コンクリート用に用いられる AE 減水剤(以下、LSC タイプと称す)を用いた。メラニンスルホン酸ナトリウム系化学混和剤は主にアンカーグラウト用として用いられる高性能減水剤(以下、MSN タイプと称す)も使用した。また、ポリカルボン酸エーテル系化学混和剤は、高分散タイプの原料ポリマー(以下、DP タイプと称す)と高保持タイプの原料ポリマー(以下、SK タイプと称す)の 2 種類を用いた。DP タイプはセメント分散性が高く、SK タイプはスランプ保持性が高い特徴をもつ。本研究ではこの 2 種類の化学混和剤もポリマーの構造変化の検証をあわせて行った。なお、PCa タイプおよび 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 タイプ 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。また今回使用している PCa タイプ、RMC タイプはどちらのポリマーもアクリル酸ベースのポリカルボン酸で、ポリマーの構造的な違いは PCa タイプと RMC タイプを比較すると、PCa タイプの方が構造中のカルボキシル基の密度が高く、逆に RMC タイプはエチレンオキサイド側鎖の密度が高いものを使用している。これらのポリマーの合成はラジカル重合を行っており、重合時は 40℃以上の高温で製造されている。

表-3.1 使用材料

材料	記号	種類	密度(g/cm <sup>3</sup> )
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) ・FM=2.95 ・吸水率：1.46%	2.69
混和材	BB	高炉スラグ 4000 ブレーン ・ブレーン値：4,350cm <sup>2</sup> /g	2.92
化学混和剤	PCa	プレキャスト製品用 高性能減水剤 (ポリカルボン酸エーテル系)	-
	RMC	生コンクリート用 高性能 AE 減水剤 (ポリカルボン酸エーテル系)	-
	LSC	生コンクリート用 AE 減水剤 (リグニンスルホン酸カルシウム)	-
	MSN	アンカーグラウト用 高性能減水剤 (メラミンスルホン酸ナトリウム)	-
	DP	高分散タイプの高性能減水剤 (ポリカルボン酸エーテル系)	-
	SK	高保持タイプの高性能減水剤 (ポリカルボン酸エーテル系)	-

### 3.4 実験条件

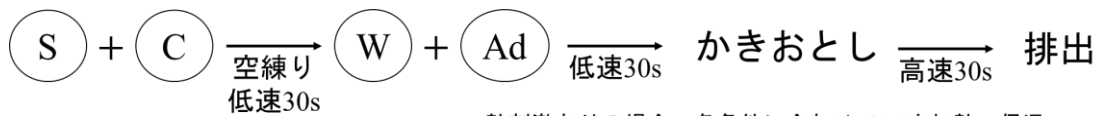
表-3.2 および図-3.2 にモルタルの練混ぜ条件およびモルタルの練混ぜ手順<sup>2)</sup>を示す。化学混和剤の添加量は、各配合一定の0打フロー値になるように適宜設定した。化学混和剤そのものの温度変化による流動性の関係について、それぞれ加熱温度の影響(Case 1)、加熱時間の影響(Case 2)、原料ポリマーの違いの影響(Case 3)の評価を行った。Case 1 では、加熱温度を変化させ、化学混和剤の加熱時間は一定とした。Case 2 では、加熱時間を変化させ、化学混和剤の加熱温度は一定とした。Case 3 では、加熱温度変化による流動性への影響が原料ポリマーごとに異なるかについての確認を行った。なお、DP タイプおよびSK タイプの化学混和剤を用いた熱刺激効果による流動性の変化については第4章 実際の施工を想定した際の化学混和剤への熱刺激効果にてモルタルの流動性の変化を経時的に確認することで同時に確認する。また、Case 3 で使用したLSCタイプとMSNタイプは本研究で使用しているPCaタイプとRMCタイプと分散性が異なり、S/Cを2.0の条件では所定の流動性が確保することができなかった。その為、S/Cを1.5にすることにより他のCaseと同様に化学混和剤の熱刺激効果による流動性の向上を確認できるようにした。

化学混和剤の加熱温度、加熱時間は予備実験を繰り返す中でポリマーの熱分解を予防しつつ、熱刺激効果を最も確認しやすい時間に設定した。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室温20℃、湿度60%とした。練混ぜ水の温度がコンクリート温度に影響をおよぼすことは広く知られている<sup>10)</sup>。しかし本研究ではあくまでも化学混和剤の温度変化による物性変化を対象としているため、熱刺激効果の有無に関わらず、図-3.2<sup>1)</sup>に示すとおり化学混和剤は練混ぜ直前に水温20℃(±2℃)の練混ぜ水に投入した。

化学混和剤の加熱方法は、試料をポリプロピレン製の小瓶に入れたのち、加熱温度と同じ温度のお湯を張ったビーカー入れ、さらにそのビーカーを恒温槽中で設定温度にて保温する方法を採用した。加熱・保温が終了した後、直ちにモルタルの練混ぜに使用した。また、加熱による水分の逸散とそれに伴う化学混和剤中の固形分濃度上昇防止のため、加熱時、保温時共に常に小瓶には蓋をした。実験状況を写真-3.1に示す。

表-3.2 練混ぜ条件

条件	化学混和剤	セメント	W/C (%)	S/C	混和剤添加率 (Ad/C)	加熱温度 (°C)	加熱時間 (hr)
Case 1	PCa	N	30	2.0	0.56	40, 50, 60	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	1.5	0.40	24	
	RMC				1.80		
	LSC				1.50		
	MSN				3.00		



※熱刺激ありの場合、各条件に合わせてAdを加熱・保温  
その後、取り出し、計量後、直ちにWに添加した

図-3.2 練混ぜ手順<sup>1)</sup>



写真-3.1 各種化学混和剤の加熱状況

### 3.5 評価項目

#### 3.5.1 モルタルフロー

モルタルの流動性に現れる熱刺激効果による影響の確認を 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により行った。写真-3.2 および写真-3.3 にモルタルフロー試験装置の外観および試験時の様子<sup>12)</sup>を示す。

すべての練混ぜ条件について 3 回以上試験を繰り返した。モルタルフロー値によらず熱刺激効果は以下の式(1)によって評価した。また、本論文においては 0 打フロー値(以下、フロー値と記す)での評価を行った。

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

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



写真-3.2 フロー試験装置の外観



写真-3.3 試験時の様子(モルタルフロー試験)<sup>12)</sup>

### 3.5.2 ポリマーの見かけ上のサイズ変化

熱刺激効果によるポリマーの見かけ上の大きさ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<sup>13)</sup>を用いた。図-3.3 に動的光散乱法で用いる装置の概略図<sup>2)</sup>を改変引用する。本解析手法を用いた理由は、サンプル内に分散している化学混和剤中に含まれているポリマーにおいて、熱刺激を与えることで分子サイズの変化や粒子の変化を確認するためである。

本解析の条件は、PCa タイプおよび RMC タイプの化学混和剤に熱刺激(60°Cで24時間加熱)したものと、熱刺激を与えていないものを用意し、超純水で150倍に希釈した。各化学混和剤サンプルを0.45μmのフィルターをかけながら光学セルにレーザーが確実に通過する量を入れ、装置に設置する。希釈直後の時間を0時間として調製直後から連続で3時間測定を行った。希釈後の温度は練混ぜ水と同じ20±3°Cとし、散乱角θを90°、測定温度は25°Cとした。

サンプルにレーザーを照射し、任意の散乱角θにおける散乱光の強度を測定した。その散乱光強度の時間依存性を相関器に通すことで、散乱光強度の自己相関関数を得た後、散乱光強度の揺らぎの緩和時間の分布関数を求め、アインシュタイン-ストークス式の関係をもとに粒子径の変化を評価した。自己相関関数およびアインシュタイン-ストークス式については式(2)および式(3)に示す。

自己相関関数

$$g^2_{(t)} = \frac{\langle I_{(0)} \times I_{(t)} \rangle}{\langle I_{(0)} \rangle^2} = 1 + |g^{(1)}_{(t)}|^2 \quad (2)$$

$g^1_{(t)}$  : 任意の時間(t)において規格化された散乱光電場の相関関数

$g^2_{(t)}$  : 任意の時間(t)において規格化された散乱光強度の相関関数

$I_{(t)}$  : 任意の時間(t)における散乱光強度

アインシュタイン-ストークス式

$$d = \frac{KT}{6\pi\eta D} \quad (3)$$

d : 流体力学的半径(m), D : 拡散係数(m<sup>2</sup>/s)

K : ボルツマン定数(1.38×10<sup>-23</sup> J・K<sup>-1</sup>)

T : 絶対温度(K), η : 溶媒の粘度(Pa・s)

$g^{(1)}(t)$  の緩和時間分布関数  $G(\Gamma)$  は以下の式(4)により表される。

$$g^{(1)}(t) = \int_0^{\infty} G(\Gamma) \cdot e^{(-\Gamma t)} d\Gamma \quad (4)$$

式(2)より、注目する粒子の  $d$  はその粒子の拡散係数  $D$  の逆数、つまり緩和時間と比例関係にある。よって、 $G(\Gamma)$  の変化から粒径分布関数  $H(\Gamma)$  の変化を推測することができる。本研究では  $G(\Gamma)$  を求めるために、逆ラプラス変換を利用した解析手法である CONTIN を行った。

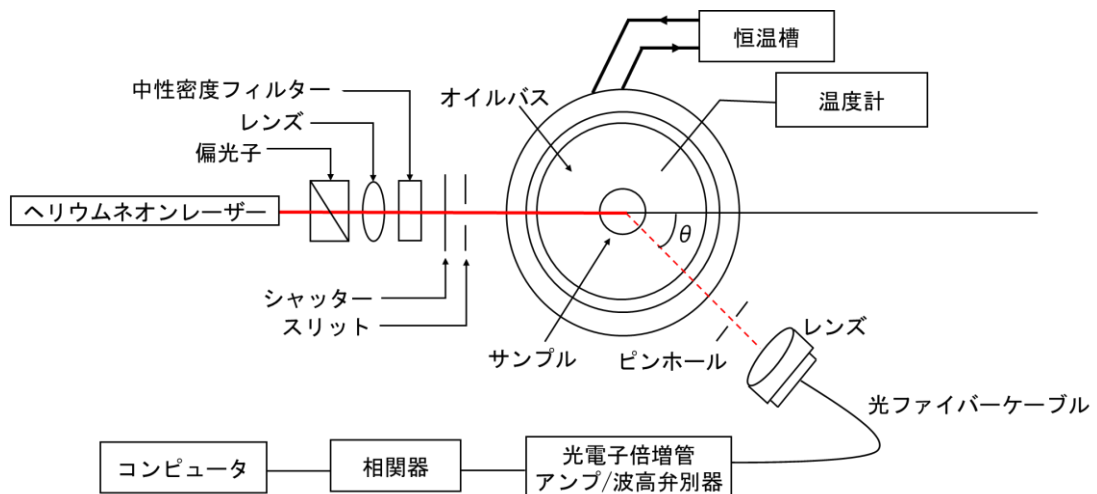


図-3.3 動的散乱法の概略図<sup>2)</sup>

### 3.5.3 ポリマーの分子量分布の変化

熱刺激効果における平均分子量および分子量分布の変化を確認するために、液体クロマトグラフ法の1つであるゲル浸透クロマトグラフィ<sup>14)</sup>(以下、GPCと称す)を用いて化学混和剤内のポリマーの分子量分布の変化を評価した。図-3.4にGPCの概略図を示す。

すべての化学混和剤において熱刺激(60°Cで24時間加熱)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。

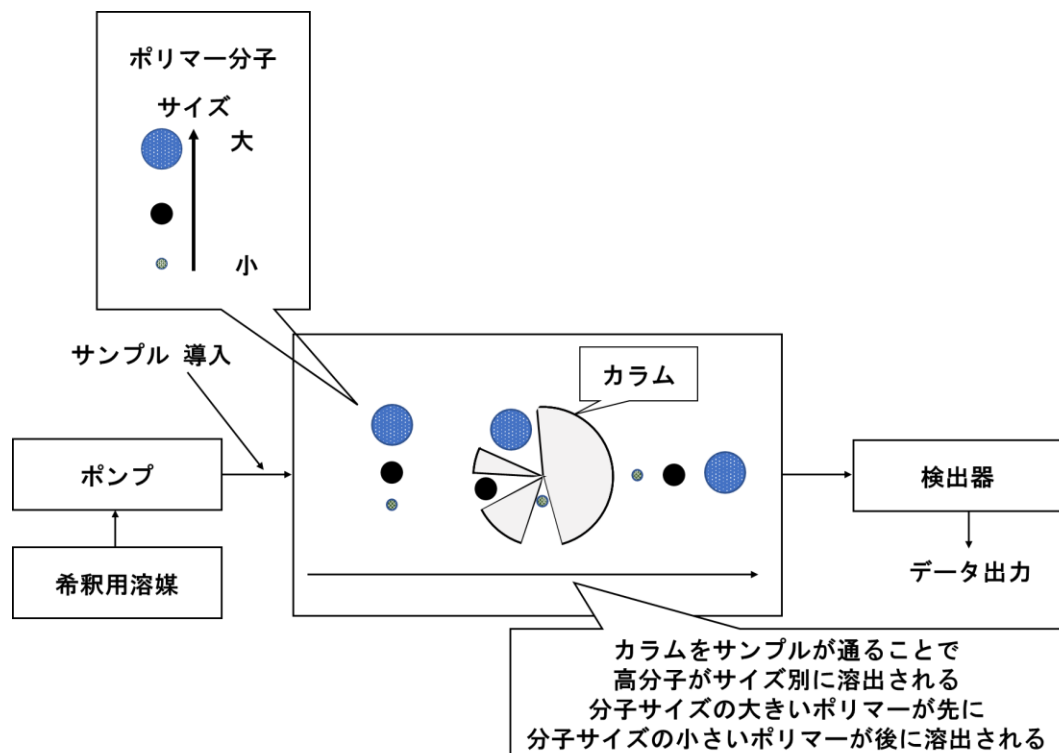


図-3.4 GPCの概略図



## 3.6 結果および考察

### 3.6.1 加熱条件とフロー値の変化量の関係

図-3.5 から図-3.7 に3種類のセメントにおける化学混和剤の加熱温度とフロー値の変化量の関係を示す。縦軸に $\Delta FL$ 、横軸に加熱温度をとることで化学混和剤の加熱温度が変化した際の熱刺激効果によるフロー値の変化を確認しやすくした。なお、図-3.5 は筆者らの発表<sup>4)</sup>でも使用したものである。図-3.5 から図-3.7 より、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。また、PCaタイプに比べRMCタイプの方が流動性の向上が顕著であることがわかった。

図-3.8 および図-3.9 に3種類のセメントにおけるPCaタイプおよびRMCタイプの加熱時間とフロー値の変化量を示す。縦軸に $\Delta FL$ をとることで化学混和剤の加熱時間の違いによるフロー値の変化を確認しやすくした。図-3.8 および図-3.9 より、化学混和剤の加熱時間が長い程、流動性が向上することが確認された。また、PCaタイプに比べRMCタイプの方が流動性の向上が顕著であることがわかった。

図-3.5 から図-3.9 において、熱刺激効果におよぼすセメントの種類の影響は、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いため、初期フロー値が小さいが、化学混和剤と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。しかしながら熱刺激効果については、高炉スラグ微粉末を置換している分、セメント粒子と化学混和剤の吸着面積が少なくなるため、効果が小さくなったものと考えられる。

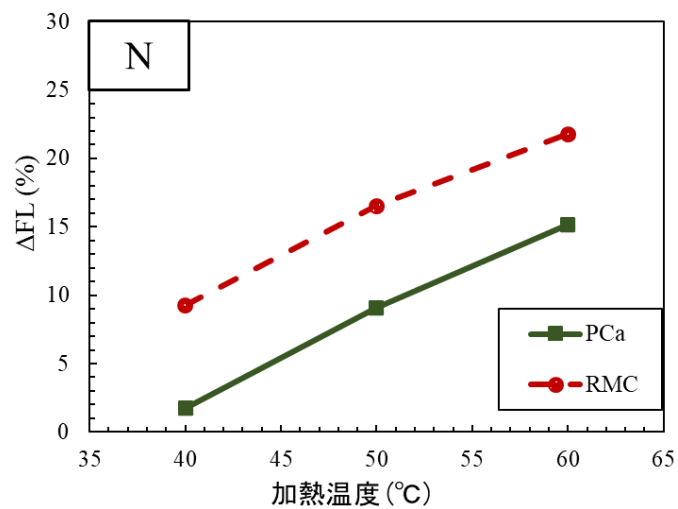


図-3.5 加熱温度とフロー値の変化量(セメント種類：N)<sup>4)</sup>

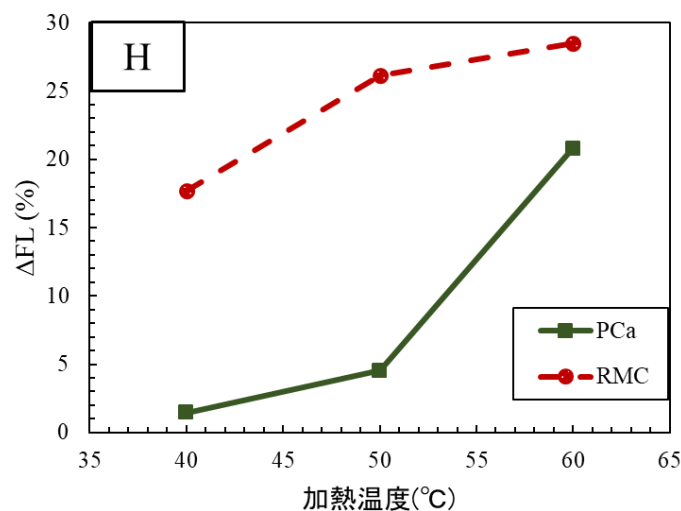


図-3.6 加熱温度とフロー値の変化量(セメント種類：H)

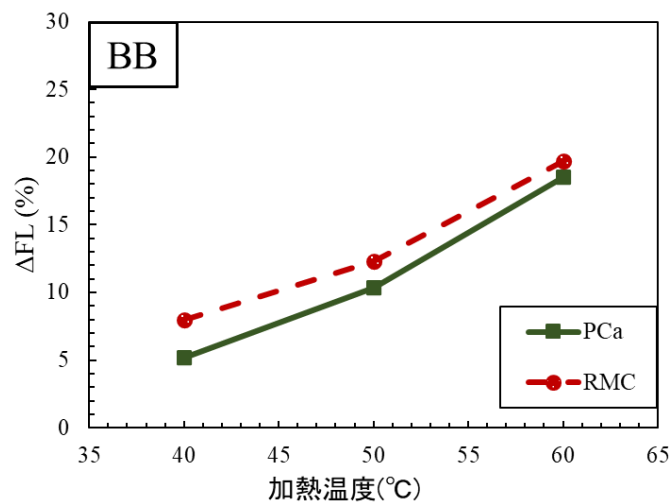


図-3.7 加熱温度とフロー値の変化量(セメント種類：BB)

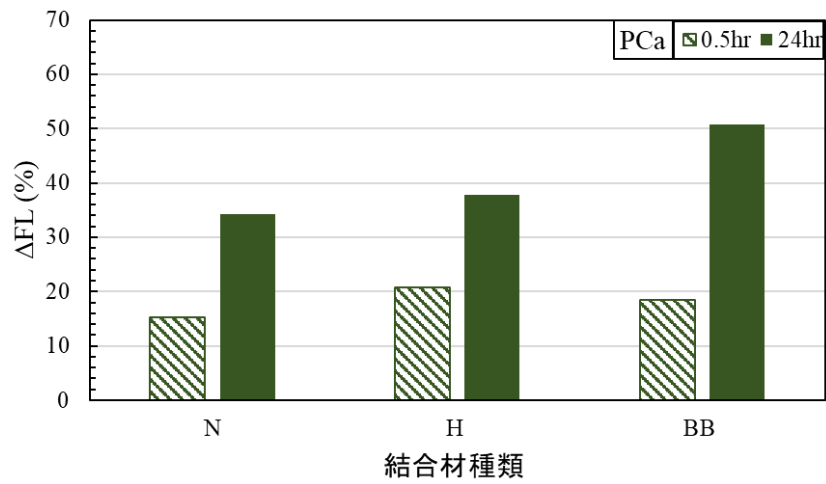


図-3.8 加熱時間とフロー値の変化量

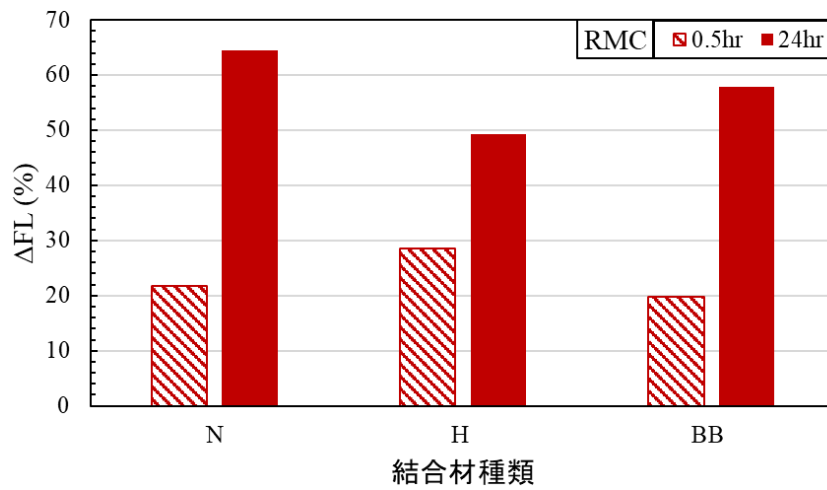


図-3.9 加熱時間とフロー値の変化量

### 3.6.2 ポリマーの分子サイズならびに分子量の変化

表-3.3 に熱刺激効果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<sup>15)</sup>。ここで指す流体力学的な大きさと見かけ上の分子の大きさを評価するために用いた指標であり、今回は化学混和剤中でブラウン運動しているポリマーは完全な球形状の粒子であるとは限らないが動的散乱法を用いて拡散係数を決めることで完全な球形状の粒子と仮定した際の大きさとして議論する。本研究の結果より散乱光強度が PCa タイプは約 0.6 倍、RMC タイプは約 0.3 倍となったことから、熱刺激効果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された。

図-3.10 および図-3.11 に熱刺激効果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。横軸で用いた緩和時間が分子サイズの確認を行う上で 1 つの指標となる。緩和時間は 3.5 (2) にも記載したように散乱光の時間変化から相関関数を算出することができ、ポリマーのブラウン運動の速さを見積もることができる。そのため、分子サイズが大きいとブラウン運動が遅くなり、散乱光強度の揺らぎの速さが遅くなる。このことから緩和時間は長くなる。また、分子サイズが小さいとブラウン運動の速さが速いため、散乱光強度の揺らぎの速さが速く、緩和時間は短くなる。なお、図-3.10 および図-3.11 は筆者らの発表<sup>4)</sup>でも使用したものである。

どちらの化学混和剤も熱刺激を与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、熱刺激効果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例関係にあり、先に記載したように緩和時間の増加は、分子サイズの増大を意味する。よって、見かけ上の大きさが均一なポリマー構造をしていた化学混和剤が熱刺激効果によって、ポリマーの見かけ上の大きさが不均一になる様子が結果から確認できる。本研究においてポリマーの見かけ上の大きさが変化したことでポリマーとセメント粒子との接触面積が増えたことからモルタルの流動性に変化が現れたと推察される。よって、図-3.10 および図-3.11 より RMC 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。

図-3.12 から図-3.15 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

化学混和剤の分子量の変化を示す。縦軸と横軸に屈折計の出力と溶出時間をとることでカラムを通して出てきた化学混和剤中のポリマーの溶出量の変化を確認した。測定条件が異なるため縦軸のレンジは異なっているが、あくまでも熱刺激効果による分子量への影響を相対的に比較することが目的なのでこの差異は大きな問題はないと考える。その結果、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。また分散性および分散の保持性に特化した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。よって、熱刺激効果はポリマーの分子量分布に影響しないことから、あくまでも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であり、ポリマーの立体投影面積にのみ影響をおよぼすことが確認された。

表-3.3 散乱光強度の逆数の経時変化

化学混和剤	熱刺激効果	$1/I$ (kHz)
PCa	なし	0.84
	あり	0.31
RMC	なし	0.54
	あり	0.16

約0.6倍 (PCa あり vs なし)  
約0.3倍 (RMC あり vs なし)

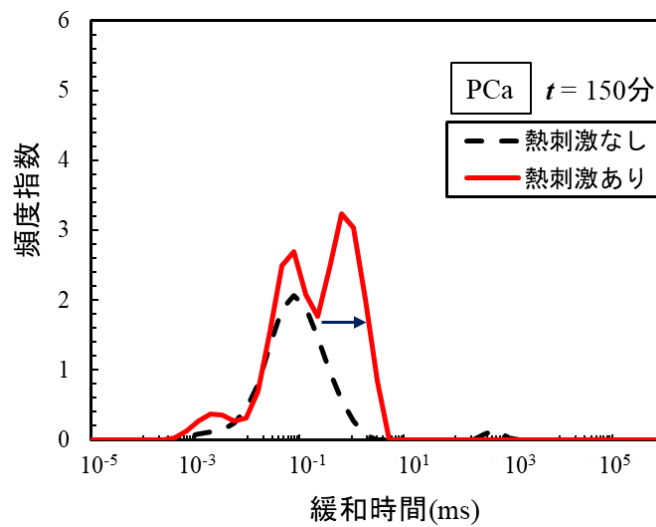


図-3.10 緩和時間の分布関数 (PCa タイプ)<sup>4)</sup>

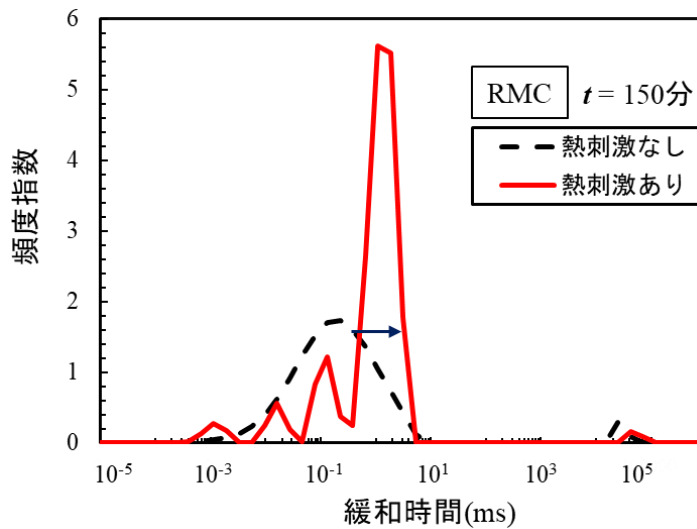


図-3.11 緩和時間の分布関数 (RMC タイプ)<sup>4)</sup>

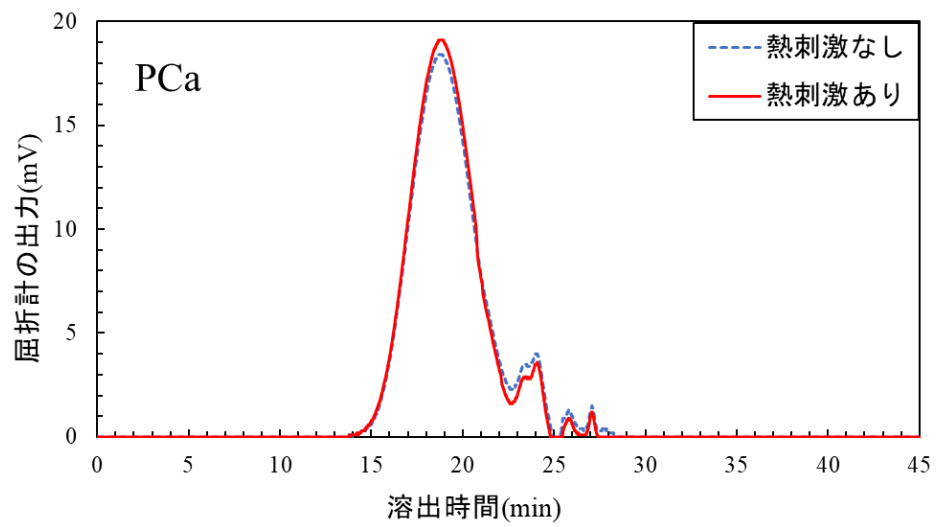


図-3.12 分子量分布におよぼす熱刺激効果の影響 (PCa タイプ)

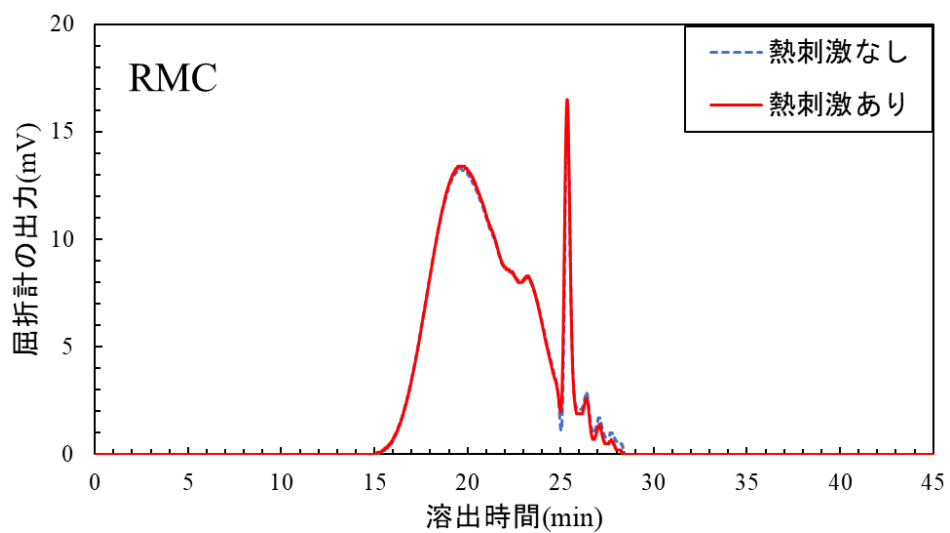


図-3.13 分子量分布におよぼす熱刺激効果の影響 (RMC タイプ)

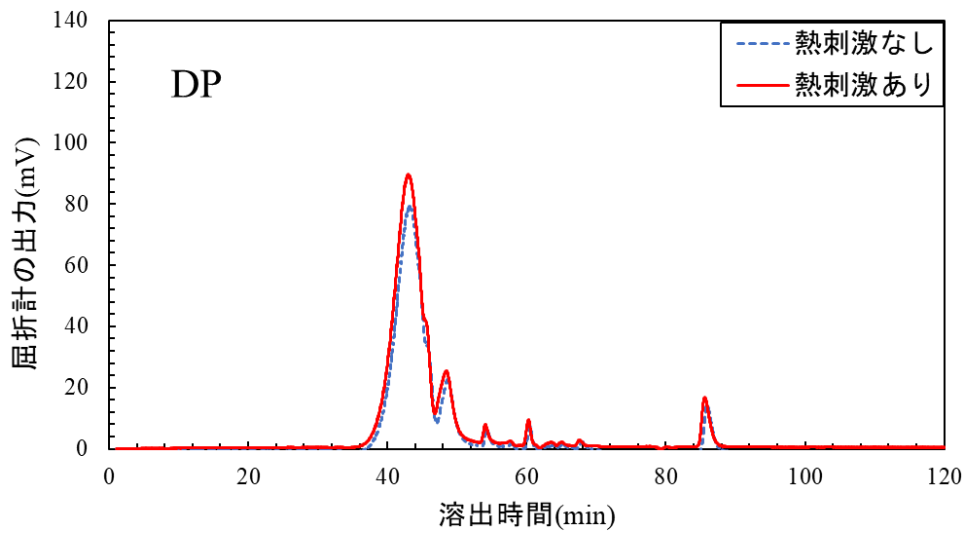


図-3.14 分子量分布におよぼす熱刺激効果の影響(DP タイプ)

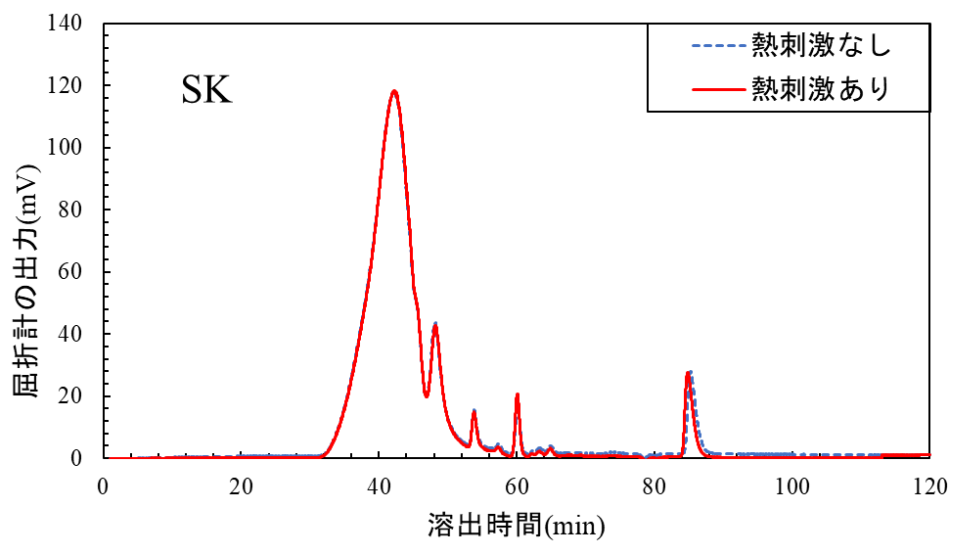


図-3.15 分子量分布におよぼす熱刺激効果の影響(SK タイプ)



### 3.6.3 熱刺激効果におよぼす原料ポリマー構造の影響

図-3.16 に PCa, RMC, LSC, MSN タイプの化学混和剤への熱刺激効果の影響を示す。図-3.17 は縦軸に  $\Delta FL$  をとることで、熱刺激効果によるフロー値の変化を化学混和剤種類ごとに確認しやすくした。図-3.17 より、すべての化学混和剤において流動性の向上が確認されたが、ポリカルボン酸系化学混和剤が顕著にその効果が現れた。一般的に PCa, RMC タイプのようなポリカルボン酸系化学混和剤はグラウト重合鎖を有するため、楕形あるいは側鎖状というような形態をしており LSC タイプや MSN タイプのような剛直な棒状分子ではないため主鎖・側鎖の構造が他の種類の化学混和剤とは異なることが知られている<sup>16,17)</sup>。よって、熱刺激効果はポリマー内の複雑な重合鎖の解砕・伸展効果を促進することがベースになっていると推察される。

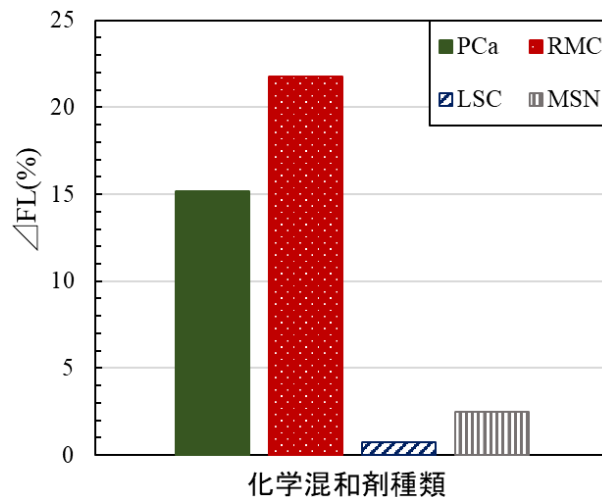


図-3.16 化学混和剤中のポリマーの違いと熱刺激効果

### 3.7 まとめ

本章の結果より、化学混和剤を加熱することによってモルタルの流動性が向上したことを確認した。これは加熱による刺激により化学混和剤中のポリマーに解砕・伸展効果が働くことで見かけ上のサイズが大きくなり、セメントとの吸着エリアが増えることに起因することが確認された。また、加熱することによって分子量への影響がないこと、ナフタレン系、メラミン系といった直鎖形のポリマーではなくポリカルボン酸系のような楕形ポリマーのような複雑な構造をしたものに対して効果的であることも確認された。

本研究の範囲において主な知見を以下に整理する。

- (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、加熱温度が高く、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、熱刺激効果が高い。
- (3) 立体構造が複雑なポリマーであるポリカルボン酸エーテル系化学混和剤は他の種類の化学混和剤に比べ熱刺激効果を受けやすい。
- (4) 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効果による流動性向上の効果が高い。
- (5) 熱刺激効果によって化学混和剤中のポリマーの大きさ(立体投影面積)が拡大していることが確認された。またポリマーの分子量分布に変化が現れていないことから、熱刺激効果はあくまでもポリマーに解砕、伸展効果が働き、ポリマーの立体投影面積にのみ影響をおよぼした。よって、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。

[参考文献]

- 1) 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.225-230, 2018
- 2) Mizuki Takigawa, Faraidoon Rahmanzai, Rio Kita, Shigeyuki Date: Basic Research of Improving the Mortar Flow by Thermal Stimulation to Superplasticizer, MATEC Web of Conferences 278, 01003, pp.1-6, 2019
- 3) Mizuki Takigawa, Yu Bomura, Shin-ichiro Hashimoto, Shigeyuki Date: Effect of thermal stimulation on various characteristics of superplasticizer, International Journal of Engineering and Technology, Vol.11, No.4, pp.262-266, 2019
- 4) Mizuki Takigawa, Nana Katsuoka, Shin-ichiro Hashimoto, Shigeyuki Date: Performance Change in Superplasticizers after Thermal Stimulation, Key Engineering Materials, Vol.896, pp.157-163, 2021
- 5) 荒島猛, 牧保峯, 齊藤和秀, 友澤史紀: 高性能 AE 減水剤コンクリートの性質に及ぼす温度変化の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.2, pp.373-378, 2000
- 6) 柳澤太一, 山田一夫, 羽原俊裕, 須藤俊吉: 練混ぜ温度が高流動コンクリートの流動性に及ぼす影響の作用機構, コンクリート工学年次論文集, Vol.21, No.2, pp.547-552, 1999
- 7) 筒井浩平, 大内雅博: 温度変化により高性能 AE 減水剤の吸着量とセメント粒子の分散状態の変化, 土木学会第 63 回年次学術講演会, 5-253, pp.505-506, 2008
- 8) Yan-Rong Zhang, Xiang-Ming Kong, Zhen-Bao Lu, Zi-Chen Lu, Shan-Shan Hou: Effects of the charge characteristics of polycarboxylate superplasticizers on the adsorption and the retardation in cement pastes, Cement and Concrete Research, Vol. 67, pp.184-196, 2015
- 9) Aakanksha Pundir, Mridul Garg, Randhir Singh: Evaluation of properties of gypsum plaster-superplasticizer blends of improved performance, Journal of Building Engineering, Vol.4, pp.223-230, 2015
- 10) 石田聡: 生コン工場での製造時における暑中対策について, コンクリート工学,

Vol.51, No.5, pp.442-445, 2013

- 11) 日本規格協会 JIS R 5201 (2015)
- 12) Mizuki Takigawa, Hiroshi Nemoto, Shin-ichiro Hashimoto, Shigeyuki Date: Effectiveness of Thermal Stimulation of Superplasticizers on Fresh Properties of Cement Mortar, Iranian Journal of Science and Technology, Transactions of Civil Engineering, Vol.46, pp.2765-2775, 2021
- 13) 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, 2015
- 14) 西祐宜: 化学混和剤の構造と作用機構を見る, コンクリート工学, Vol.53, Issue 5, pp.411-416, 2015
- 15) 佐川直也, 山西なお, 四方俊幸: 動的光散乱法を用いた化学修飾セルローズ希薄水溶液の粘弾性挙動に関する研究, 日本レオロジー学会誌, Vol.45, Issue 1, pp.57-63, 2016
- 16) 守屋慶隆, 太田晃: 高性能減水剤の最近の動向, 材料, Vol.43, No.491, pp919-929, 1994
- 17) 吉岡一弘, 坂井悦郎, 大門正機, 北原文雄: セメント粒子の分散に及ぼす高性能減水剤の立体障害効果の役割, コンクリート工学年次論文集, Vol.16, No.1, pp.335-340, 1994

## 4章 実際の施工を想定した際の化学混和剤への熱刺激効果

本章では、実際のコンクリート施工現場およびプレキャスト製品製造現場に化学混和剤の熱刺激技術を活用するにあたり、その効果の最大化に向けて、様々な条件設定に関する検討を行った。なお、本章の内容は筆者らがこれまでに発表してきたものの中から実際の施工を想定した際の化学混和剤への熱刺激効果について発表した代表的なもの<sup>1,2,3,4)</sup>を取りまとめる。

### 4.1 実験概要

第3章にて、化学混和剤に熱刺激を与えることで、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<sup>5,6)</sup>できた。しかし、この結果はフレッシュ時の流動性の変化のみを評価対象としている。一般的に実際の施工においてコンクリートの作業性の評価にはスランプ試験、スランプフロー試験の値が用いられることが多いが、同一スランプのコンクリートであっても加振時の挙動や鉄筋間の間隙通過性や充填性が異なることが報告されている<sup>7)</sup>。フレッシュコンクリートおよびモルタルの流動性を支配する基本的な物性として、こわばりや塑性粘度といったレオロジー特性も挙げられ、フレッシュコンクリートやモルタルの流動性を評価するための数値解析においては、レオロジー特性の評価は非常に重要である。

一般的なフレッシュコンクリートおよびモルタルの静置環境下のレオロジー特性に関する報告は数多くあるが、加振環境下におけるレオロジー特性に関する研究は少ない<sup>例えば8,9)</sup>。特に静置環境下と加振履歴を受けたものでは全く性状が異なる上、適切な施工や品質向上のためには、実際の施工の状況を想定した加振下におけるフレッシュコンクリートおよびモルタルの変形性や流動性などを評価することが重要である。また硬化過程において熱刺激効果によるフレッシュ性状への影響の副反応として凝結遅延を引き起こす可能性や硬化特性の低下も懸念される。既往の研究<sup>例えば10,11)</sup>でもポリカルボン酸系化学混和剤を使用したコンクリートの評価を行うには複数のアプローチが必要であり、その中でもレオロジー特性は実際の充填性、硬化する過程への影響にも直結するため、評価することが必要不可欠であると言われている。

本章では第3章で議論をしていない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について、経過時間毎にモルタルフロー値を測定し、モルタルの流動性と経時変化の関係を整理することによって検証した。熱刺激効果の有無に関わらず、施工環境下での評価を想定し、静置環境下でのレオロジー特性およびこわばりを定量的に評価した。また加振環境下におけるモルタルの締固め性の向上を目的とし、モルタルの塑性粘度と充填性の評価を行った。あわせて凝結特性、硬化特性を確認することで施工後の悪影響の有無についても確認を行った。なお、本章で使用している作業性は、一般的にワーカビリティといわれるコンクリートの変形および流動に対する抵抗性と材料分離抵抗性とを包括的に指すものである。また、こわばりについて、コンクリート中のセメントの凝結の始発開始以前のステージにおいて静置状態のコンクリートを動かすのに必要な外力が、時間経過にともなって増加する現象と定義<sup>12)</sup>した。

## 4.2 使用材料

表-4.1 に使用材料を示す。本実験では第 3 章で使用した材料と同じものを使用し実験を行った。すべてポリカルボン酸エーテル系化学混和剤を使用した。

表-4.1 使用材料

材料	記号	種類	密度(g/cm <sup>3</sup> )
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) ・ FM=2.95 ・ 吸水率：1.46%	2.69
化学混和剤	PCa	プレキャスト製品用 高性能減水剤 (ポリカルボン酸エーテル系)	-
	RMC	生コンクリート用 高性能 AE 減水剤 (ポリカルボン酸エーテル系)	-
	DP	高分散タイプの高性能減水剤 (ポリカルボン酸エーテル系)	-
	SK	高保持タイプの高性能減水剤 (ポリカルボン酸エーテル系)	-

### 4.3 実験条件

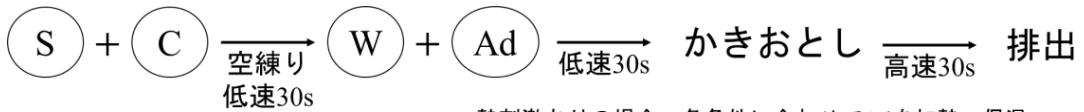
表-4.2 にモルタルの練混ぜ条件を示す。Case 4 では、モルタルフロー値の経時変化を観察するために化学混和剤の加熱温度と加熱時間を一定とした。DP, SK タイプについては分散性が大幅に異なるため S/C が 2.0 の条件下では所定の流動性の確保が困難であること、および化学混和剤の熱刺激効果をより確認しやすくすることを目的に、S/C を 1.0 とした。Case 5 では実際の施工現場を想定した際に化学混和剤への熱刺激効果の影響を評価するため、モルタルのレオロジー特性(塑性粘度)やこわばり、充填性の比較試験を行った。Case 6 および Case 7 では熱刺激効果による凝結特性ならびに硬化特性への影響を確認するためにそれぞれセメントペーストとモルタルで実験を行った。なお、Case 4, Case 5, Case 7 の実験について、化学混和剤の添加量は配合ごとに熱刺激効果を与えていない状態での 0 打フロー値が  $120 \pm 10\text{mm}$  になるように設定した。また Case 6 では標準軟度  $6 \pm 2\text{mm}$  になるように化学混和剤の添加量を設定した。

図-4.1 および図-4.2 にモルタルおよびセメントペーストの練混ぜ方法<sup>4)</sup>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を使用し、セメントペーストの練混ぜには 3 リットルの小型ホバート型ミキサを使用した。熱刺激効果を与えていない化学混和剤の場合においても同様の手順で練混ぜを行った。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室温  $20^{\circ}\text{C}$ 、湿度 60%とした。熱刺激効果の有無に関わらず、図-4.1 および図-4.2 に示すとおり化学混和剤は練混ぜ直前に水温  $20^{\circ}\text{C}(\pm 2^{\circ}\text{C})$  の練混ぜ水に混ぜ、投入した。本実験では第 3 章 3.3 と同様の加熱方法にて化学混和剤を加熱・保温した。



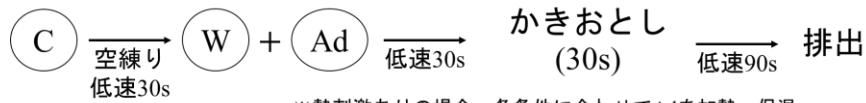
表-4.2 練混ぜ条件

条件	化学混和剤	W/C (%)	S/C	混和剤添加率 (Ad/C)	加熱温度 (°C)	加熱時間 (hr)
Case 4	PCa	30	2.0	0.56	60	24
	RMC			0.84		
	DP		1.0	0.40		
	SK			5.30		
Case 5	PCa	2.0	0.56			
	RMC		0.84			
Case 6	PCa	25	-	0.80		
	RMC			1.00		
Case 7	PCa	30	2.0	0.56		
	RMC			0.84		



※熱刺激ありの場合、各条件に合わせてAdを加熱・保温  
その後、取り出し、計量後、直ちにWに添加した

図-4.1 練混ぜ方法(モルタル : Case4, Case 5, Case 7)<sup>4)</sup>



※熱刺激ありの場合、各条件に合わせてAdを加熱・保温  
その後、取り出し、計量後、直ちにWに添加した

図-4.2 練混ぜ方法(セメントペースト : Case 6)<sup>4)</sup>

## 4.4 評価項目

### 4.4.1 モルタルフロー

第3章と同様に 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。本研究において、0 打フロー値、15 打フロー値をそれぞれ静置環境下、加振環境下での降伏値と近似する評価として採用し、評価を行った。また、加振環境下において熱刺激効果による降伏値の変化を 15 打フロー値の変化量として評価を行った。その際に第3章と同様に式(1)を用いて評価を行った。

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

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

### 4.4.2 モルタルのこわばり

モルタルのこわばりの程度を確認するため、ベーンせん断試験<sup>13)</sup>を行った。本研究でベーンせん断試験を用いた理由は一度、流動が停止したときにフレッシュコンクリートやフレッシュモルタルが再流動するために必要なせん断応力の大小を比較するためである。本研究ではこわばりをコンクリートの見かけの降伏値と関連があるものと仮定して実験を行った。図-4.3 および写真-4.1 にベーンせん断試験の概要図および試験時の様子を示す<sup>3)</sup>。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。十字に交差した羽根型ベーンをモルタル試料に挿入し、手動にてシャフトを回転させ、最大トルク値  $M_{max}$  を得た。本研究では既往の研究<sup>12,14)</sup>にならい式(5)に代入し、最大せん断応力を算出した。本実験では一定のせん断応力がかかるよう、回転数を 6rpm とし、手動ベーンを回転させた。また、本実験ではシャフトはφ8mm、ベーン幅およびベーンの高さは 30mm および 60mm のものを使用した。

$$\tau_v = \frac{M_{max}}{\pi \left( \frac{D^2 H}{2} + \frac{D^3}{6} \right)} \quad (5)$$

$M_{max}$  : 最大トルク値 (cN・m)

D : ベーン幅 (mm)

H : ベーンの高さ (mm)

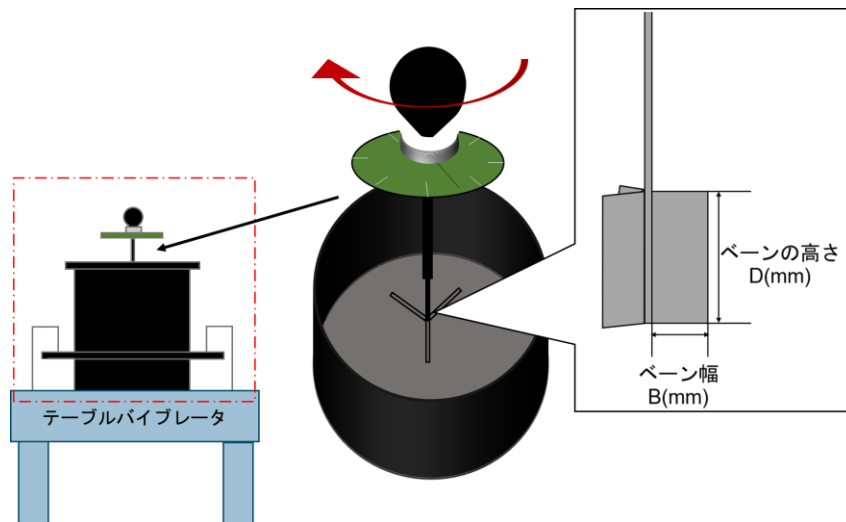


図-4.3 ベーンせん断試験の概要図<sup>3)</sup>

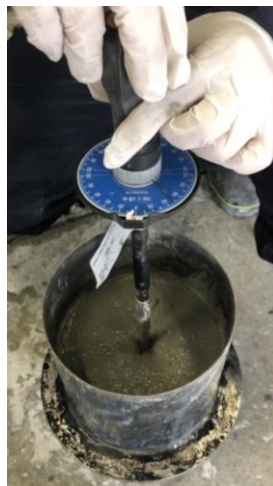


写真-4.1 ベーンせん断試験実施状況<sup>3)</sup>

#### 4.4.3 モルタルの塑性粘度

モルタルのレオロジー特性におよぼす熱刺激効果の影響を確認するため、羽根沈入式粘度測定器<sup>15,16)</sup>を用いて塑性粘度の評価を行った。図-4.4 および写真-4.2 に羽根沈入式粘度測定器の概略図および試験時の様子を示す<sup>3)</sup>。羽根沈入式粘度測定試験器がモルタルの塑性粘度の測定を行うに当たり公的な測定方法であり、静置環境下のみならず、加振環境下においても測定が可能な機構を有することが特徴である。一般的に塑性粘度の計測においては回転粘度計が広く用いられている。回転粘度計は計測用の円筒やシャフトが同じ位置で回転し続けるシステムとなっている。このため、モルタルやペーストなどの材料を計測する場合、回転による計測の進行に伴ってモルタルやペーストからせん断面に水分が滲出し、摩擦抵抗が低減される。これによって見かけのせん断応力が経時的に低下し続ける欠点がある。これに対して本試験装置は、被測定物に作用するせん断履歴は1回のみであり、前述の影響は排除できる。

図-4.4 に示すようにモルタル試料を詰めた円筒容器をセメント強さ試験に用いられるテーブルバイブレータに固定し、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、見かけの塑性粘度を測定するものである。容器に詰めた試料に対し、沈入羽根の質量を段階的に変えていき沈入時間を測定し、図-4.5<sup>3)</sup>に示すように、試験時に静置環境下・加振環境下でのモルタルに沈入した羽根が一定の速度で動いた時のせん断抵抗を測定することによって、変化するせん断ひずみ速度  $v(=L/T)$  とせん断応力  $\tau(=W/A)$  の変化の関係より、塑性粘度と降伏値を求める。そして、塑性粘度が既知の流体(塑性粘度が  $10\sim 300\text{Pa}\cdot\text{s}$  のシリコンオイル)を用いた実験により求めた見かけの塑性粘度との関係からモルタルの塑性粘度を算出する。なお、本実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埋まった状態から沈入させ、測定を開始した。本研究の測定では既往の研究<sup>12)</sup>を参考にテーブルバイブレータを  $40\text{Hz}$  で稼働させた。なお、ポンプ圧送や施工後の振動締固めなどの実際の施工現場を鑑み、静置・加振双方の環境下のもとでモルタルやコンクリートの粘性を比較・評価した。

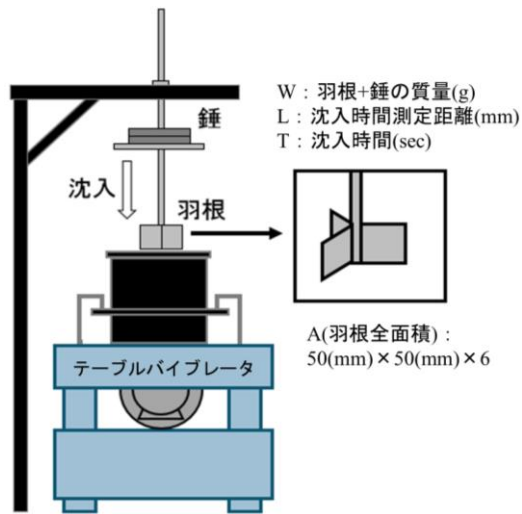


図-4.4 羽根沈入式粘度測定器の概要図<sup>3)</sup>



写真-4.2 塑性粘度測定状況<sup>3)</sup>

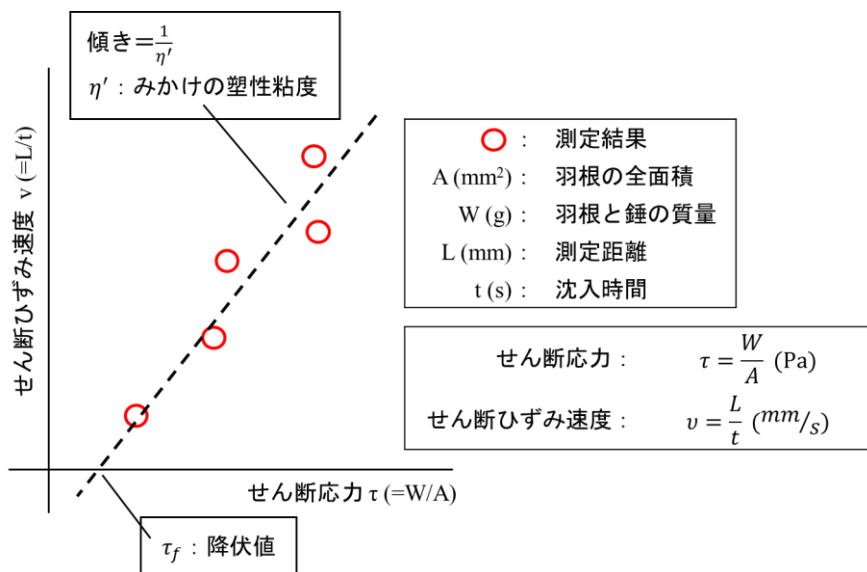


図-4.5 塑性粘度と降伏値の算定方法<sup>3)</sup>

#### 4.4.4 加振環境下におけるモルタルの充填性の変化

熱刺激効果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<sup>3)</sup>によって評価した。図-4.6<sup>3)</sup>にモルタル加振ボックス充填試験器の概略図を示す。試験器には、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。ボックス充填試験器の側面にはテーブルバイブレータ上で試験装置が移動しないように固定板を取り付けた。一般的に用いられる流動障害 R2 を模擬し、D6 を 25mm×4 の等間隔になるように3本設置した。

まず、写真-4.3<sup>3)</sup>のようにテーブルバイブレータ上に設置した後、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室上面を均し、1分間静置した後、仕切りゲートを引き上げ、同時にテーブルバイブレータの加振を開始した。振動周波数は羽根沈入式粘度測定試験と同じ40Hzで稼働させた。加振開始からB室の充填高さ95mmおよび150mmに到達することを目視により確認し、その際の経過時間を計測した。充填高さ95mmから150mmの移動時間から移動速度を算出し、これを間隙通過速度  $V_{\text{pass}}(\text{mm/s})$  と定義した。また、B室の充填高さ150mmまで到達した際の時間を完全充填時間と定義した。

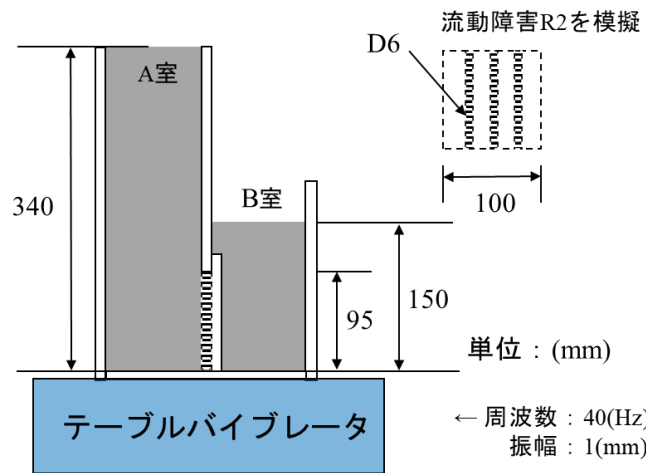


図-4.6 モルタル加振ボックス充填試験器の概要図<sup>3)</sup>

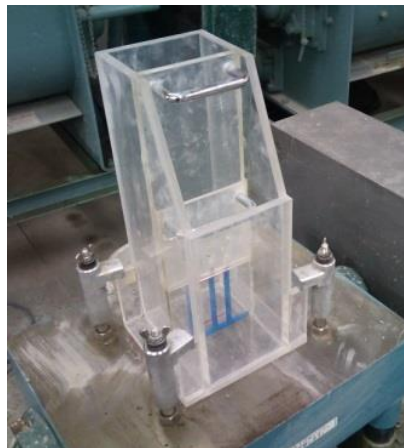


写真-4.3 モルタル加振ボックス充填試験器設置状況<sup>3)</sup>

#### 4.4.5 凝結特性ならびに硬化特性の確認

熱刺激効果による凝結特性ならびに硬化特性の確認を行うため凝結特性は JIS R 5201 附属書 B に準拠し、**写真-4.4** に示す手動式セメント凝結試験器を用いて行った。また硬化特性は JIS R 5201 「セメントの物理的試験方法」に準拠し、 $40 \times 40 \times 160\text{mm}$  の角柱供試体を用いて材齢 7 日および 28 日の圧縮強度を圧縮試験装置を用いて行い、熱刺激効果による圧縮強度への影響を確認した。



写真-4.4 手動式セメント凝結試験器外観



## 4.5 結果および考察

### 4.5.1 モルタルの流動性と経時変化の関係

図-4.7 および図-4.8 に、普通ポルトランドセメントを用いた PCa, RMC, DK, SK タイプの熱刺激効果の有無によるモルタル 0 打フロー値の経時変化を示す。今回の実験ではフレッシュコンクリートの流動性が時間経過に伴い失われる現象(以下、スランプロスとする)の確認の目的で行った。スランプロスはセメントの水和反応によって進行するため、施工時の充填不足や耐久性の低下を引き起こす。熱刺激効果によるモルタルの流動性の変化は第3章でも確認した通りであるが、スランプロスへの影響については未確認のため、検証を行った。

図-4.7 および図-4.8 より、PCa タイプおよび DP タイプにおいて練上がり直後は化学混和剤が分散性を発揮するが、練上がり後 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が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た。保持性が高い SK タイプにおいては、練上がり直後の 0 打フロー値と比較し、練上がり後 10 分の 0 打フロー値は約 2 倍に増加したことが確認された。その後の測定においても、練上がり後 30 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。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。既往の研究<sup>17,18,19)</sup>でポリカルボン酸系化学混和剤は他の原料ポリマーのものと異なり、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基本性能は関連していること、その分子構造によりセメント粒子の分散性や流動性の保持性にも差異があることが確認されている。また、ポリマーの含有量の程度によっても化学混和剤の基本性能が異なることも確認されている。また、第3章での流動性の変化やポリマー構造解析の結果からみても熱刺激効果によって流動性に変化が現れたと考えられる。

これらの結果から、保持ポリマーの含有量が多いほど、流動性が向上するということのみならず、高い流動性が長時間維持することを新たに確認した。このことは、熱刺激効果によって絡まりあったポリマーが解砕・伸展することで見かけ上のポリマーサイズが大きくなったことが寄与しているものと推察される。

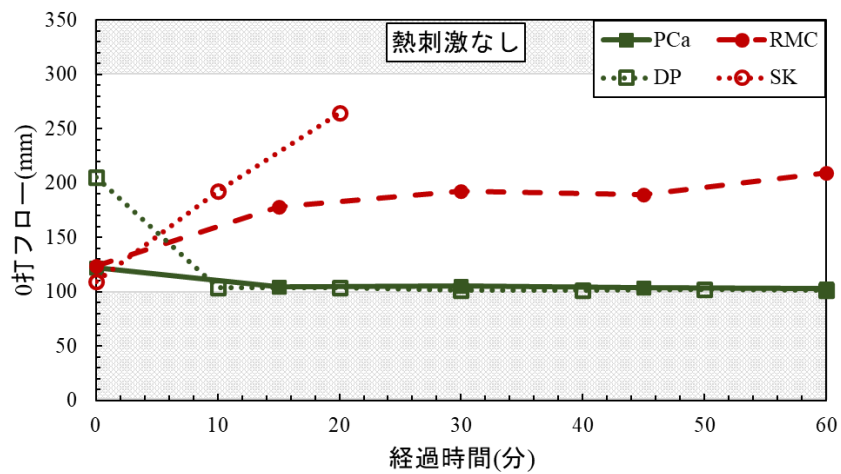


図-4.7 0打フローの経時変化(熱刺激前)

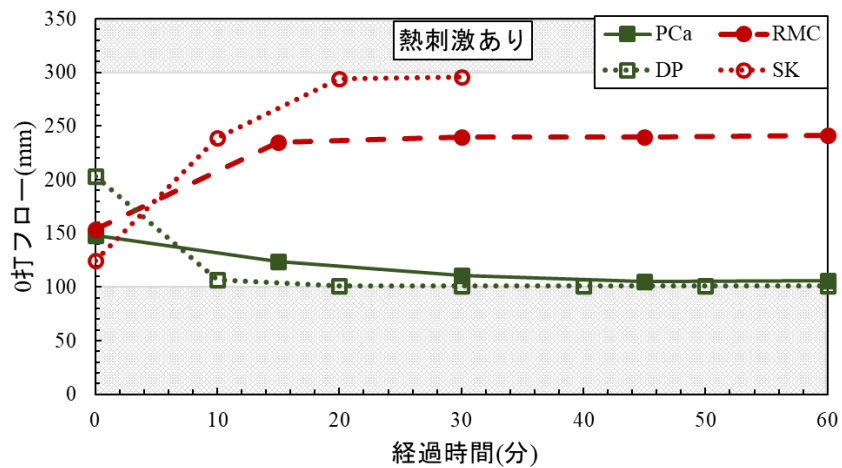


図-4.8 0打フローの経時変化(熱刺激後)

#### 4.5.2 静置環境下でのモルタルの塑性粘度やこわばりにおよぼす熱刺激効果

静置環境下での塑性粘度およびこわばりの程度の結果を図-4.9 および図-4.10 に示す。図-4.9 および図-4.10 は静置環境下において、熱刺激効果による塑性粘度ならびにこわばりの程度の変化を化学混和剤の種類別に整理した。

図-4.9 および図-4.10 より、熱刺激効果により PCa タイプは約 12%, RMC タイプは約 45%, それぞれ塑性粘度の低減効果が確認された。また、こわばりの程度も PCa タイプは約 11%, RMC タイプは約 16%の低減効果が確認された。既往の研究<sup>13)</sup>において、水和初期におけるセメント粒子の凝集がモルタル/コンクリートのこわばりを引き起こす原因と報告されている。セメント粒子の凝集の程度はモルタル/コンクリートのフレッシュ性状の品質を確認するための指標の 1 つであり、特にセメント粒子が凝集しやすい場合、セメントの分散性が低下するためセメントの水和反応速度と組織形成が変わることから硬化特性に影響を与えることが広く知られている。既往の研究<sup>20)</sup>でポリカルボン酸系化学混和剤は立体障害効果により分子間力が弱くなったことから、他の原料ポリマーの化学混和剤に比べてセメントの分散性が高いことが確認されている。例えば Yuta Ohtsuka らの研究<sup>21)</sup>でもコンクリートの流動性と塑性粘度の経時変化の測定を応力制御型の回転粘度計を使用し測定をしている。その結果、化学混和剤の分子構造の影響により、ポリカルボン酸系化学混和剤とナフタレンスルホン酸とを比較すると、ポリカルボン酸系化学混和剤の方が見かけの塑性粘度が低く、優れた流動性を保持することが確認されている。また Jacek Gołaszewski らの研究<sup>22)</sup>ではナフタレンスルホン酸系化学混和剤とポリカルボン酸系化学混和剤を使用しコンクリートのレオロジー特性への影響を PC レオロメータ(高機能の回転粘度計)にて確認している。この PC レオロメータでは事前に設定した回転数をパドルにかけ、パドルにかかる試料のせん断抵抗をトルク値として計測している。その結果、ナフタレンスルホン酸系化学混和剤は降伏値が増加し、作業性を低下させたことが確認されている。他にも Satish Chandra らの研究<sup>23)</sup>でもポリカルボン酸系化学混和剤よりもナフタレンスルホン酸系、メラニンスルホン酸系化学混和剤の方が経時的なスランプロスや流動性の低下率が大きいことが確認されている。これはナフタレンスルホン酸やメラニンスルホン酸の分子構造が直鎖型であり、ポリカルボン酸系化学混和剤とは異なる作用機構を有しているからである<sup>24,25)</sup>。既往の研究だけでなく第 3 章の研究成果、4.5.1 の結果を鑑みて考

えるとポリカルボン酸系化学混和剤は他の原料ポリマーの化学混和剤よりもセメント粒子が凝集しにくいことがわかる。また熱刺激効果によってセメント粒子の分散性が向上することによってさらにセメント粒子が凝集しにくくなり、こわばらなくなったと考えられる。よって、熱刺激効果により流動性の保持・向上だけでなく、セメント粒子の分散性が向上することによって粒子の凝集しにくくなり、こわばらなくなったと考えられる。よって、熱刺激効果はモルタルの流動性の向上と流動性の保持に効果があるだけでなく、こわばりの低減効果もあることが確認された。

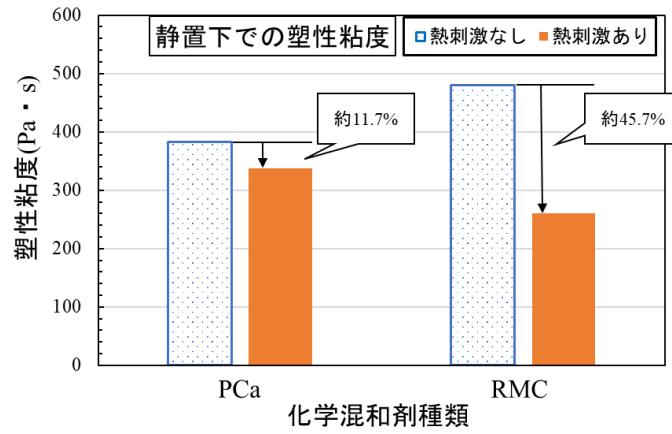


図-4.9 静置下での塑性粘度におよぼす熱刺激効果

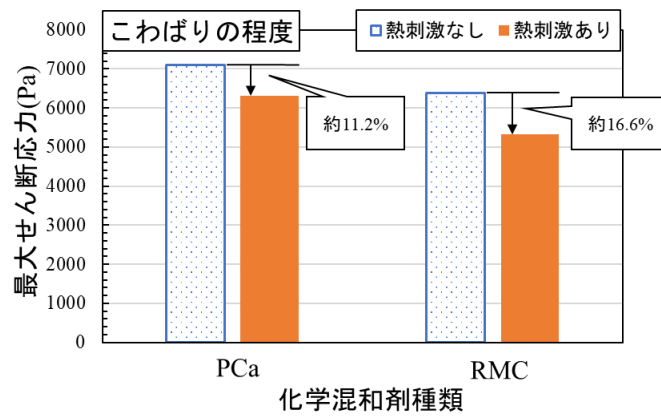


図-4.10 モルタルのこわばりにおよぼす熱刺激効果

#### 4.3.5 加振環境下でのモルタルの塑性粘度や充填性におよぼす熱刺激効果

##### 4.5.3.1 熱刺激効果によるモルタルの流動性の変化量および塑性粘度の変化

図-4.11 および図-4.12 に 2 種類の化学混和剤について、加振環境下における熱刺激効果によるモルタルの流動性の変化量および塑性粘度の変化をそれぞれ示す。図-4.11 および図-4.12 は加振環境下において、熱刺激効果によるフロー値の変化量ならびに塑性粘度の変化を化学混和剤の種類別に整理した。

図-4.11 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-4.12 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効果をより強く受けることが確認された。このような結果になった理由として、化学混和剤に熱刺激効果により見かけのポリマーサイズが大きくなり、流動性が向上したことが関係していると考えられる。これまでの研究で書かれている見かけ上のポリマーサイズの大小はアインシュタイン-ストークス式に定義されている流体力学的半径を基として考えられている。既往の研究でも確認されているが、ポリマーの主鎖、側鎖の長さによって流動性や充填性に影響を与える<sup>26,27,28)</sup>。また、ポリカルボン酸系化学混和剤に含まれているようなエチレンオキサイド鎖をもつポリマーの特性として、主鎖に比べて側鎖が長く、側鎖の密度が大きいとセメント粒子は凝集しにくく、スランプロスが起こりにくいことも確認されている<sup>24,25,26)</sup>。その他にも側鎖が長いポリカルボン酸系化学混和剤は側鎖の長さを変更することでレオロジー特性が改善されたという報告もある<sup>29)</sup>。また、これまでの研究で立てた仮説と照らし合わせると仮に主鎖の長さが同じだった場合は側鎖の長さが短い、もしくは側鎖間が密であるほど、初期の分散性が低い、熱刺激効果を受けることだからありあつたポリマーが解け、流動性が向上しただけでなく、塑性粘度にも影響を与えたと推察される。

##### 4.5.3.2 RMC タイプにおける加振環境化でのフロー値の変化と塑性粘度の関係

図-4.13 に RMC タイプにおける加振環境化でのフロー値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、フロー値が大きくなる(≒降伏値が小さくなる)と塑性粘度は低下傾向にある<sup>30)</sup>。熱刺激効果によってフロー値

が大きくなることで図-4.13のとおり、熱刺激効果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<sup>30)</sup>のとおり直線関係になる。しかし、同一フロー値であっても塑性粘度のみが低減していることから、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効果による塑性粘度の低減効果は単にフロー値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察される。

#### 4.5.3.3 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

図-4.14 および図-4.15 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。図-4.14 は加振環境下において、熱刺激効果による充填性への影響を確認し、化学混和剤別で結果を整理した。また、図-4.15 も同様に加振環境下において、熱刺激効果による充填性への影響を塑性粘度とあわせて評価した。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。

図-4.14 および図-4.15 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、充填性が向上することが確認された。また同等のフロー値でも熱刺激効果を与えた化学混和剤を使用したモルタルの塑性粘度が低下することも確認された。

本研究の結果より、化学混和剤を単に加熱するというきわめて単純な処理によって得られる熱刺激効果により塑性粘度の低減と同時に充填性の向上も見込める結果となった。既往の研究でも確認されているとおり、一般的には塑性粘度が増加すると充填性が低下すると言われている。その為、ポンプ圧送時の圧送抵抗が大きく、流動速度(変形速度)の低下につながり、ひいては施工速度の低下を引き起こすことがある。一方で材料分離抵抗性の改善といったポジティブな効果も期待することができる。しかし、充填性の向上に重きを置いた場合、塑性粘度が低減させることが効果的であり、さらに、ポンプ圧送性における管内圧力低減<sup>31)</sup>、打込み時の巻込み

空気の減少による表面美観の向上といったポジティブな効果を期待することができる。しかし、材料分離を引き起こしやすいため、高密度配筋の場合、骨材とモルタル分が分離することによる施工不良を起こすリスクが増大する。こうした理由から、一般的には充填性の向上と材料分離の防止を両立させることは難しいと考えられる。したがって、塑性粘度か充填性の片方のみを上げすぎても、下げすぎても不具合が生じるため、両者のバランスに配慮した配合設計が必要となる。本研究の結果より熱刺激効果は塑性粘度を低減することで間隙通過速度が向上したことから充填性の向上につながると考えられる。しかし、塑性粘度の低減効果について、高流動コンクリートのような材料分離抵抗性が重要な配合の場合は熱刺激効果によりポンプ圧送時の管内閉塞のリスクが増大するといったマイナスの作用を引き起こす可能性が考えられる。そのため W/C や S/C の修正や粉体量の調整が必要であると考えられる。



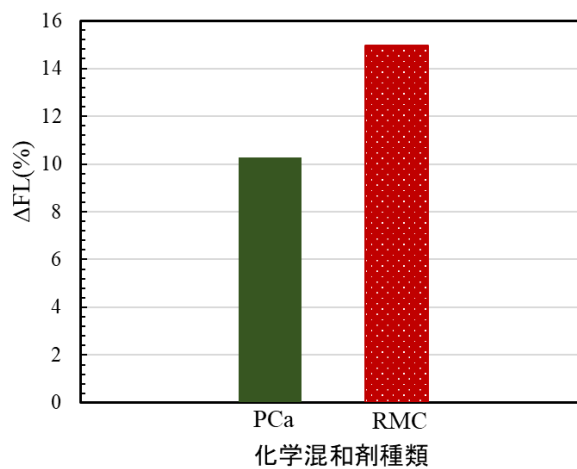


図-4.11 化学混和剤種類と加振環境下での流動性の変化量

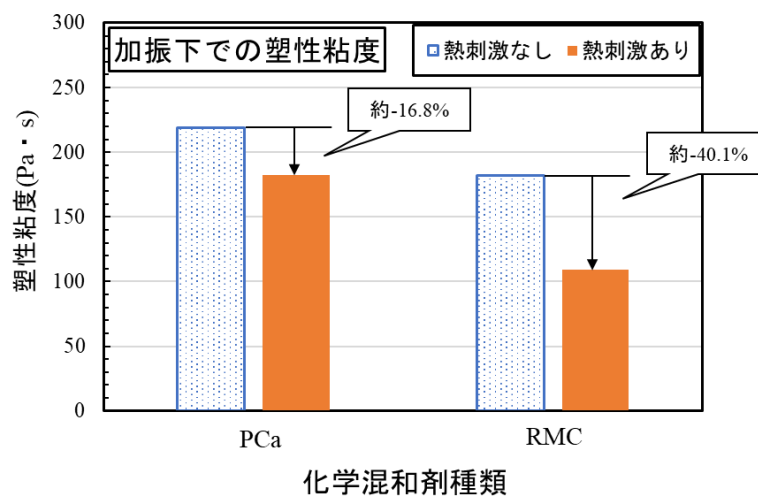


図-4.12 化学混和剤種類と塑性粘度の関係

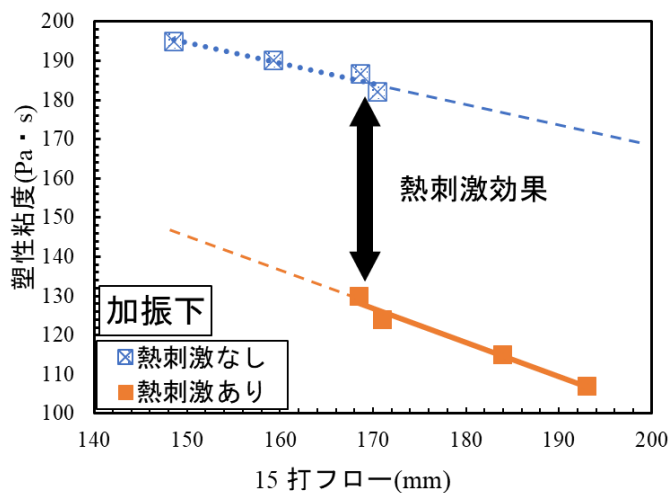


図-4.13 RMCタイプにおける加振環境下でのフロー値の変化と塑性粘度の関係

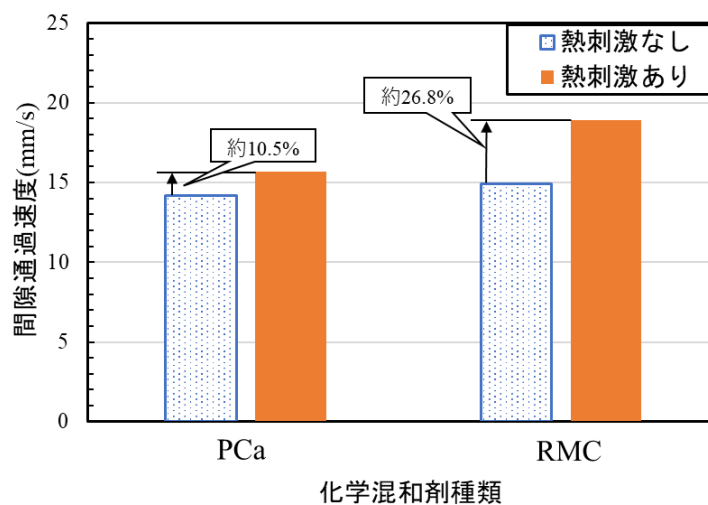


図-4.14 化学混和剤種類と熱刺激効果における間隙通過速度の変化

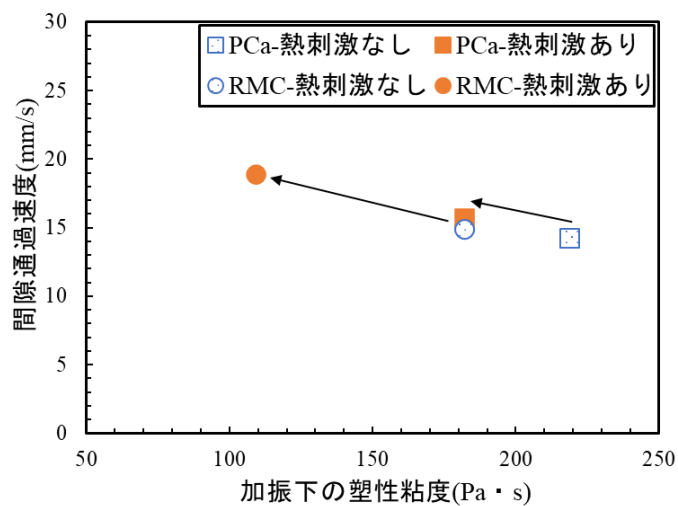


図-4.15 加振環境下でのモルタルの塑性粘度と流動性の関係

#### 4.5.4 凝結特性ならびに硬化特性の確認

図-4.16 および図-4.17 に PCa タイプおよび RMC タイプにおける凝結時間におよぼす熱刺激の影響を示す。手動式セメント凝結試験器の測定針がセメントペーストに貫入した長さ(以下、貫入距離とする)を確認することで熱刺激効果により終結に影響があるか化学混和剤別に結果を整理した。図-4.16 および図-4.17 より熱刺激効果による凝結時間の終結に大きな差はみられなかった。また、図-4.18 および図-4.19 に材齢 7 日および材齢 28 日における圧縮強度におよぼす熱刺激効果を示す。材齢 7 日の場合、PCa タイプおよび RMC タイプのどちらの化学混和剤においても圧縮強度は同程度であった。また材齢 28 日においても同様に PCa タイプおよび RMC タイプのどちらの化学混和剤においても熱刺激効果による圧縮強度の差は約 1~4%となり、大きな差はないと考えられる。一般的にコンクリートは様々な性能の確保を目的として化学混和剤を用い、流動性を向上させるためには化学混和剤の使用量も増加する傾向にある<sup>32)</sup>。また、化学混和剤の使用量が増加することによって凝結遅延が発生する傾向がある<sup>33)</sup>。しかし、凝結時間試験および圧縮強度試験それぞれの結果から、熱刺激効果が硬化特性に影響をおよぼさないことが示された。

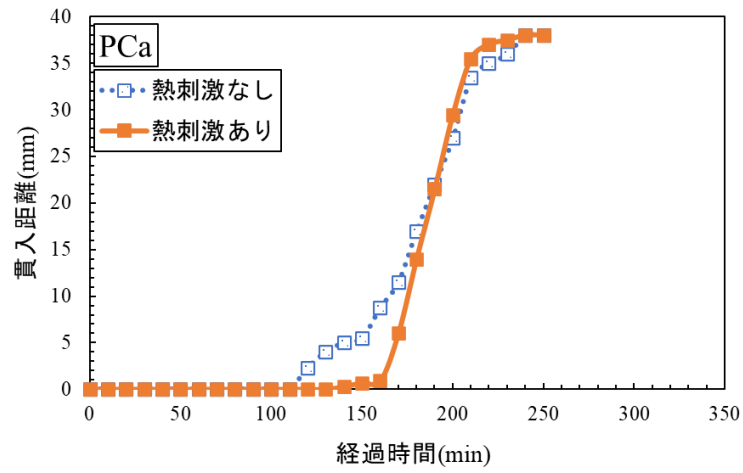


図-4.16 凝結時間におよぼす熱刺激効果の影響(PCa タイプ)

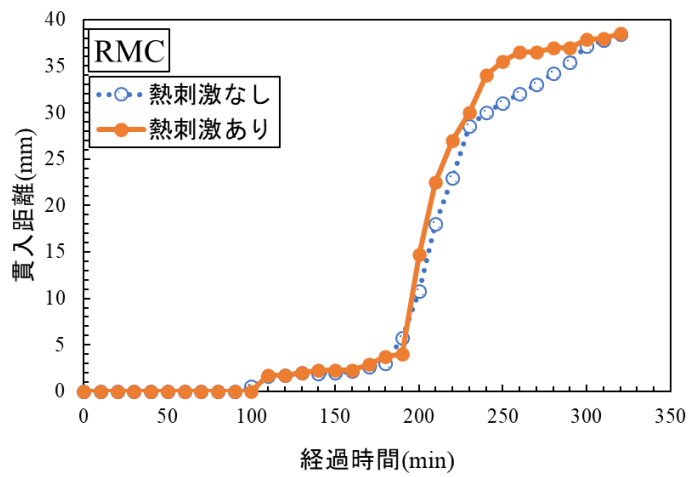


図-4.17 凝結時間におよぼす熱刺激効果の影響(RMC タイプ)

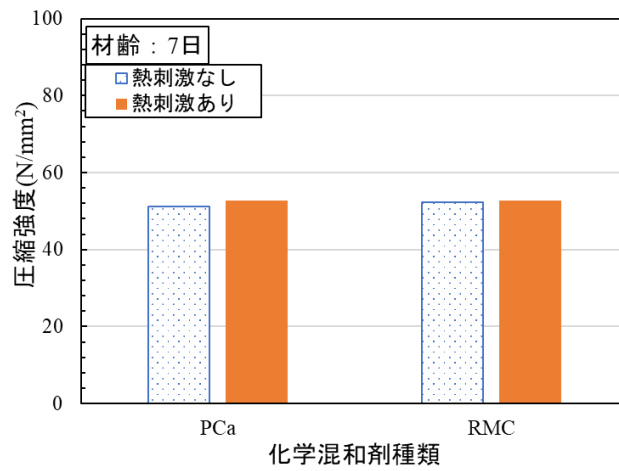


図-4.18 熱刺激効果と圧縮強度の関係(材齢7日)

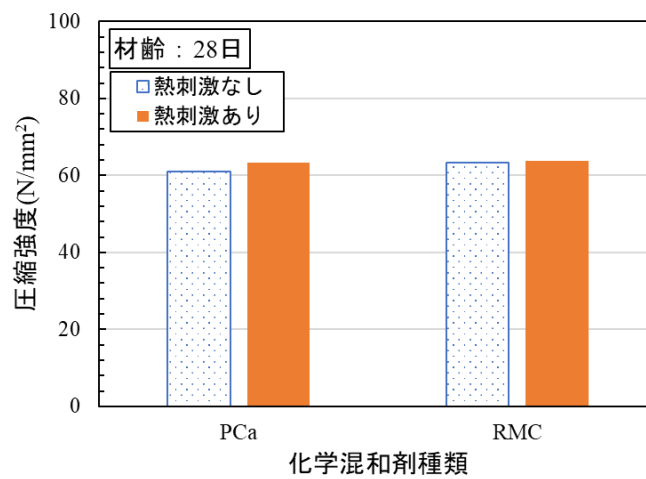


図-4.19 熱刺激効果と圧縮強度の関係(材齢28日)

## 4.6 まとめ

本章の結果より、化学混和剤への熱刺激効果により初期の分散性の向上、スランプの保持および塑性粘度の低減、それらによる充填性の向上が期待できることが確認された。また硬化特性への影響もないことから、熱刺激による耐久性への影響は限りなく少ないと考えられる。特に充填性に関して、例えば1日あたり153m<sup>3</sup>のコンクリート打設<sup>34)</sup>を仮に7時間で行う場合、毎時21.8m<sup>3</sup>程度のコンクリート打設を行うこととなる。化学混和剤に熱刺激を与えることで充填性が約26%向上すると仮定すると、153m<sup>3</sup>すべての打設を完了し終えるのにかかる時間が概ね5.6時間となり、1.4時間の施工時間短縮が可能となる。しかしながら、この試算結果はあくまでもモルタルレベルでの実験結果に基づくものであり、施工環境のすべて(コンクリートの配合、生コン車の運搬時間・距離など)を考慮しているわけではない。したがって実際の現場施工の計画においてはそのための予備試験が必要であると考える。また、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・保持性についても現状では精査することができていない。今後はさらなる検証をしていく必要があると考える。

本研究の範囲において主な知見を以下に整理する。

- (1) 化学混和剤に熱刺激を与えることでモルタルの凝結特性、硬化特性へ影響を与えないことが確認された。
- (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程、熱刺激効果が高いことが確認された。また、スランプ保持特性にも悪影響をおよぼさないことが確認された。
- (3) 静置環境下において熱刺激を与えることにより塑性粘度の低減効果だけでなく、モルタルのこわばりも軽減されることが確認された。これは熱刺激効果により、セメント粒子が凝集しにくくなったことに起因する。
- (4) 熱刺激を与えることにより加振環境下においても塑性粘度が低下し、間隙通過速度が速くなった。このことから充填性が向上すると考える。
- (5) 流動性向上だけでなく、充填性の向上についてもPCaタイプの化学混和剤よりもRMCタイプの方が顕著な熱刺激効果を示すことが確認された。

## 【参考文献】

- 1) 瀧川瑞季, 佐々木海渡, 喜多理王, 伊達重之: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.41, No.1, pp.1139-1144, 2019
- 2) Masato Saito, Mizuki Takigawa, Hiromitsu Koyama, Yoshiki Uno, Shigeyuki Date: Effect of Thermal Stimulation of Superplasticizer on Basic Properties of Mortar, Material Science Forum, Vol.1053, pp.315-322, 2021
- 3) Mizuki Takigawa, Hiroshi Nemoto, Shin-ichiro Hashimoto, Shigeyuki Date: Effectiveness of Thermal Stimulation of Superplasticizers on Fresh Properties of Cement Mortar, Iranian Journal of Science and Technology, Transactions of Civil Engineering, Vol.46, pp.2765-2775, 2022
- 4) 勝岡夏那, 齋藤真慧, 瀧川瑞季, 伊達重之: 化学混和剤の各種性能におよぼす熱刺激の効果, コンクリート工学年次論文集, Vol.44, No.1, pp.190-195, 2022
- 5) Mizuki Takigawa, Faraidoon Rahmanzai, Rio Kita, Shigeyuki Date: Basic Research of Improving the Mortar Flow by Thermal Stimulation to Superplasticizer, MATEC Web of Conferences 278, 01003, pp.1-6, 2019
- 6) Mizuki Takigawa, Yu Bomura, Shin-ichiro Hashimoto, Shigeyuki Date: Effect of thermal stimulation on various characteristics of superplasticizer, International Journal of Engineering and Technology, Vol.11, No.4, pp.262-266, 2019
- 7) 藤倉裕介: コンクリートの静置、振動下のレオロジー特性が充填性能に与える影響に関する基礎的研究, フジタ技術研究報告, 第 51 号, pp.21-26, 2015
- 8) Takuya Saito, Yusuke Fujikura, Shin-ichiro Hashimoto, Shigeyuki Date: Study on the Rheological Properties of Fresh Mortar under Vibration, International Journal of Structural and Engineering Research, Vol.4, No.3, pp.291-265, 2015
- 9) 村田二郎, 越川茂雄, 大作淳: フレッシュコンクリートの物性値測定法に関する共通試験結果, コンクリート工学, Vol.26, No.8, pp.20-29, 1988
- 10) Thomas Mezger: The Rheology Handbook (2nd Edition), Vincent Network, Hannover Coatings Compendia, 2006
- 11) Glem H. Kirby, Jennifer A. Lewis: Comb Polymer Architecture Effects on the Rheological Property Evolution of Concentrated Cement Suspensions, Journal of the

- American Ceramic Society, Vol.87, Issue 9, pp.1643-1652, 2004
- 12) Hiroshi Nemoto, Shuya Hirano, Shin-Ichiro Hashimoto, Shigeyuki Date: Experimental Verification of Chemical Admixture to Reduce Stiffness of Concrete, *Kye Engineering Materials*, Vol.853, pp.198-208, 2020
  - 13) 平野修也, 西祐宜: ベーンせん断試験によるフレッシュコンクリートのハンドリングの評価に関する実験的研究, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.40, No.1, pp.1107-1112, 2018
  - 14) 柴田徹: 粘土のベーンせん断強度に関する研究, *土木学会論文集*, Vol.1967, No.138, pp.39-48, 1967
  - 15) Daiki Takehisa, Ichio Ide, Shin-ichiro Hashimoto, Shigeyuki Date: Study on Improvement of Vibration Compaction Performance of Fresh Mortar, *International Journal of Structural and Civil Engineering Research* Vol.7, No.1, pp.40-45, 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, *土木学会第55回年次学術講演会*, V-406, pp.814-815, 2000
  - 17) Daisuke Hamada, Takahiro Sato, Fujio Yomoto, Tatsuya 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*, American Concrete Institute, Vol.195, pp.291-304, 2000
  - 18) Kazuo Yamada, Shoichi Ogawa, Shunsuke Hanehara: Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase, *Cement and Concrete Research*, Vol.31, Issue 3, pp.375-383, 2001
  - 19) Hans Henrik Bache: Densified cement-based ultrafine particle-based material, *Proceedings of the 2th International Conference on Superplasticizer in Concrete*, Ottawa, No.6, pp.1-34, 1981
  - 20) Robert J. Flatt: Dispersion forces in cement suspensions, *Cement and Concrete Research*, Vol.34, Issue 3, pp.399-408, 2004
  - 21) Yuta Ohtsuka, Daiki Atarashi, Masahiro Miyauchi, Etsuo Sakai: Action Mechanism of Superplasticizer in Consideration of Early Hydration of Cement, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol.13, pp.373-378, 2015
  - 22) Jacek Gołaszewski, Janusz Szwabowski: Influence of superplasticizers on rheological



- behaviour of fresh cement mortar, *Cement and Concrete Research*, Vol.34, Issue 2, pp.235-248, 2004
- 23) Satish Chandra, Joakim Björnström: Influence of superplasticizer type and dosage on the slump loss of Portland cement mortars–Part II, *Cement and Concrete Research*, Vol.32, Issue 10, pp.1613-1619, 2002
- 24) Akira Ohta, Tomomi Sugiyama, Yoshio Tanaka: Fluidizing Mechanism and Application of Polycarboxylate-Based Superplasticizers, 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Vol.173, SP-173, pp.359-378, 1997
- 25) 杉山知巳, 松尾茂美, 太田晃: ポリカルボン酸系化学混和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
- 26) Qianping Ran, Ponisseril Somasundaran, Changwen Miao, Jiaping Liu, Shishan Wu, Jian 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, Issue 2, pp.624-633, 2009
- 27) Etsuo Sakai, Kazuo Yamada, Akira Ohta: Molecular Structure and Dispersion-Adsorption Mechanisms of Comb-Type Superplasticizers Used in Japan, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol.1, No.1, pp.16-25, 2003
- 28) Süleyman Özen, Muhammet Gökhan Altun, Ali Mardani, Kambiz Ramyar: Effect of main and side chain length change of polycarboxylate-ether-based water-reducing admixtures on the fresh state and mechanical properties of cementitious systems, *Structure Concrete*, Vol.21, Issue S1, pp.1-12, 2021
- 29) Andreas Leemann, Frank Winnefeld: The effect of viscosity modifying agents on mortar and concrete, *Cement and Concrete Composites*, Vol.29, Issue 5, pp.341-349, 2007
- 30) 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, pp.185-190, 2006
- 31) 伊達重之, 長谷川聖史, 室賀陽一郎, 辻幸和: モルタルの粘性に及ぼす分割練混ぜの効果, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.27, No.1, pp.991-996, 2005
- 32) Antoni Antoni, James Gabriel Halim, Owen Chandra Kusuma, Djwantoro Hardjito:

Optimizing Polycarboxylate Based Superplasticizer Dosage with Different Cement Type, *Procedia Engineering*, Vol.171, pp.752-759, 2017

- 33) 魚本健人, 大下健二: 高性能減水剤によるコンクリートの凝結遅延に関する基礎的研究, *コンクリート工学論文集*, Vol.5, Issue 1, pp.119-129, 1994
- 34) 国土交通省大臣官房技術調査課: 国土交通省土木工事標準積算基準書<河川・道路編>(平成 28 年度版), 2016

## 5章 化学混和剤への熱刺激技術の適用性

本章では、これまでの研究成果を踏まえ熱刺激技術を実際の施工現場やプレキャスト製品工場への適用性に関する検討を行った。なお、本章の内容は筆者らがこれまでに発表してきたものの中から実際の施工を想定した際の化学混和剤への熱刺激効果について発表した代表的なもの<sup>1,2,3,4)</sup>を取りまとめる。

### 5.1 実験概要

第3章、第4章までの研究では、化学混和剤に熱刺激を与えることで流動性、充填性の向上・改善にもつながることが確認された<sup>5)</sup>。また熱刺激効果は化学混和剤の分子量に影響せず、ポリマーの立体投影面積が変化することも確認された<sup>6)</sup>。よって熱刺激効果は化学混和剤中の絡み合ったポリマーの解砕・伸展効果を促していることが確認された<sup>7)</sup>。

これまでの研究成果を踏まえ、実際の施工現場やプレキャスト製品工場へ化学混和剤への熱刺激技術の適用を想定した場合、例えば、一度熱刺激を与えた化学混和剤について、その後冷却されても効果が持続することが確認されれば、実際の施工現場でも応用しやすいと考えられる。

この他、熱刺激効果による練混ぜ時間の短縮効果を期待することができる。一般的にJIS生コンクリートの練混ぜ時間が1分程度であると言われている。それに対し高強度コンクリートや繊維や特殊な材料を添加する等、1m<sup>3</sup>あたりの配合において材料・粉体量が多い場合は練混ぜに時間がかかることが知られている<sup>8)</sup>。例えば超高強度繊維補強コンクリートは土木学会「超高強度繊維補強コンクリートの設計・施工指針(案)」に水粉体比は約8%と極めて低く、一般的なコンクリートよりも粘性も高くなるため練混ぜに時間がかかることを指摘されている<sup>9)</sup>。その一方で化学混和剤に熱刺激を施すことにより、化学混和剤中のポリマーの立体投影面積が増大し、セメント粒子とポリマーとの吸着効率が向上する。これにより、所定の流動性を得るまでの時間を短縮させることが可能であると考えられる。なお本研究では、コンクリート製造時のサイクルタイムに直結する練混ぜ時間の早さについて、練混ぜの瞬発性と定義した。練混ぜ瞬発性が高い方が所定の分散性ならびに流動性が得られるまでに必要な練混ぜ時間が短くなることを意味する。

また、生コンクリートの製造に使用される化学混和剤は出荷直後のフレッシュな

製品・状態でない場合がほとんどである。化学混和剤メーカーや生コンクリート工場の貯蔵タンク内で長期間にわたり保管されていたものが使用されているケースも考えられる。実際に長期にわたり保管されていた化学混和剤を使用してコンクリートを練り混ぜた場合、同一材料、同一添加量でも所定の作業性を確保できないことが経験的に知られている。これは第2章 2.4 で記載しているような化学混和剤中のポリマーの絡み合いの程度が影響していると考えられ、ポリマーの絡み合いの程度の差によるモルタル/コンクリートの流動性への影響や熱刺激効果の有効性については未検討である。

本章では熱刺激技術を実際の施工現場や製品工場等への適用性に関する検討として、化学混和剤に熱刺激を与えた後、徐冷に冷却し、それを用いてモルタルを練り混ぜ、化学混和剤の熱刺激効果の持続性の確認を行った。また、練混ぜ時の瞬発性に着目し、化学混和剤への熱刺激効果が練混ぜ瞬発性に与える影響について流動性の確認だけでなく練混ぜ時に消費する最大電流を用いて確認した。あわせて静置環境下での長期保管を模擬し、化学混和剤に遠心力を作用させて、溶質であるポリマーを強制的に沈降、分子間距離の短縮を試みた。そのうえで遠心処理を施した化学混和剤の流動性の変化の検証だけでなく、熱刺激効果によるモルタルの流動性への影響を評価した。

## 5.2 熱刺激効果の持続性

### 5.2.1 使用材料

表-5.1 に使用材料を示す。本章では第3章，第4章で使用しているポリカルボン酸エーテル系化学混和剤(PCa タイプ，RMC タイプ)と同じものを使用した。

表-5.1 使用材料 (Case 8)

材料	記号	種類	密度(g/cm <sup>3</sup> )
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) ・ FM=2.95 ・ 吸水率：1.46%	2.69
化学混和剤	PCa	プレキャスト製品用 高性能減水剤 (ポリカルボン酸エーテル系)	-
	RMC	生コンクリート用 高性能 AE 減水剤 (ポリカルボン酸エーテル系)	-

### 5.2.2 実験条件

表-5.2 に練混ぜ条件を示す。第3章および第4章と同様の方法で化学混和剤の加熱・保温を行った。その後、熱刺激効果が冷却後も持続されるか検証を行うため、60℃の恒温槽で加熱した化学混和剤を取り出した後、室温 20℃，湿度 60%の恒温室にて試験材齢である 1，7，14，28 日まで所定の材齢まで徐々に冷却した。その際、化学混和剤が入っているポリプロピレン製の小瓶は加温用のビーカーから取り出し、恒温室で静置した。

表-5.2 練混ぜ条件

	化学混和剤	W/C (%)	S/C	混和剤添加率 (Ad/C)	加熱温度 (°C)	加熱時間 (hr)
Case 8	PCa	30	2.0	0.56	60	0.5, 24
	RMC			0.84		

### 5.2.3 練混ぜ方法

図-5.1 に練混ぜ方法を示す<sup>1)</sup>。モルタルの練混ぜには 20 リットルのホバート型ミキサを使用した。熱刺激を与えていない場合においても同様の手順で練り混ぜた。

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室温 20℃、湿度 60% とした。また、化学混和剤は練混ぜ直前に練混ぜ水に投入した。

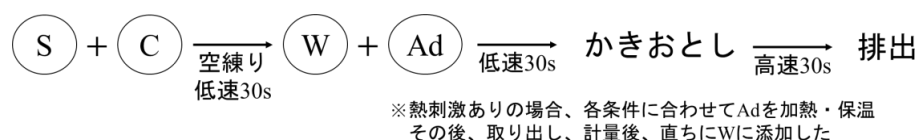


図-5.1 練混ぜ方法 (Case 8) <sup>1)</sup>

#### 5.2.4 評価項目

第3章、第4章と同様に 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、フロー値での評価を行った。また、モルタルフロー値におよぼす熱刺激の効果における比較を行うために式(1)を用いた。

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

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

#### 5.2.5 結果および考察

図-5.2 および図-5.3 に各化学混和剤への熱刺激効果の持続性を示す。縦軸に  $\Delta FL$ 、横軸に熱刺激後に室温 20℃、湿度 60%の恒温室にて徐々に冷却保管を行った期間(以下、徐冷保管期間とする)をとることで熱刺激効果の持続性の確認を行った。これらの結果から、PCa タイプは加熱後 1 日で大幅に分散性が低下し、加熱後 14 日経過するとほぼ効果が消失することが確認された。一方、RMC タイプは加熱後 7 日で初期の効果の約 1/3 までに低下するものの、その後は加熱後 4 週までそれ以上の効果の消失が無いことが確認され、PCa タイプに比べて RMC タイプは熱刺激の効果がより長く保持されることが確認された。

この結果より、熱刺激効果によりポリマー構造に解砕・伸展効果が働くことでポリマーのサイズが大きくなる<sup>6)</sup>が、徐冷期間を設けることにより、徐々に熱刺激前のポリマー構造に戻ると考えられる。またポリマーのブラウン運動の活性度は環境温度に依存する<sup>10)</sup>ため熱刺激効果を与えた直後は活発であっても徐冷されていく過程で化学混和剤そのものの温度が低下することから、流動性にも影響が現れたと

考えられる。また、化学混和剤内のポリマーの主鎖および側鎖の長さや間隔により熱刺激効果の持続性も変化するのではないかと考えられる。

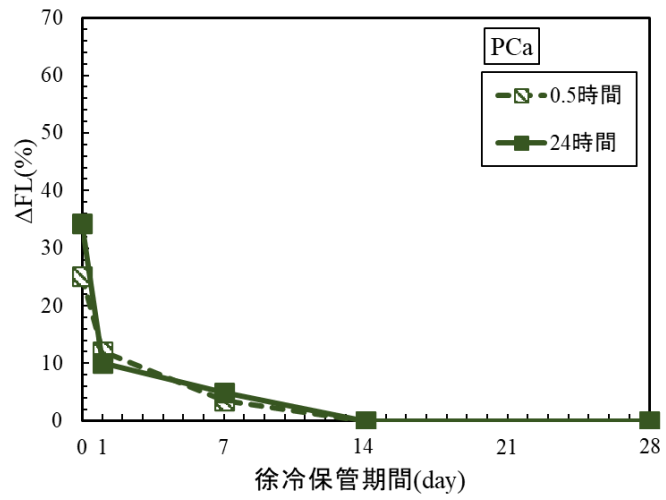


図-5.2 熱刺激効果の持続性の変化(PCa タイプ)

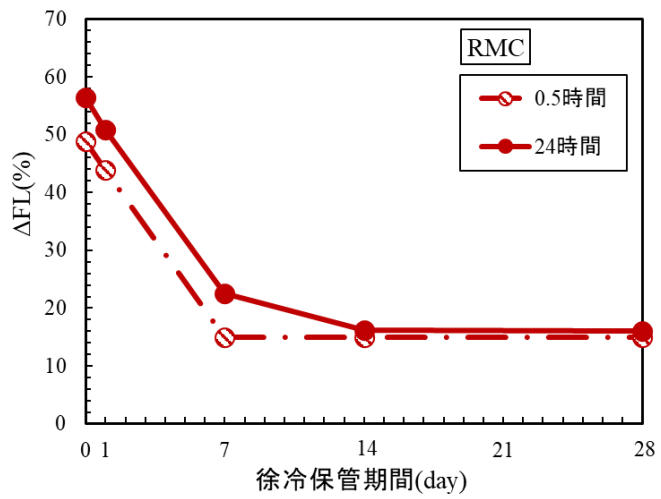


図-5.3 熱刺激効果の持続性の変化(RMC タイプ)



## 5.3 長期保管を模擬した場合の化学混和剤の性能変化

### 5.3.1 使用材料

表-5.3 に使用材料を示す。本章では第3章、第4章で使用しているポリカルボン酸エーテル系化学混和剤(RMC タイプ)と同じものを使用した。また、フロー値の測定にあたり細骨材の形状、粒度分布等の品質のばらつきによる影響を排除するため、豊浦標準砂(JIS 砂)を使用した。

表-5.3 使用材料 (Case 9)

材料	記号	種類	密度(g/cm <sup>3</sup> )
セメント	N	普通ポルトランドセメント	3.16
細骨材	S	JIS 豊浦標準砂 ・吸水率：0.42%	2.64
化学混和剤	RMC	生コンクリート用 高性能 AE 減水剤 (ポリカルボン酸エーテル系)	-

### 5.3.2 実験条件

表-5.4 に練混ぜ条件を示す。熱刺激効果におよぼす、化学混和剤の長期保管の影響を評価するため、工業的にウラン濃縮を行う場合<sup>7)</sup>を参考に遠心分離機を用いて遠心処理を施した。これまでの研究<sup>5,6,7)</sup>を通して熱刺激効果の大小はポリマーの立体投影面積の変化に影響を受けるため、ポリマーの絡み合いの程度が最も関係していると考えられる。本章ではポリマーが複雑に絡み合うことで立体投影面積が小さくなるとセメントとの吸着面積が少なくなるため、流動性が低下すると予想した。また熱刺激を与えることで絡み合っていたポリマーがほどけ、セメントとの吸着面積も増えることから流動性にも変化が現れるとも予想しており、この仮説のもと実験を行った。そのため遠心分離機を用いることで化学混和剤中に均等に分散しているポリマーを沈降させる<sup>12)</sup>ことが効果的であり、強制的にポリマー同士の距離を近くすることで絡まりを付与したと推定した。本章では、これまでの研究結果<sup>5,6,7)</sup>を鑑み、評価対象の化学混和剤として、熱刺激効果を受けやすいRMCタイプの製品を選定した。遠心分離機によって回転数 2500rpm で8時間、沈降力を作用させ、熱刺激効果によってこれらの絡まりあったポリマーの解砕・伸展が可能かどうかに関して検証を試みた。なお、化学混和剤の加熱は第3章および第4章と同様の方法で

化学混和剤の加熱・保温を行った。

表-5.4 練混ぜ条件

	化学混和剤	W/C (%)	S/C	混和剤添加率 (Ad/C)	加熱温度 (°C)	加熱時間 (hr)
Case 9	RMC	35	1.5	0.9	60	24

### 5.3.3 練混ぜ方法

図-5.4 に練混ぜ方法を示す<sup>3)</sup>。モルタルの練混ぜには 20 リットルのホバート型ミキサを使用した。熱刺激効果を与えていない場合においても同様の手順で練り混ぜた。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室温 20°C，湿度 60%とした。また、化学混和剤は練混ぜ直前に練混ぜ水に投入した。

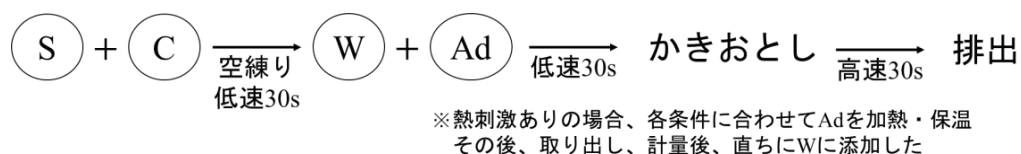


図-5.4 練混ぜ方法 (Case 9)<sup>3)</sup>

### 5.3.4 評価項目

第3章，第4章と同様に 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，その際のフロー値に基づいて評価を行った。

### 5.3.5 結果および考察

図-5.5 に遠心処理を施した化学混和剤と処理していないものとのフロー値の比較を示す。図-5.5 では遠心処理によってポリマーが強制沈降しているかを確認しやすいように熱刺激前での比較を行った。遠心処理を施した化学混和剤は処理していないものに比べて流動性が低下することが確認された。これは遠心処理を行うことでポリマーが強制的に沈降<sup>12)</sup>させられ，より絡みあいが強くなったためであると推察される。実験概要にも記載したとおり，長期保管後の化学混和剤の分散性が低下する事例が経験的に知られている。本実験の結果は同様な傾向を示すものであったと推察する。

図-5.6 にモルタルの流動性におよぼす遠心処理を施した化学混和剤とそうでないものとの熱刺激効果の影響を示す。遠心処理の有無にかかわらず、熱刺激効果による流動性の向上は確認された。しかしながら、その効果については遠心処理を施した化学混和剤のほうが約 4.3%大きく表れた。

図-5.5 および図-5.6 の結果より、現段階においてはあくまでも仮説、推定に過ぎないが、この現象について考察する。化学混和剤は様々な構造のポリマーが混合された製品である。これまでの研究成果<sup>3)</sup>によって、特定のポリマーを含む製品は熱刺激効果が高くなることを報告している。熱刺激効果によって萎縮・もつれの状態にあるポリマーの解砕・伸展が熱刺激の基本メカニズムであるが、そのような効果を示すポリマーは製品に含まれるすべてではなく、製品中の一部のポリマーと考えられる。今回の実験結果は、遠心処理を施した化学混和剤は、その処理によって主鎖・側鎖が萎縮したり他の分子ともつれたりする分子の比率が増加するものと考えられる。遠心処理による流動性の低下は、本実験において遠心作用によって比較的活性度の低い(セメントの分散に対する貢献度の低い)ポリマーが増加し、相対的に分散性が低下したことによるものと推察される。一方、熱刺激効果による作用は比較的活性度の低いと推察される。萎縮し、もつれたポリマーに対して有効であると考えられる。したがって、遠心処理を施すによってこのようなポリマーの比率が増大した分、熱刺激効果が遠心処理を施す前に比べて強くでたものと考えられる。そのため、図-5.6 の結果から遠心処理を施す前の化学混和剤について、化学混和剤中のポリマーのうち活性度が高いポリマーと比較的活性度が低いポリマー(萎縮・もつれポリマー)の比率が 7:3 の場合、遠心処理を施すことによって不活性ポリマーが化学混和剤中のポリマー全体の 1/10 にあたる量が不活性化すると仮定すると、熱刺激を与えることで不活性ポリマーのうち 7 割が活性化することになる。この仮定の場合、活性度の高いポリマー(伸展・解砕)比率とモルタルフロー値の値が概ね整合する。しかしながら、モルタルフロー値とポリマー量は線形関係であるとの明確な根拠はない。活性度の低いポリマーの比率および熱刺激効果による活性化率について、データの蓄積は不十分である。化学混和剤の基本性能の変化におよぼす様々な要因の影響を精査するためには、今後ともこれらの検証を続けていく必要があると考えている。

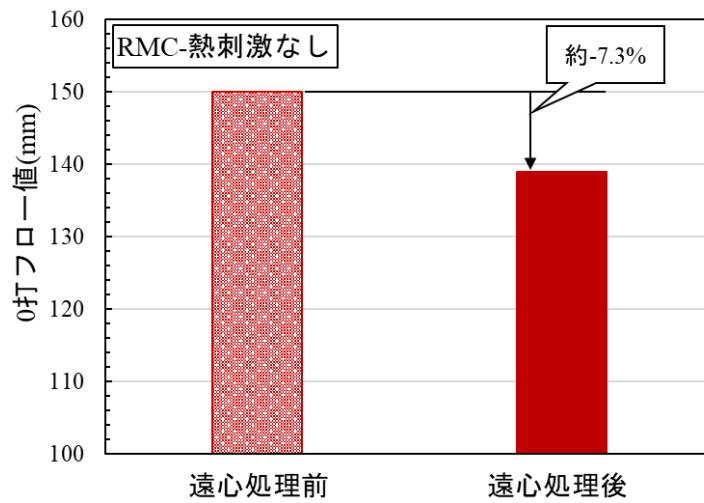


図-5.5 遠心処理を施した化学混和剤のフロー値の変化

0打フロー値 (単位：mm)		遠心処理	
		なし	あり
熱刺激	なし	150	139
	あり	164	158

変化率: 150 → 139 (-7.3%), 164 → 158 (-3.9%), 150 → 164 (+9.3%), 139 → 158 (+13.6%)

図-5.6 モルタルの流動性におよぼす化学混和剤の遠心処理および熱刺激効果の影響

## 5.4 練混ぜ瞬発性におよぼす熱刺激効果の影響

### 5.4.1 使用材料

表-5.5 に使用材料を示す。本章では第3章、第4章で使用しているポリカルボン酸エーテル系化学混和剤(PCa タイプ、RMC タイプ)と同じものを使用した。また、フロー値の測定にあたり細骨材の形状、粒度分布等の品質のばらつきによる影響を排除するため、豊浦標準砂(JIS 砂)を使用した。

表-5.5 使用材料 (Case 10, Case 11)

材料	記号	種類	密度(g/cm <sup>3</sup> )
セメント	N	普通ポルトランドセメント	3.16
細骨材	S	JIS 豊浦標準砂 ・吸水率：0.42%	2.64
化学混和剤	PCa	プレキャスト製品用 高性能減水剤 (ポリカルボン酸エーテル系)	-
	RMC	生コンクリート用 高性能 AE 減水剤 (ポリカルボン酸エーテル系)	-

### 5.4.2 実験条件

表-5.6 に練混ぜ条件を示す。また、図-5.7<sup>4)</sup>にミキサの電流測定方法を示す。Case 10 および Case 11 では化学混和剤の熱刺激効果が練混ぜ瞬発性に与える影響を評価するため、フロー試験および練混ぜ時のミキサの電流測定試験を行った。一般的に、練り混ぜりにくいコンクリートは、練混ぜ時にミキサが負荷する電力が大きくなるといわれている<sup>13,14)</sup>。よって、練混ぜ時のミキサの電流を測定することで練混ぜの瞬発性について定量的な評価を行うことが可能であると考えた。そこで Case 10 では図-5.7<sup>14)</sup>のように卓上料理用ホバート型ミキサと主電源をつなぎ、コードに流れる電流(練混ぜ中のミキサの電流)を AC/DC クランプメーターを用いて測定した。なお Case 10 ではセメントペーストがキャピラリー状態になった時、ミキサの練混ぜトルク値(練混ぜ時の電流値)が最大となると仮定した。あわせて、セメントと水の接水のタイミング(本章では練混ぜの開始のタイミングを指す)から最大電流を示す点までの時間を測定し、「練混ぜ時間」と定義した。また、熱刺激効果により練混ぜ時間が短縮されていれば所定のフロー値にいたるまでの時間も早く

なると考えられる。そこで Case 11 ではフロー値の測定を行うにあたり PCa タイプはセメントペースト，RMC タイプはモルタルで実験を行った。PCa タイプはセメントの分散性に特化しているためせん断力が働きやすいモルタルではなくセメントペーストにて行った。

Case 10 では事前に試し練りによって，練混ぜトルク値が極大となる配合ならびに化学混和剤の添加率を選定した。なお，化学混和剤の加熱は第 3 章および第 4 章と同様の方法で化学混和剤の加熱・保温を行った。

表-5.6 練混ぜ条件

	化学混和剤	W/C (%)	S/C	混和剤添加量 (Ad/C)	加熱温度 (°C)	加熱時間 (hr)
Case 10	PCa	23	-	1.0	60	24
	RMC	26				
Case 11	PCa	23	1.5			
	RMC	25				

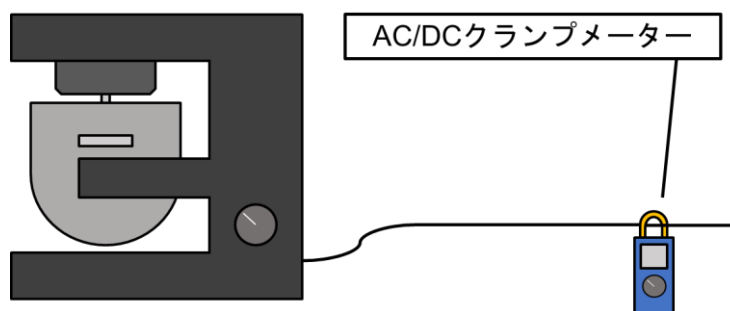


図-5.7 ミキサの電流測定方法<sup>4)</sup>

### 5.4.3 練混ぜ方法

図-5.8 から図-5.10 に練混ぜ方法を示す<sup>4)</sup>。Case 10 では卓上料理用ミキサを使用し、Case 11 ではモルタルの練混ぜには 20 リットルのホバート型ミキサを使用した。熱刺激効果を与えていない場合においても同様の手順で練り混ぜた。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室温 20℃、湿度 60%とした。また、すべての Case において化学混和剤は練混ぜ直前に練混ぜ水に投入した。

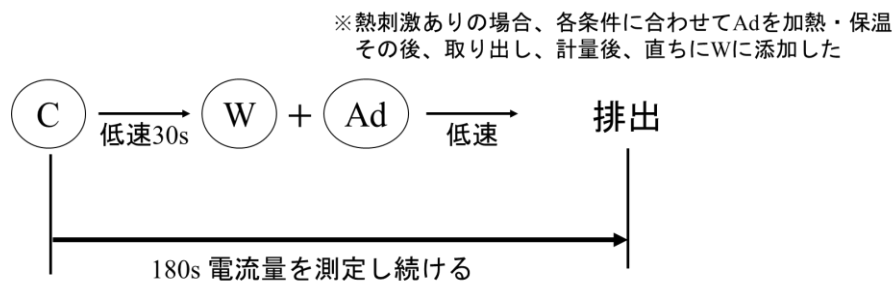


図-5.8 練混ぜ方法 (Case 10)<sup>4)</sup>

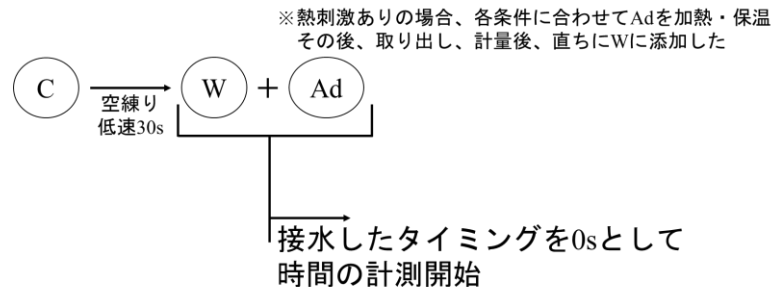


図-5.9 練混ぜ方法 (Case 11 : PCa タイプ)<sup>4)</sup>

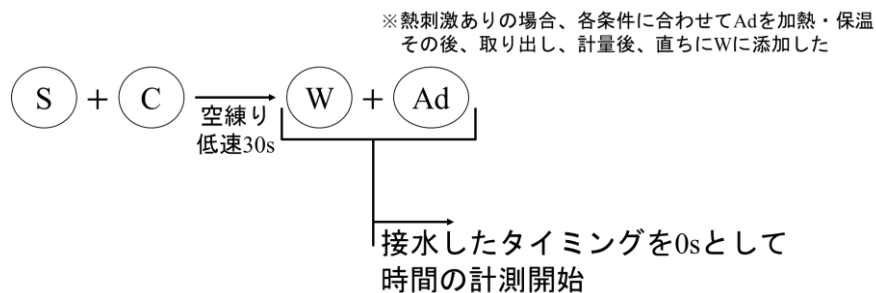


図-5.10 練混ぜ方法 (Case 11 : RMC タイプ)<sup>4)</sup>

#### 5.4.4 評価項目

Case 11 においてフロー試験を行った。なお、JIS R 5201「セメントの物理的試験方法」に記されているフロー試験を参考にセメントと水の接水のタイミングから 30 秒ごと、120 秒までフロー値の測定を行った。Case 11 にて練混ぜるまでの時間の目安を 120 秒とした理由は、本章の配合条件でセメントペーストを常に低速で練り混ぜた際に、熱刺激効果の有無に関わらずセメントと水の混合材料中のダマがなくなり、表面にツヤが出始めたこの時間を設定した。モルタルフロー値の測定において、PCa タイプについては内径 60mm、高さ 50mm のアルミ製の円筒を、RMC タイプは JIS R 5201 に記されているフローコーンをそれぞれ使用した。

#### 5.4.5 結果および考察

図-5.1 に示した電流測定方法で得た結果を表-5.7 に示す。熱刺激効果による練混ぜ時間の削減率の算出は式(6)によって行った。

$$\text{削減率(\%)} = \frac{|X_s - X_i|}{X_i} \times 100 \quad (6)$$

$X_i$  : 熱刺激前の場合の練混ぜ最大電流(A)もしくは最大電流までの秒数(s)

$X_s$  : 熱刺激後の場合の練混ぜ最大電流(A)もしくは最大電流までの秒数(s)

また Case 11 で得られた結果を図-5.11 および図-5.12 に示す。これらの結果から、接水後の経過時間において、熱刺激後のフロー値の方が高いことを確認した。特に接水から 30 秒後において、ポリカルボン酸エーテル系化学混和剤への熱刺激効果によって、フロー値が PCa タイプでは約 13%、RMC タイプでは約 17%向上することを確認した。これまでの成果とあわせて考察した場合、熱刺激効果により化学混和剤中のポリマーが解砕・伸展し、セメントに効率よく吸着したことによって、分散効果が発揮するまでの時間が短縮されたものと推察する。また、練混ぜ時におけるセメント粒子間の液架橋<sup>15)</sup>にはセメント粒子同士を引っ張り合う力があるが、化学混和剤を添加ことによってセメント粒子間の液架橋の力が弱くなるとも考えられる。要因として、セメント粒子間の液架橋部に化学混和剤中のポリマーが吸着することでポリマーの反発力および立体障害効<sup>16,17)</sup>によりこの力が弱くなり、より分散されやすくなったと推察する。加えて、熱刺激効果を与えた化学混和剤を用いて練混ぜを行ったセメントペーストの最大電流までの所要時間が熱刺激を与えて



いない化学混和剤を用いた場合よりも短縮されたことで、化学混和剤への熱刺激効果によって練混ぜ時間の短縮が可能であると考えられる。また、これまでの研究<sup>6)</sup>において、化学混和剤に熱刺激を与えることで、化学混和剤中のポリマーの立体投影面積が大きくなり、流動性が向上していることが確認されている。したがって、特にコンクリートの高強度化を目的とした高粉体量のコンクリートの製造においては、熱刺激効果を与えた化学混和剤の使用によって生コンクリート工場での練混ぜ瞬発性が向上し、これに伴う練混ぜ時間の短縮、施工現場の人・工およびが可能となることで、生産性向上につながるものと考えられる。

表-5.7 瞬発性におよぼす熱刺激効果の影響

		熱刺激		熱刺激効果による 練混ぜ時間削減率 (%)
		なし	あり	
PCa	Mmax <sup>※1</sup> (s)	44.0	32.0	27.3
	A <sup>※2</sup> (A)	6.98	5.71	18.2
RMC	Mmax (s)	70.0	46.0	34.3
	A (A)	5.60	5.49	1.96

※1：最大電流到達までの所要時間(s)

※2：最大電流(A)

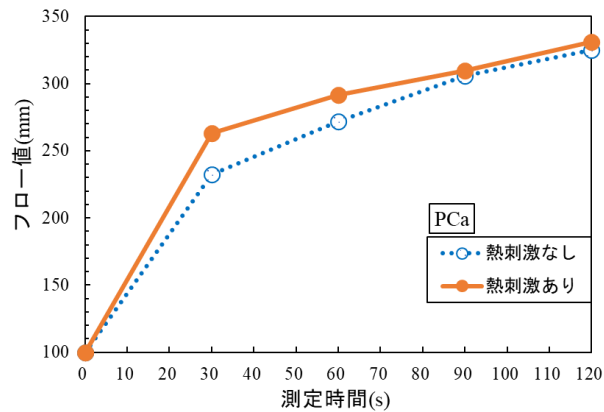


図-5.11 フロー値におよぼす熱刺激効果の影響 (PCa タイプ)

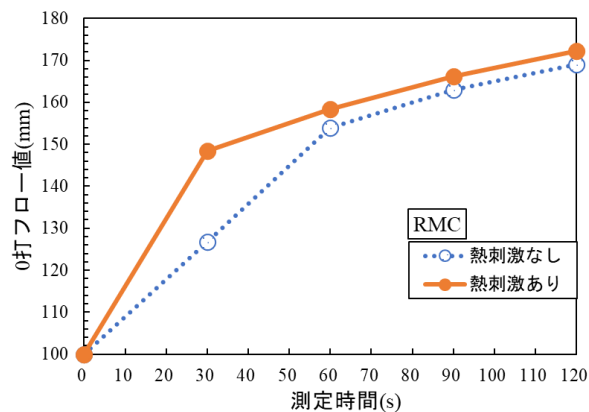


図-5.12 フロー値におよぼす熱刺激効果の影響 (RMC タイプ)

## 5.5 まとめ

本章では、実際の施工現場で化学混和剤への熱刺激技術を適用することを想定し、熱刺激後に冷却を行った際の効果の持続性やポリマーの絡み合いの程度の差によるモルタルの流動性への影響を確認した。また熱刺激効果の有効性、練混ぜ効率への影響を確認した。その結果、熱刺激効果により化学混和剤の性能を向上させるだけでなく、その効果が徐冷後も持続することが確認された。よって化学混和剤を使用する直前に加熱処理を施さなくても施工性(充填性)が向上すると考えられる。また、練混ぜ時間の短縮が可能となることから施工現場での省力化が期待でき、生産性向上につながることも考えられる。

本章の実験条件の範囲における主な知見を以下に整理する。

- (1) 化学混和剤への熱刺激効果による流動性の向上および保持効果について、PCaタイプは加熱後14日経過するとほぼ効果が消失するが、RMCタイプは加熱後4週まで初期の効果の約1/3を持続することを確認した。
- (2) 長期保管を模擬した化学混和剤について、本研究では化学混和剤に遠心処理を施すことによって再現を行った。その際に遠心処理によって引き起こされる化学混和剤の基本性能の低下は、遠心処理を施した化学混和剤のようにセメントの分散に対する貢献度が比較的低いポリマーの比率が高い製品ほど大きくなることが確認された。
- (3) 化学混和剤への熱刺激効果により最大電流に至るまでの時間が短縮することが確認された。したがって、化学混和剤への熱刺激効果によって、練混ぜ瞬発性が向上するため、練混ぜ時間が短縮できると考えられる。

[参考文献]

- 1) 瀧川瑞季, 坊村侑, 橋本紳一郎, 伊達重之: 化学混和剤への熱刺激効果によるモルタルのフレッシュ特性への影響, プレキャスト施工技術論文集, Vol.2, pp.34-38, 2019
- 2) 瀧川瑞季, 喜多理王, 橋本紳一郎, 伊達重之: 化学混和剤の性能変化に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.42, No.1, pp.155-160, 2020
- 3) Mizuki Takigawa, Nana Katsuoka, Shin-ichiro Hashimoto, Shigeyuki Date: Performance Change in Superplasticizers after Thermal Stimulation, Key Engineering Materials, Vol.896, pp.157-163, 2021
- 4) 勝岡夏那, 齋藤真慧, 瀧川瑞季, 伊達重之: 化学混和剤の各種性能におよぼす熱刺激の効果, コンクリート工学年次論文集, Vol.44, No.1, pp.190-195, 2022
- 5) Mizuki Takigawa, Hiroshi Nemoto, Shin-ichiro Hashimoto, Shigeyuki Date: Effectiveness of Thermal Stimulation of Superplasticizers on Fresh Properties of Cement Mortar, Iranian Journal of Science and Technology, Transactions of Civil Engineering, Vol.46, Issue 4, pp.2765-2775, 2022
- 6) Mizuki Takigawa, Faraidoon Rahmanzai, Rio Kita, Shigeyuki Date: Basic Research of Improving the Mortar Flow by Thermal Stimulation to Superplasticizer, MATEC Web of Conferences 278, 01003, pp.1-6, 2019
- 7) Mizuki Takigawa, Yu Bomura, Shin-ichiro Hashimoto, Shigeyuki Date: Effect of thermal stimulation on various characteristics of superplasticizer, International Journal of Engineering and Technology, Vol.11, No.4, pp.262-266, 2019
- 8) 籠谷武, 田村彰啓: ミキサ回転方向による高強度コンクリート練混ぜへの影響について, Nikko technical report, No.2, p.15-19, 2021
- 9) 坂本淳, 新藤竹文, 宇治公隆: 超高強度繊維補強コンクリートの練上がり温度上昇抑制方法に関する研究, 土木学会第 65 回年次学術講演会, V-676, pp.1351-1352, 2010
- 10) 野原繁三: 高分子材料の粘弾性と分子鎖の運動 おもにその温度依存性について, 材料試験, Vol.6, No.43, pp.214-219, 1957
- 11) 高島洋一: 第 2 章ウラン濃縮, 電気学会雑誌, Vol.92, No.5, pp.518-522, 1972
- 12) 内山進: 遠心分離について-遠心分離の基礎から超遠心や密度勾配遠心まで-,

- 生物工学会誌, Vol.95, Issue 5, pp.262-267, 2017
- 13) 立山創一, 福岡信: ミキサ負荷電流による高流動コンクリートの製造管理, コンクリート工学年次論文集, Vol.17, No.1, pp.41-44, 1995
  - 14) 森本和雅, 大塚秀三, 中田善久: 硬練りコンクリートの練混ぜ量の違いがミキサの負荷に及ぼす影響, 平成 21 年度 日本大学理工学部 学術講演会予稿集, B-23, pp.135-136, 2009
  - 15) 遠藤禎行, 向阪保雄: 粒子間の液架橋形成機構とその付着力, 粉体工学会誌, Vol.33, Issue 1, pp.30-36, 1996
  - 16) Ye Qian, Karel Lesage, Khadija El Cheikh, Geert De Schutter: Effect of polycarboxylate ether superplasticizer (PCE) on dynamic yield stress, thixotropy and flocculation state of fresh cement pastes in consideration of the Critical Micelle Concentration (CMC), Cement and Concrete Research, Vol.107, pp. 75-84, 2018
  - 17) Wen Xiao-dong, Feng Lei, Hu dong-yuan, Wang Kai, Zhenya Zhang: Effect of side-chain length in polycarboxylic superplasticizer on the early-age performance of cement-based materials, Construction and Building Materials, Vol.211, pp. 26-32, 2019

## 6章 結論

建設工事に必要不可欠なコンクリートは近年、構造物の長大化、高層化、ならびに技能労働者の減少などを背景に要求性能が多様化する傾向にある。こうした要求性能をかなえるために用いられる化学混和剤について、環境温度の変化により物性が変化することが知られている。しかし、化学混和剤そのものを高温環境下で貯蔵することでも化学混和剤の物性が変化することは知られていない。本論文では化学混和剤の中でもポリカルボン酸エーテル系を原料とした化学混和剤について、化学混和剤へ熱による刺激を与える(加熱処理を行う)ことを熱刺激と称し、研究を行った。

第1章は序論として本研究の背景、研究目的と構成を述べた。

第2章ではコンクリート製造における化学混和剤の役割・機能・種類について解説するとともに、セメントの分散メカニズムを含めた、化学混和剤の活用に関する既往の研究の取りまとめを行った。

第3章では「化学混和剤の物性変化におよぼす熱刺激効果の基礎的研究」として熱刺激という新しい技術の概要について説明を行った。また化学混和剤への熱刺激効果によるモルタル/コンクリートの流動性への影響について、熱刺激を施さない従来技術との比較・評価を行うとともに、化学混和剤中の原料ポリマーの構造解析を通して分散機構・メカニズムの解明を行った。その結果、本研究の範囲で以下の知見を得た。

- (1) セメントの種類に関わらず、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。
- (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、熱刺激効果が高い。
- (3) ポリマーの立体構造が複雑なポリマーであるポリカルボン酸エーテル系化学混和剤は他の種類の化学混和剤に比べ熱刺激効果を受けやすい。
- (4) 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効果による流動性向上の効果が高い。
- (5) 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。またポリマーの分子量分布に変化が現れていないことから、熱刺激効果はあくまでもポリマーに解砕、伸展効果が働き、ポ

リマーの立体投影面積にのみ影響をおよぼした。よって、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。

第4章では「実際の施工を想定した際の化学混和剤への熱刺激効果」として実際の工事現場・工場で本技術を適用することを鑑み、静置環境下ならびに加振環境下での施工・製造時における流動性、充填性への影響の確認を行った。あわせて、セメントの凝結特性、硬化特性の確認を行うことで本技術のネガティブインパクトの有無について検討を行った。その結果、本研究の範囲において以下の知見を得た。

- (1) 化学混和剤に熱刺激を与えることでモルタルの凝結特性、硬化特性へ影響を与えないことが確認された。
- (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程、熱刺激効果が高いことが確認された。また、スランプ保持特性にも悪影響をおよぼさないことが確認された。
- (3) 静置環境下において熱刺激を与えることにより塑性粘度の低減効果だけでなく、モルタルのこわばりも軽減されることが確認された。これは熱刺激効果により、セメント粒子が凝集しにくくなったことに起因する。
- (4) 熱刺激を与えることにより加振環境下においても塑性粘度が低下し、間隙通過速度が速くなった。このことから充填性が向上すると考える。
- (5) 流動性向上だけでなく、施工性(充填性)の向上についても PCa タイプの化学混和剤よりも RMC タイプのほうが顕著な熱刺激効果を示すことが確認された。

第5章では「化学混和剤への熱刺激技術の適用性」について化学混和剤への熱刺激技術を実際の施工現場やプレキャスト製品工場への適用を想定し、一度、加温履歴を与えた化学混和剤の基本性能の変化や一定期間、冷却した場合の性能の変化について確認した。また、熱刺激効果による生コンクリートの練混ぜのしやすさの程度について、静置環境下での長期保管を模擬した化学混和剤の性能変化の検証も行った。その結果、本研究の範囲で以下の知見を得た。

- (1) 化学混和剤への熱刺激効果による流動性の向上および保持効果について、PCa タイプは加熱後14日経過するとほぼ効果が消失するが、RMC タイプは加熱後4週まで初期の効果の約1/3を持続することを確認した。
- (2) 長期保管を模擬した化学混和剤について、本研究では化学混和剤に遠心処理を施すことによって再現を行った。その際に遠心処理によって引き起こされる化

学混和剤の基本性能の低下は、遠心処理を施した化学混和剤のようにセメントの分散に対する貢献度が比較的低いポリマーの比率が高い製品ほど大きくなることが確認された。

- (3) 化学混和剤への熱刺激効果により最大電流に至るまでの時間が短縮することが確認された。したがって、化学混和剤への熱刺激効果によって、練混ぜ瞬発性が向上するため、練混ぜ時間が短縮できると考えられる。

本研究の成果により、化学混和剤への熱刺激効果によって化学混和剤の使用量が同じだった場合、コンクリート製造時の製造量ならびに実際の施工進捗も向上する見込みがある。また、熱刺激効果により1回のコンクリート製造の時間削減により実際の施工現場では工期短縮も図られる。それだけでなく、熱刺激効果による化学混和剤の基本性能の変化を見越し、化学混和剤の添加量削減を期待することも可能である。しかし、本研究では熱刺激効果におけるモルタル/コンクリートの塑性粘度低減のメカニズムの解明、ならびにその効果の継続・保持性については精査することができなかった。これらの検討を行うことで実際の施工現場ならびにプレキャスト製品工場で熱刺激技術を導入しやすくなり、作業の合理化が期待されると考える。



## 業績一覧

### (1) 和文 (査読あり)

- ・ 勝岡夏那, 齋藤真慧, 瀧川瑞季, 伊達重之: 化学混和剤の各種性能におよぼす熱刺激の効果, コンクリート工学年次論文集, Vol.44, No.1, pp.190-195, 2022
- ・ 瀧川瑞季, 勝岡夏那, 橋本紳一郎, 伊達重之: プレキャストコンクリートの脱型時の強度予測に関する研究, コンクリート工学会年次論文集, Vol.43, No.1, pp.353-358, 2021
- ・ 瀧川瑞季, 喜多理王, 橋本紳一郎, 伊達重之: 化学混和剤の性能変化に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.42, No.1, pp.155-160, 2020
- ・ 瀧川瑞季, 佐々木海渡, 喜多理王, 伊達重之: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.41, No.1, pp.1139-1144, 2019
- ・ 瀧川瑞季, 坊村侑, 橋本紳一郎, 伊達重之: 化学混和剤への熱刺激効果によるモルタルのフレッシュ特性への影響, プレキャスト施工技術論文集, Vol.2, pp.34-38, 2019
- ・ 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.225-230, 2018

### (2) 英文 (査読あり)

- ・ Masato Saito, Mizuki Takigawa, Hiromitsu Koyama, Yoshiki Uno, Shigeyuki Date: Effect of Thermal Stimulation of Superplasticizer on Basic Properties of Mortar, Material Science Forum, Vol. 1053, pp.315-322, 2021
- ・ Mizuki Takigawa, Nana Katsuoka, Shin-Ichiro Hashimoto, Shigeyuki Date: Performance Change in Superplasticizers after Thermal Stimulation, Key Engineering Materials, Vol. 896, pp.157-163, 2021
- ・ Mizuki Takigawa, Hiroshi Nemoto, Shin-ichiro Hashimoto, Shigeyuki Date: Effectiveness of Thermal Stimulation of Superplasticizers on Fresh Properties of Cement Mortar, Iranian Journal of Science and Technology, Transactions of Civil Engineering, Vol.46, pp.2765-2775, 2022

- Mizuki Takigawa, Hiromitsu Koyama, Yoshiki Uno, Shigeyuki Date : Effect of Silica Fume Addition on Properties of Fresh Mortar, Material Science and Engineering Technology IX, Material Science Forum, Vol.1023, pp.127-134, 2021
- Mizuki Takigawa, Yu Bomura, Shin-ichiro Hashimoto, Shigeyuki Date: Effect of thermal stimulation on various characteristics of superplasticizer, International Journal of Engineering and Technology, Vol.11, No.4, pp.262-266, 2019
- Mizuki Takigawa, Faraidoon Rahmanzai, Rio Kita, Shigeyuki Date: Basic Research of Improving the Mortar Flow by Thermal Stimulation to Superplasticizer, MATEC Web of Conferences 278, 01003, pp.1-6, 2019
- Faraidoon Rahmanzai, Ghawsaddin Nazari, Mizuki Takigawa, Shigeyuki Date: Combined Effect of Heat Stimulated Superplasticizer with BFS on Fresh and Hardened Property of Mortar, Materials science Forum, Vol.936, pp.224-229, 2018
- Faraidoon Rahmanzai, Mizuki Takigawa, Yu Bomura, Shigeyuki Date: Combined Effect of Heat Stimulation and delay addition of Superplasticizer with Slag on Fresh and hardened property of Mortar, International Scholarly and Scientific Research & Innovation, Vol.11, No.10, pp.1447-1451, 2017

(3) その他(査読なし)

- 横川龍一, 勝岡夏那, 瀧川瑞季, 伊達重之 : プレキャストコンクリート製品の脱型時の圧縮強度予測に関する基礎的研究, 土木学会全国大会第 77 回年次学術講演会講演集, V-290, 2022
- 齋藤真慧, 勝岡夏那, 瀧川瑞季, 伊達重之 : 化学混和剤の練り混ぜ瞬発性におよぼす熱刺激の効果, 土木学会第 77 回年次学術講演会公演概要集, V-392, 2022
- 中田晋一, 齋藤真慧, 瀧川瑞季, 伊達重之 : 施工性ならびに硬化特性におよぼす熱刺激の影響, 土木学会全国大会第 76 回年次学術講演会講演概要集, V-08, 2021
- 瀧川瑞季, 坊村侑, 橋本紳一郎, 伊達重之 : 化学混和剤への熱刺激による分子量の変化とフレッシュ特性への影響 : 第 46 回土木学会関東支部技術研究発表会, V-10, 2019

- 瀧川瑞季, 坊村侑, 橋本紳一郎, 伊達重之: モルタルのフレッシュ性状におよぼす化学混和剤への熱刺激の影響, 土木学会第 74 回年次学術講演会講演概要集, V-30, 2019
- Mizuki Takigawa, Kaito Sasaki, Rio Kita, Shigeyuki Date: An influence of storage of the superplasticizer after thermal stimulation at room temperature on changing fluidity of the mortar, The 10th Meeting of Tokai University Micro/Nano Enlightenment, P003, 2018
- 瀧川瑞季, 坊村侑, 竹久大貴, 伊達重之: モルタルのフレッシュ性状におよぼす化学混和剤への熱刺激の影響, 土木学会第 73 回年次学術講演会講演概要集, V-195, 2018
- 瀧川瑞季, 土井駿, 喜多理王, 伊達重之: モルタルの流動性に及ぼす化学混和剤への熱刺激に関する基礎的研究, 土木学会第 72 回年次学術講演会講演概要集, V-351, 2017

## 謝辞

本研究は東海大学建設材料学研究室で行ったものです。

研究を行うにあたり，終始懇切な御指導，御助言を賜るだけでなく，本研究の実施および本論文に関する内容での幾度もの国内学会および国際学会への論文投稿・発表の機会を与えて戴きました東海大学建築都市学部土木工学科 伊達重之 教授に深謝の意を表します。

研究の遂行に際し，実験施設，実験機材，実験材料等の提供をはじめ，適切な御助言を頂いた東海大学理学部物理学科 喜多理王 教授，佐々木海渡 助教にも心より感謝の意を表します。

本論文の執筆にあたり，ご多忙であるにも関わらず，本論文の審査をしてくださいました東海大学建築都市学部建築学科 横井健 准教授/主査，東海大学建築都市学部建築学科 渡部憲 教授，東海大学建築都市学部土木工学科 虎谷充浩 教授，千葉工業大学創造工学部都市環境工学科 橋本紳一郎 准教授，佐藤工業株式会社 宇野洋志城 博士にもこの場を借りて御礼申し上げます。

実験を共に行い，日々優しく時には厳しく接して下さった建設材料学研究室 坊村侑氏(2019年度修了)，町田佳介氏(2018年度卒業)，中田晋一氏(2021年度修了)にも最大限の感謝を申し上げます。また，東海大学建設材料学研究室を卒業された先輩方にも併せて感謝申し上げます。

最後になりましたが，温かく見守り，支えて下さった家族，そして精神的に力になってくれた建設材料学研究室の皆様感謝と敬意を表し謝辞と致します。

東海大学大学院 総合理工学研究科 総合理工学専攻 建築・土木コース  
瀧川 瑞季