

ダイズ油系コンクリート剥離剤の適用性検討

前田建設工業(株) 正会員 ○須江 まゆ
前田建設工業(株) 正会員 白根 勇二

1. はじめに

コンクリート打設時に型枠に使用する剥離剤には鉱物油を主原料とする製品が広く使用されている(以下、鉱物油系剥離剤と称す)。鉱物油は石油由来材料であり、SDS の交付義務がある化学物質が含まれている場合が多い。そのため、作業環境、周辺環境といった環境面に対する安全性が求められている。

一方、主原料が植物油であるダイズ油系剥離剤(以下、ダイズ油系剥離剤と称す)は生分解性に優れるため、鉱物油系剥離剤と比較して人体や周辺環境に与える影響が少ないという特徴がある。

しかし、適用事例が少ないため、鉱物油系剥離剤と同等以上の性能を有することを示す効果の検証データや、評価が少ない。このため、ダイズ油系剥離剤と鉱物油系剥離剤の比較を目的に、コンクリート表面の品質への影響に関する検討を行った。

2. ダイズ油系剥離剤の特徴

2.1 安全面の特徴

ダイズ油系剥離剤は食用の植物油であるダイズ油を主原料としており、鉱物系の剥離剤と比較して安全面について3点の優位性がある(表-1)。

1 点目は有害な化学物質を含まない点である。SDS の交付義務の対象である第一種指定化学物質、第二種指定化学物質¹⁾を含有していない。また、ヒメダカを試験生物とした魚類急性毒性試験²⁾ではLC50(96 時間で半数が斃死する濃度)が100mg/L 以上であることが確認されている。100mg/L という値は、エコマーク(環境保全に役立つと認められた商品につけられる環境ラベル)の基準値³⁾として規定されているため、周辺環境に対して一定の安全性が確保されていると考えられる。一方、鉱物油系剥離剤は、鉱油やケロシン等の有害な化学物質が含まれている場合が多く、人体や周辺環境に対しても有害性が大きい。

2 点目は引火点が304℃であり、消防法上の危険物にも該当しない点である。使用時の乳化物は不燃物という結果が得られている(ダイズ油系剥離剤の原液：水=1：⁴⁾。一方、鉱物油系剥離剤の十数製品を調査したところ、引火点が70～250℃と低く、危険物に該当するものが大部分であった⁴⁾。そのため、ダイズ油系剥離剤の方が使用時の安全性が高い。また、危険物に該当しないため、在庫を一定量以上保管する際にも消防法上の届出が必要ないという利点がある。

3 点目は、生分解性であることが挙げられる。ダイズ油は油脂油であり、食用油のため生体でも分解されるが、油脂を有機炭素源とする微生物等によっても分解されることが明らかとなっている⁵⁾。代謝されることにより無機化され、最終的には二酸化炭素と水になる⁶⁾。

そのため生分解性であると言え、鉱物油系剥離剤と比較して環境負荷が低減できると考えられている。

2.2 使用方法の特徴

また、ダイズ油系剥離剤は、使用時に水と混合して乳化してから塗布するという特徴があり、原液：水=1：4の配合が原則とされている。この際、界面活性剤等の添加は行わず、原液に含まれる成分で乳化することが可能である。乳化することにより水中に数～数10 μm の微細な油滴が分散して存在できる(水中油滴型の乳化)。これにより、水を媒体として微細な油滴を均一かつ薄く塗布することが可能となり、原液よりも粘度が低下するため塗布作業の操作性向上にも寄与できる。

表-1 鉱物油系との比較

指標	ダイズ系	鉱物系
有害化学物質	SDS義務なし ◎	SDS義務あり ×
引火点	300℃以上 (使用時の乳化物是不燃物) ○	70～250℃ ×
管理方法	危険物の届け出 不要 ◎	危険物の届け出 必要 ×
周辺環境 影響	○	×

キーワード コンクリート型枠、剥離剤、生分解性、環境負荷低減

連絡先 〒179-0071 東京都練馬区旭町 1-39-16 前田建設工業(株)技術研究所 TEL 03-3977-2241

ただし、乳化状態は一般的に長期安定性を保つことが難しく、水と混合することで腐敗を促進する点で使用期限が短いこと、保管や使用の温度環境(0℃以下になる環境)にも注意が必要である。そのため、保存は原液で行う。

表-2 乳化物の品質グレードと状態

乳化物の品質等級(グレード)		見た目の写真と色		状態
1	非常によい		全体的にクリーム色	油滴粒子が均一に分散し、乳化が安定している状態
2	良い		2相になり、下部は上部よりも透明なクリーム色	比重差で水相が下部に分かれてくるが、振り混ぜればグレード1に戻る状態
3	悪い		3相になり、最上部が透明な黄色	油滴粒子が合一(油滴同士が合わさり粒子径が大きくなること)が進行しはじめ、油相が分離してくる状態
4	非常に悪い		透明な黄色が多い	グレード3よりさらに合一が進み、油相の量が多くなり水相と油相が分離した状態

【乳化方式】

加圧乳化機、ポンプ循環、手振

【配合比率】

原液：水＝1：4、乳化に用いた水は水道水を使用した。

【評価項目】

- ・経時変化：目視観察で乳化直後、
(5, 10, 30 秒後, 1, 2, 3, 10, 30, 60 分後)
- ・粒度分布測定：乳化直後, 2 日, 1 週間, 1 か月後
- ・乳化物の安定性については表-2 に示す通り定義づけた。
- ・目視観察時に二相(乳化相と水相)に分かれるものの、手振りで転倒混和にて混合すると元に戻る状況(乳化を保持)について、写真-1 に示した。

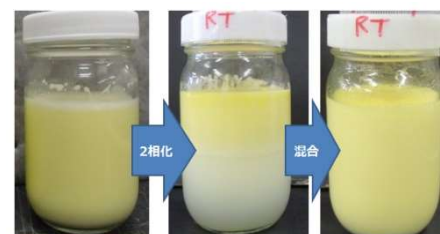


写真-1 混合すると元に戻る状況

(1) 加圧乳化

写真-2 に示す加圧乳化機を使用し乳化を行った。本乳化方法は、大量の剥離剤を同一の場所で使用する期間が長いコンクリート二次製品工場等を想定している。運転条件と試料採取のタイミングは以下に示す通りとした。
本条件で作成した乳化物を写真-3 に示した。その結果 pass 回数の上昇に伴い、乳化物が白くなった。これは、油滴粒子径が小さくなるためであると考えられる。



写真-2 加圧乳化機

また、24 時間後からダイズ油系剥離剤の分散相(乳化相)と水相が分かれる現象が確認されたが、この現象は油水分離ではなく軽く攪拌すれば元の状態に戻ることから、乳化状態は維持されているものと判断した。写真-3 に示した結果から乳化の安定性は2000pass以外で1か月までは保持されることを確認した(表-2 のグレード2)。

次に、乳化直後の pass 回数と平均粒子径の結果を図-1 に示す。その結果、pass 回数が増加するごとに平均粒子径は小さくなる傾向が認められたが、1500pass の平均粒径が $3.9\mu\text{m}$ と最も小さく、2000pass になると $5.6\mu\text{m}$ と大きくなる傾向となった。そのため、最適な pass 回数の範囲は 50～1000pass 程度と考えられる。さらに、乳化からの経過時間と平均粒子

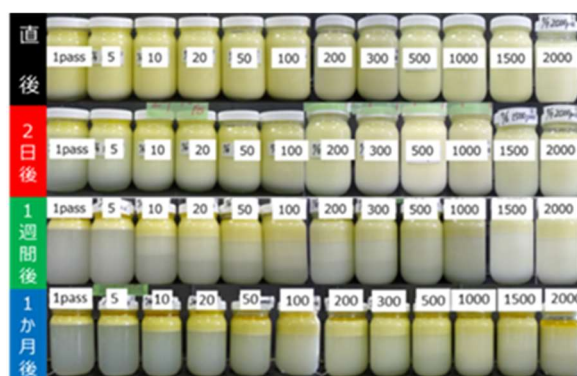


写真-3 加圧乳化 pass 回数ごとの乳化物経時変化

径の関係を図-2 に示した。

この結果より、1 か月後でも平均粒子径にほとんど変化が見られず、安定した乳化状態を維持していることが示唆される結果となった。乳化直後(20pass)の顕微鏡写真を写真-4(左)に示す。

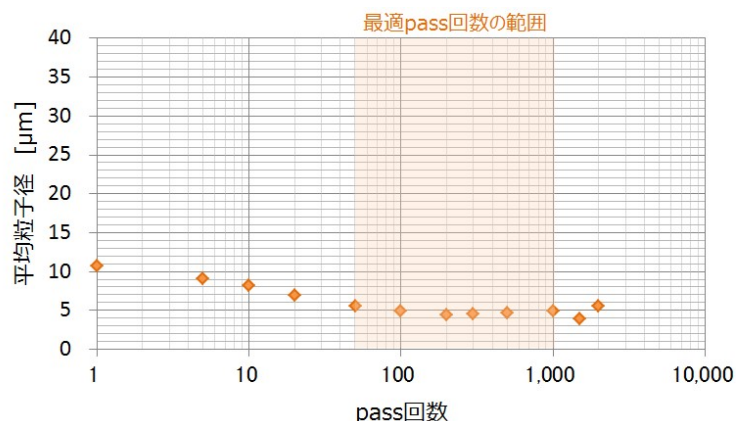


図-1 加圧乳化 pass 回数と粒度分布測定の関係

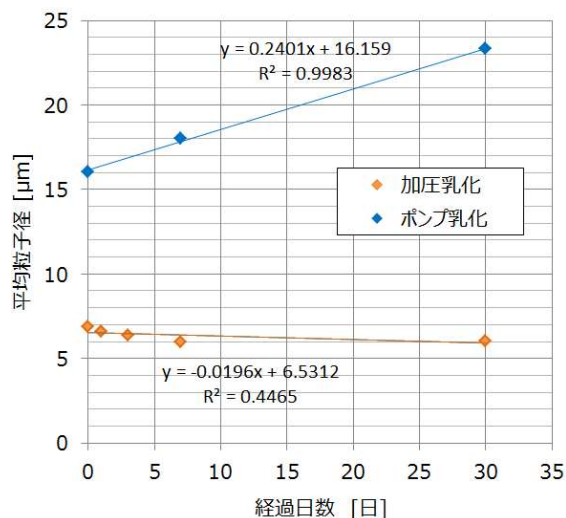
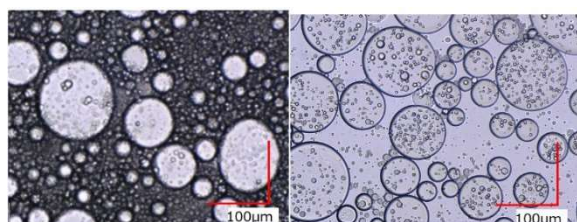


図-2 経時的な粒度分布測定結果



(左)加圧乳化後 (右)手振り乳化後

写真-4 乳化物の顕微鏡観察像

(2) ポンプ乳化

ポンプ乳化は、写真-1 の加圧乳化機を使用した。加圧をせずにポンプによる循環のみとした。製造条件と試料採取のタイミングは(1)の加圧乳化の試験と同じ条件とした。本乳化方法は、加圧乳化と比較してコストダウンが可能となるため検討を行った。

写真-5 に示す通り、約1週間程度で油滴粒子の合一(表-2 のグレード3)が認められ、1 か月後には油膜が厚くなり分離傾向が高まることが目視観察にて確認された。また、図-3 に乳化直後の pass 回数と平均粒子径の結果を示す。その結果、200pass までは pass 回数が増えるごとに平均粒子径は減少したが、その後は増加した。図-3 に示す通り、油滴粒子径が安定したサイズに均一化するのに最適な pass 回数の範囲は20~500pass程度と考えられる。さらに、乳化からの経過時間と平均粒子径の関係を図-2 に示した。この結果より、乳化から時間経過するほど平均粒径が大きくなる傾向となり、加圧乳化と比較して油滴粒子径の合一が早いため、乳化安定性が低いと考えられる。



写真-6 手振り乳化(1:4) 乳化物の経時間変化

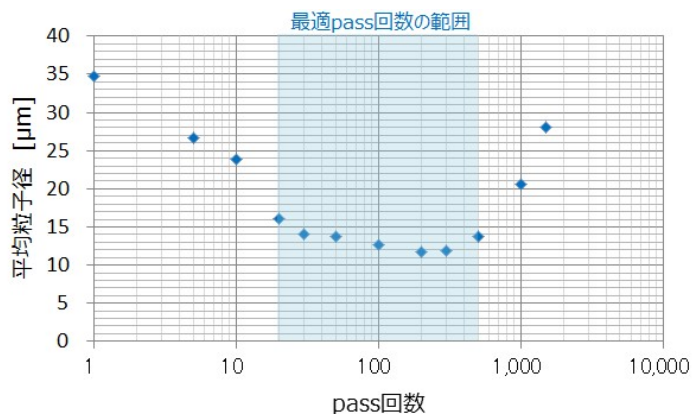


図-3 ポンプ乳化 pass 回数と粒度分布測定の関係

(3) 手振乳化

手振乳化は、機械を使用しない乳化条件として、使用量の少ない工事現場等で簡易に乳化できる方法を検討する目的で行った。

- ・人の手で転倒混和することによる乳化。
- ・目視観察：乳化前、直後、5、10、30 秒後、1、2、3、10、30、60 分後の 11 ケース（分離が早いため短時間）。
- ・目視観察と粒度分布測定(乳化直後のみ)で乳化安定性を評価。

その結果、手振乳化の場合、ポンプ乳化よりもさらに乳化保持期間が短く、数分で分離傾向が確認された(写真-6)。乳化直後の粒度分布測定より、平均粒子径は $37\sim 40\mu\text{m}$ であった。その際の顕微鏡写真を写真-4(右)に示した。加圧乳化と比較して油滴粒子径が大きい油滴粒子が多いことが認められた。配合比率を原液：水＝1：4 とした場合、数分で乳化安定性が低下することが確認された。

そこで、原液の配合比率を 1：1、7：3 と増加した試験を行った。その結果、原液：水＝1：1 の比率で混合した場合、写真-7 に示す通り 60 分後までは安定した乳化が可能であることが認められた。1：1 の配合では手振乳化直後の油滴の平均粒子径が $40\mu\text{m}$ と、1：4 の配合と同等程度であったが、界面活性剤作用をする物質が多いことから乳化が安定していることが考えられる。

さらに、ダイズ油系剥離剤の比率を高め、原液：水＝7：3 とすることで安定性はさらに向上することを確認した。この結果より、原液に含まれる乳化に寄与する界面活性剤作用をする成分が増加することにより、乳化安定性が増したことが示唆される。

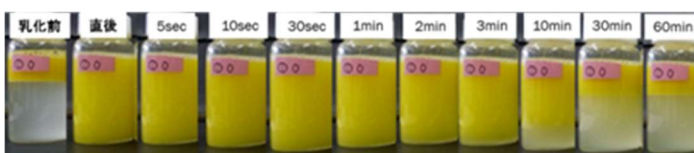


写真-6 手振乳化(1:4) 乳化物の経時間変化

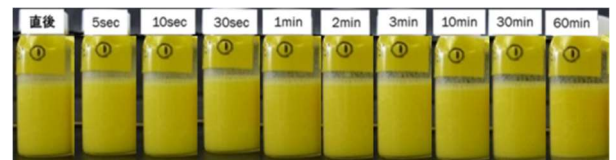


写真-7 手振乳化(1:1) 乳化物の経時間変化

(4) まとめ

(1)～(3)より、施工場所の特性に応じて、乳化方法の選定が可能であることが認められた。簡易な手振乳化は、原液と水の配合比率を増減させることで乳化の安定性の向上が期待できる。ただし、水中油滴型の乳化のため、原液の配合比率を上げすぎると油中水滴型の乳化への反転による粘度上昇や性質が変化することが危惧されるため注意が必要である。

なお、加圧乳化やポンプ乳化等の循環系で大量の乳化を行う場合は、pass 回数で管理を行うことが望ましいと考えられるが、pass 回数が多くなるほど液温等の上昇による乳化安定性の阻害が懸念されるため、温度管理にも注意が必要であると考えられる。

4. 鉱物油系剥離剤と比較した性能確認

4.1 コンクリート表面の品質

(1) 試験概要

ダイズ油系剥離剤によるコンクリート表面の品質の影響を評価することを目的とし、表-3、表-4 に示すようなコンクリートを型枠内に打設し、試験を実施した。試験体の寸法は高さ 300mm×長さ 600mm×幅 100mm、壁を想定した面部材とした。型枠材質は鋼製とし、試験体の製作手順は以下の通りとした。

①剥離剤をスプレーで表-5 の通り塗布し、型枠に馴染ます程度にペーパーで延ばす(写真-8)。

②コンクリートを 2 層に分けて打込む。

③1 層毎に高周波バイブレーター(φ26)で 10 秒間締固めを行う。バイブレーターの挿入箇所は 2 か所。

④全締固め完了後に、側面の空気泡を追いつくことを目的に木槌で型枠側面を同一回数打撃。

⑤打込み完了後は、コテで表面を均し、表面の乾燥防止のためラップ養生(写真-9)。

⑥打設翌日に型枠を脱型し、材齢1週間まで湿布養生。

⑦材齢7日以降は、屋内で気中養生。

試験条件は鉱物油系剥離剤との比較、ダイズ油系剥離剤の塗布量の影響、ダイズ油系剥離剤の濃度(配合比率)による影響、ダイズ油系剥離剤の塗布後の拭き取り有無の影響を確認するため、表-5の通りとした。

次に、脱型後のコンクリートの表面品質への影響を評価するため表-6、表-7に示す方法と評価指標を用い、表面気泡の発生状況、表面の密実性について確認を行った。評価法ごとに結果を記載する。

表-3 コンクリートの配合

配合名	目標スランプ (cm)	目標空気量 (%)	W/C (%)	s/a (%)	単位量 [kg/m ³]				
					水	セメント	細骨材	粗骨材	混和剤
36-10-20N	10 ± 2.5	4.5 ± 1.5	43.1	42.8	165	382	768	1037	1.91



(左)噴霧時 (右)噴霧後完了後の拭き取り前

写真-8 ダイズ油系剥離剤の塗布状況

表-4 使用材料

項目	内容
セメント	普通ポルトランドセメント
水	上水道水 (埼玉県比企郡滑川町)
細骨材	砕砂、埼玉県秩父郡小鹿野町両神産
粗骨材	砕石、埼玉県秩父郡小鹿野町両神産
混和剤	高性能減水剤標準型マイティ21H P (花王製)



写真-9 試験体の養生状況

表-5 試験条件

No.	剥離剤 種類	乳化 配合 条件	塗布条件			コンクリート 打設条件
			塗付量 [ml/m2]	塗布 時期	ふき 取り	
1	鉱物油系	—	20	直前	あり	締固め後 側面打撃あり
2	ダイズ油系	1 : 1			なし	
3						
4			10 (半量)		あり	
5		40 (2倍量)				
6		1 : 4	50			
7		1 : 1	20	1週間前 塗布		

※ダイズ油系剥離剤の原液濃度はNo.2,3,5,7で同じ

表-6 評価項目とその詳細

評価項目	実施方法	詳細
表面気泡発生状況	画像解析	試験体側面の25cm×18cmの範囲を、径0.5mm以上の表面気泡を透明シートにトレースし、画像解析によって表面気泡の面積を算出。
表面の密実性	透気試験	試験体表面の2点について、トレント法による透気試験を実施。

表-7 透気係数の評価グレードの指標

かぶりコンクリートの品質等級 (グレード)		28日経過後のKT測定値 (E ⁻¹⁶ m ²)
1	非常によい	KT<0.01
2	良い	0.01<KT<0.1
3	通常	0.1<KT<1.0
4	悪い	1.0<KT<10
5	非常に悪い	10>KT

(2) 表面気泡の発生状況

図-4に脱型直後と表面のペースト除去後の表面気泡の発生割合を算出した結果を示す。ペースト除去とは、コンクリート表面のペーストの薄皮を除去して隠れていた気泡も現した状況である。この薄皮は研磨処理等で容易に剥がれるため、この隠れた気泡を現すことで、より真に近い表面気泡面積率を算出することとした。

以下の①～④にそれぞれの試験条件ごとの比較を記載する。

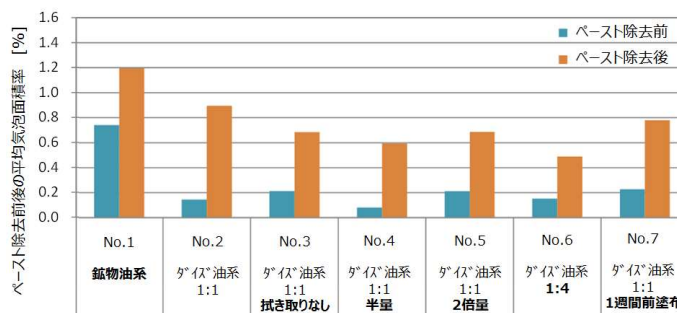


図-4 ペースト除去前後の気泡面積率の比較

① 鉍物油系剥離剤との比較

全ケースの中で、鉍物油系剥離剤を用いた No. 1 が、表面のペースト除去前後のいずれでも表面気泡の面積率が最も多くなり、ダイズ油系剥離剤の乳化方法、配合条件、塗布条件に関わらず、表面気泡の減少効果が認められた。ペースト除去前の型枠脱型直後では 70% 程度の減少効果、ペースト除去後でも 25%～60% の減少効果であった。

② ダイズ油系剥離剤の塗布量の影響

ダイズ油系剥離剤の塗布量を半量 10ml/m² (No. 4)、標準 20 ml/m² (No. 2)、2 倍量 40 ml/m² (No. 5) とした場合を比較する。塗布量が多いほど表面気泡の面積が多くなる傾向が見られた。表面のペースト除去後は、塗布量が少ない No. 4 の表面気泡の面積が最も少なかったが、No. 2 と No. 5 では逆転し、No. 2 の表面気泡の面積が最も多くなった。この結果から、多量にダイズ油系剥離剤を添加しても必ずしも効果が現れないことが示唆された。

③ ダイズ油系剥離剤の濃度(水との配合比率)による影響

水との配合比率 1:1 (No. 2) と 1:4 (No. 6) を、原液量が同一となるよう塗布したケースを比較すると、型枠脱型時の表面気泡の面積に差は見られず、いずれも少ない結果であった。ペースト除去後で比較すると、1:4 とした No. 6 の表面気泡の面積が少なく、濃度が薄くても適量塗布することで効果が得られることが考えられる。

④ ダイズ油系剥離剤の塗布後の拭き取り有無の影響

ダイズ油系剥離剤の塗布後に拭き取りを実施した No. 2 と、拭き取りなしの No. 3 を比較する。表面気泡の面積率には大きな差は見られなかったが、型枠への付着ペーストの付着模様がコンクリート表面に転写されており、拭き取りを実施しない場合には表面の美観性に影響を与えることが示された。

る。

(3) 表面の密実性

コンクリート表面の密実性の確認試験の結果を図-5 に示す。透気試験で得られた透気係数 kT の結果を示す。いずれのケースも表-7 に示した評価のグレード 2～3 の品質レベルで大きな差はなく、ダイズ油系剥離剤は鉍物油系と比較して同程度であることと確認した。

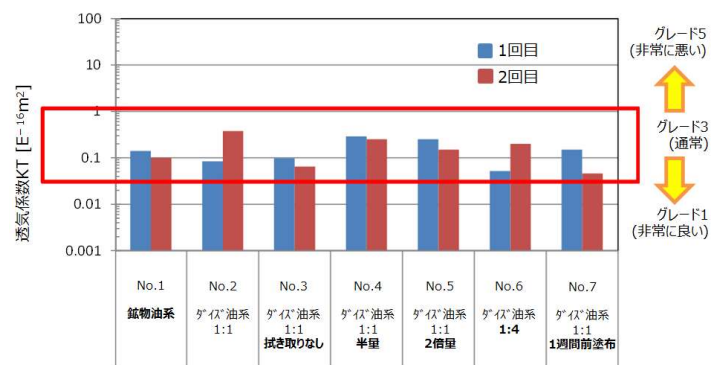


図-5 透気係数の比較

(4) まとめ

(1) (2) の結果より、ダイズ油系剥離剤と鉍物油系剥離剤の比較、ダイズ油系剥離剤塗布量 (10ml/m²～40 ml/m²)、配合比率・濃度 (1:4, 1:1) 条件によるコンクリート表面品質への影響は少ないことが示唆された。

なお、拭き取り無しの場合には、型枠への析出物の付着が多くなったため、噴霧後にきちんと拭き取りを行うことが必要であると考えられる。

4-2 剥離剤の残存状態の確認

剥離剤が脱型後のコンクリート表面に付着している場合、コンクリートとコンクリート表面への施工物 (タイル張付等) の接着性に悪影響を与えることが懸念される。そこで、タイル剥離試験、コンクリート表面試料の成分分析を行い、剥離剤の有無や鉍物油系剥離剤を使用したケースでコンクリート表面の残存物について比較を行った。

(1) タイル剥離試験

タイルのコンクリート直張りでは、型枠剥離剤がコンクリート表面に付着している場合、コンクリートと貼り付けモルタル等の接着性に悪影響を与えることが懸念される。そこで、付着強度試験機を用い、ダイズ油系剥離剤と鉍物油系剥離剤での付着強度を比較する試験を行った。フローを図-6 に、試験体の形状と寸法を図-7 に示す。型枠は化粧合板を使用した。

結果を図-8 に示す。その結果、ダイズ油系剥離剤が最も付着強度が高かった。また、接着界面での破壊は認められず、すべて接着モルタルの破壊であった(破壊率 0%)。「日本建築学会 JASS19 陶磁器質タイル張り工事」の付着接着強度検査判定では、付着接着強度の全て測定結果が 0.4 N/mm^2 以上、かつ、コンクリート下地の接着界面における破壊率 50%以下の場合を合格とされている。この結果より、ダイズ油系剥離剤は使用に適合することを確認した。

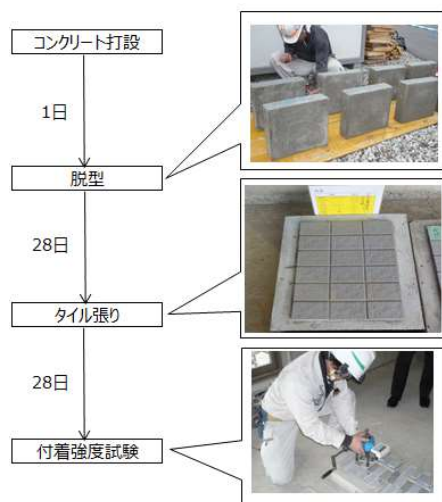


図-6 試験フローと状況写真

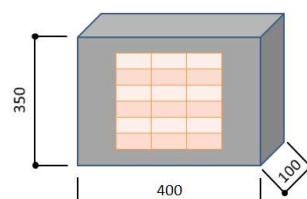


図-7 試験体形状と寸法

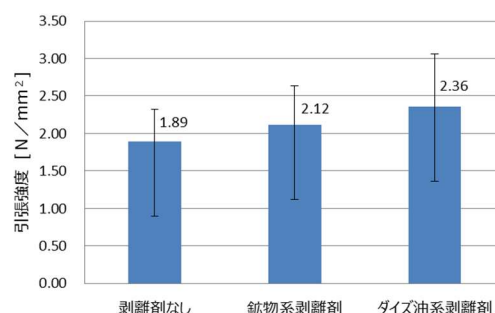


図-8 付着強度の比較

(2) コンクリート表面試料の分析

コンクリート表面を研磨して得られた粉体を対象に、表面に剥離剤成分が残存しているか確認をするために、赤外分光光度計と蛍光 X 線分析による成分分析を行った。

赤外分光光度計の結果は図-9 に示す通りである。ダイズ油系剥離剤を使用したコンクリートにおいては、剥離剤を使用していないコンクリート躯体から採取した粉体とほぼ同じスペクトルの結果となった。さらに、ダイズ油系剥離剤の原液に特異的なピークとは異なるスペクトルパターンであることから、ダイズ油系剥離剤の成分は検出されず、残存量が検出限界より少ない結果となった。

一方で、図-10 に示す鉱物油系剥離剤の原液と鉱物油系剥離剤を施工したコンクリート表面、剥離剤を使用しなかったコンクリートとの比較においては、 1460 cm^{-1} 、 1376 cm^{-1} 付近の吸収波長ピークが双方に確認された。

この結果より、鉱物油系剥離剤とみられる残存物がコンクリート表面にも残存することが示唆された。

さらに、蛍光 X 線分析による元素分析を行った結果を表-8 に示す。ダイズ油系剥離剤を使用したコンクリート表面粉末と、鉱物油系剥離剤を使用したコンクリートの表面粉末を比較した結果、残存物の元素成分に有意差は認められなかった。

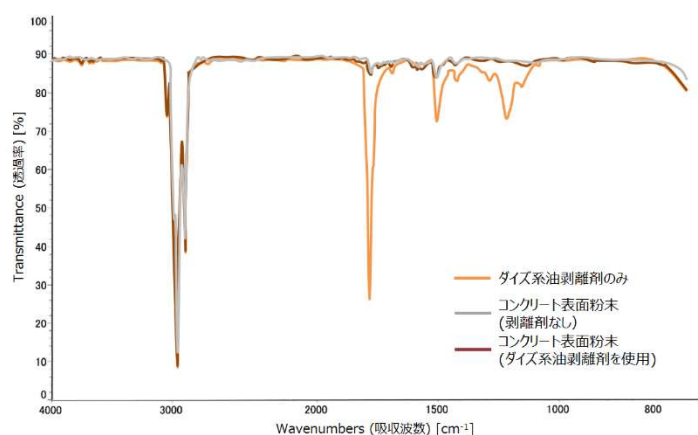


図-9 IR スペクトル分析結果
(ダイズ油系剥離剤と使用なしの比較)

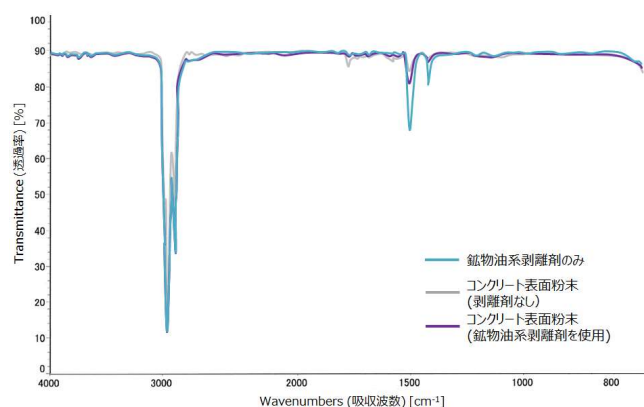


図-10 IR スペクトル分析結果
(鉱物油系剥離剤と使用なしの比較)

(3) まとめ

(1) と (2) 結果より、ダイズ油系剥離剤のコンクリート表面への残存は鉱物油系剥離剤よりも少ないと考えられる。また、タイル剥離試験では残存物の影響は確認されなかったため、コンクリート表面に残存したダイズ油系剥離剤の成分が影響を及ぼす可能性は低いと示唆される。

表-8 蛍光 X 線分析による元素組成の比較

	鉱物油系剥離剤[%]	ダイズ油系剥離剤[%]
CaO	61.681	60.788
SiO ₂	25.216	25.643
Al ₂ O ₃	7.057	6.972
Fe ₂ O ₃	3.075	3.133
K ₂ O	2.006	2.044
SO ₃	0.362	0.824
TiO ₂	0.292	0.292
MnO	0.086	0.087
SrO	0.072	0.066
CuO	0.049	0.048
ZnO	0.046	0.045
V ₂ O ₅	0.025	0.025
ZrO ₂	0.019	0.018

6. おわりに

ダイズ油系剥離剤の乳化方法の検討を行い、施工場所の特性に応じて、乳化方法の選定が可能であることがわかった。少量を使用する工事現場等では、簡易な手振乳化の適用が可能であり、原液と水の配合比率を増減させることで乳化の安定性の向上が期待できると考えられる。

コンクリート表面品質やコンクリート表面の残存物の影響を確認する試験では、鉱物油系剥離剤と比較して遜色なく使用でき、かつ表面気泡の発生を抑制できる可能性を示唆する結果が得られた。

これらの結果より、ダイズ油系剥離剤を使用することで利点があることが認められた。ただし、ダイズ油系剥離剤は乳化物の保存や使用方法において、鉱物油系剥離剤とは異なる注意が必要である。

参考文献

- 1) 厚生労働省：化管法安衛法におけるラベル表示 SDS 提供制度, pp. 20-30, 2016
- 2) JIS K 0102：2013 工場排水試験方法 71. 魚類による急性毒性試験 , 293-297
- 3) 公益社団法人日本環境協会：生分解性潤滑油 Version2.6」認定基準書, p. 5, 2012
- 4) 杉山雅：コンクリートの強度特性に及ぼす剥離剤の影響に関する基礎的研究, 北海学園大学学園論集(148)：pp. 1-9, 2011
- 5) 喜田義一, 近山憲幸ら：油分解能を有する微生物を用いた厨房廃水処理システム, 日立化成テクニカルレポート , No. 46, pp. 49-54, 2006
- 6) EE. CONN-P. K. STUMPF：コーンスタンプ生化学, 第 5 版