

高性能 AE 減水剤の化学構造と流動作用効果の基礎的研究 その (3)

粒度調整セメントに対するポリカルボン酸系分散剤の分散効果

Fundamental Study on Chemical Structures of Advanced Superplasticizers and their Effect on Flowability. (3)

Dispersing Effect of Polycarboxylate Dispersant for Particle size Controlled Cement

太田 晃*・魚本 健人*

Akira OHTA and Taketo UOMOTO

1. はじめに

多様化, 高度化する現在のコンクリート技術の中に於いて, 高性能 AE 減水剤は重要なコンクリート構成材料となってきた. 特に, ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤は優れた減水性能, 良好なスランプ保持性能, 低水セメント比コンクリートに於ける粘性低減と新たな機能を付与できる化学構造を有する事から, 高性能 AE 減水剤の中で主流となってきた. ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤には, 減水性や流動保持性を発揮するポリカルボン酸系分散剤や分散保持成分等が配合されている. このポリカルボン酸系分散剤が, 結合材粒子を高度に分散することにより, 高性能 AE 減水剤は高い減水性能や高い流動性能を有することになる.

しかしながら, ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤は, 普通ポルトランドセメントの銘柄が異なったり, 或いは同一銘柄に於いても製造ロットが異なる場合に, 練混ぜ直後の流動性が異なる場合がある. この原因として, 1) セメントに配合されている石膏の形態等が異なり, 練混ぜ直後のセメントの水和物が増加し, 著しく水和物の比表面積が異なるため, 必要とする高性能 AE 減水剤量が変化し, 流動性が変化するという考え方と, 2) ポリカルボン酸系分散剤の吸着性状が何らかの影響を受けて, 立体保護膜の厚さが変化し分散性が変化する考え方が挙げられるが, 本研究では, 特に 2) の原因に着目して検討した.

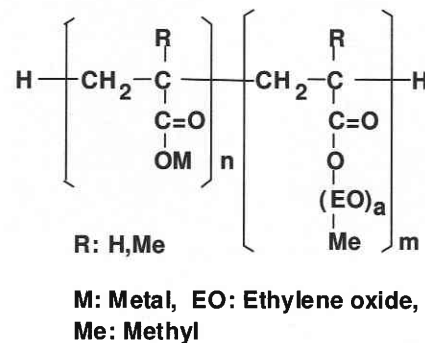
ポリカルボン酸系分散剤が, セメント粒子等の結合材粒子に対して分散性を示すには, 結合材粒子表面に吸着し, 立体的な保護膜を形成することによると考えられている^{1),2)}. そこで, ポリカルボン酸の分散性に影響を及ぼす保護膜の厚さに関するポリマーの水溶液中での広がりや溶

出イオンの関係に着目し, 粒度を調整した各種セメントの溶出イオン量, ポリカルボン酸分子の吸着量とポリマーの大きさの関係を検討した.

2. 実験の概要

2.1 使用材料

実験に使用したセメントは, セメント系材料設計支援システム研究委員会で粒度を調整したセメントを用いた. セメントの種類は, 普通ポルトランドセメント (OPC), 早強セメント (ESC), 中庸熱セメント (MHC), 低熱セメント (LHC) の 4 種で, それぞれ $6\ \mu\text{m}$ 以下, $6\sim 26\ \mu\text{m}$, $26\ \mu\text{m}$ 以上の粒度に分級したものである. 化学的組成と鉱物組成を Table 1, 2 に示す. 分散剤はアクリル酸系ポリカルボン酸で, 現在市販されているポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の中に配合されている成分 2 種を用いた. その 2 種は, 練混ぜ直後に分散性を発揮する A-3 タイプと分散保持力の大きい A-5 タイプであり, Fig. 1 に化学構造を示す.



$$n: m \text{ ratio} = (\text{A-3}) > (\text{A-5})$$

Fig. 1 Chemical structure of polycarboxylate dispersant

*東京大学生産技術研究所 第 5 部

Table 1 Chemical composition of portland cements /mass %

Clinker	Diameter (μm)	Loss	SiO ₂	AlO ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
Ordinary (OPC)	<6	1.11	20.73	5.12	3.10	63.96	1.47	1.48	0.63	1.1	0.25	0.19	0.14
	6-26	0.34	22.08	5.02	2.97	66.29	1.50	0.49	0.38	0.38	0.25	0.21	0.13
	26<	0.14	22.56	5.06	2.94	66.25	1.49	0.46	0.38	0.35	0.25	0.21	0.13
Early Strength (ESC)	<6	1.12	20.88	4.60	2.73	65.91	1.72	1.03	0.43	0.69	0.27	0.22	0.14
	6-26	0.40	21.46	4.83	2.84	67.27	1.79	0.4	0.31	0.27	0.28	0.23	0.15
	26<	0.12	21.26	5.11	3.02	67.41	1.83	0.32	0.3	0.23	0.29	0.23	0.15
Moderate heat (MHC)	<6	1.36	20.91	74.64	5.90	63.51	1.09	0.61	0.32	0.54	0.2	0.06	0.1
	6-26	0.43	23.17	3.84	5.03	65.55	0.98	0.27	0.25	0.26	0.18	0.06	0.09
	26<	0.18	26.75	2.96	3.85	65.08	0.80	0.35	0.32	0.33	0.17	0.07	0.07
Low heat (LHC)	<6	1.00	23.84	4.18	4.20	63.56	1.37	0.76	0.24	0.49	0.18	0.07	0.11
	6-26	0.34	26.44	3.35	3.26	64.94	1.20	0.44	0.22	0.33	0.16	0.08	0.09
	26<	0.13	29.50	2.96	2.74	63.75	0.98	0.48	0.26	0.39	0.16	0.09	0.08

2.2 実験方法

(1) 吸着量の測定

吸着量の測定は、W/C = 35% のセメントペーストを ASTM モルタルミキサを用いて全材料投入後 3 分間練混ぜ、吸引濾過を行い濾液を分取した。濾液中の全炭素量を、全有機炭素量測定装置（島津製作所製 TOC-5000）を用いて測定した。結合材に対する分散剤の吸着量は、各濾液中の炭素量を添加量から差し引き、見掛けの吸着量を算出した。なお、濾液中の炭素量はブレンペーストの濾液で補正した。

なお、6 μm 以下の粒度に調整したセメントに関しては、W/C = 65% の条件下で行った。

(2) 溶出イオンの測定

吸着量測定のため濾過した濾液を 1000 倍に希釈し、横河アナリティカルシステムズ社製 IC7000 を用いて Na⁺、K⁺、Ca²⁺、SO₄²⁻イオンの濃度を測定した。

(3) 光散乱法による高分子の長さの測定

島津製作所製 LC-10A GPC システムに Wyatt Technology 社の光散乱分析装置 DAWN-F を接続し、カラム:Shodex KB-804 × 2; 移動相:2 mM ~ 0.3 M の Na₂SO₄ 水溶液、流量:0.5 ml/min; 温度:31°C の条件下で高分子の回転半径 (RMS 半径) を測定した。

(4) 粒度分布測定

各粒度セメントの粒度分布並びに平均粒径の測定は、島津製作所製、レーザー粒度測定装置 SALAD-2000 を用いて測定し、平均粒子径から比表面積を算出した。

3 結果および考察

3.1 粒度を調整した各種セメントのイオン濃度

普通、早強、低熱、中庸熱セメントの 6 μm 以下、6 ~ 26 μm 、26 μm 以上の粒度に分級されたセメントペースト中の水相に溶出している各種イオン (SO₄²⁻、Na⁺、K⁺、Ca²⁺イオン) 濃度を測定した。それぞれの溶出イオンの

Table 2 Compound composition of the partial size preparation cement

Clinker	Diameter (μm)	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Ordinary (OPC)	<6	64.4	11.4	8.4	9.5
	6-26	64.0	15.1	8.3	9.0
	26<	59.8	19.5	8.4	8.9
Early Strength (ESC)	<6	74.9	3.6	7.6	8.3
	6-26	74.0	5.7	8.0	8.6
	26<	35.8	49.0	1.4	11.6
Moderate heat (MHC)	<6	60.2	15.1	2.4	18.1
	6-26	57.7	22.9	1.6	15.3
	26<	35.8	49.0	1.4	11.6
Low heat (LHC)	<6	43.4	35.7	4.0	12.8
	6-26	35.8	48.2	3.3	9.8
	26<	11.3	74.9	3.1	8.2

測定結果を Fig. 2 に示す。なお溶出イオンの濃度はミリモル (mM/L) で表示した。これより、Na⁺、K⁺、SO₄²⁻イオンは同様な傾向を示し、6 μm 以下の粒度に於いて溶出濃度が大きくなっていることが解った。小さい粒径ほど溶出イオン濃度が大きい値を示し、セメントの比表面積と関係していると考えられた。K⁺イオンの溶出濃度は、Na⁺、SO₄²⁻イオンより大きな値を示したが、6 ~ 26 μm の粒度と 6 μm 以下の粒度の違いを比較すると、その濃度変化の割合は SO₄²⁻イオンが大きかった。また、Ca²⁺イオンはほとんど粒度の影響を受けていない事が解った。

そこで、特にセメントの種類による変化率が大きかった SO₄²⁻イオンに注目すると、6 μm 以下の粒度で普通ポルトランドセメントの変化が一番大きく、続いて早強セメントであり、低熱セメント、中庸熱セメントは、ほとんど変化しなかった。溶出 SO₄²⁻イオンの濃度としては、20 ~ 200 mM 程度まで変化していた。また、分散剤の種類による影響は少なかった。

3.2 粒度調整したセメントに対する分散剤の吸着量

粒度が異なる各セメントに対する分散剤の吸着量を Fig. 3 に示す。吸着量の測定結果の単位として単位重量当たりの吸着量を示した。

種々の結合材に対する吸着量を論じる場合、結合材の種

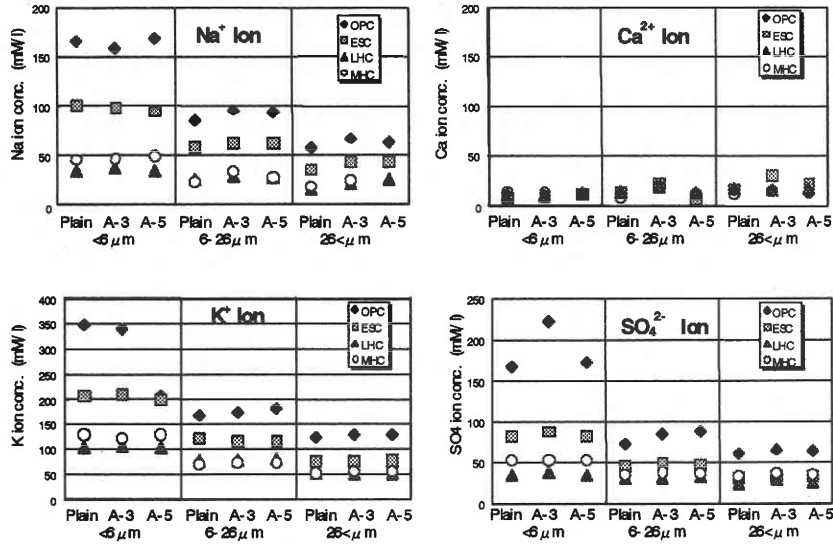


Fig. 2 Concentration of Na⁺, K⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻ ion for each type of cement

類が同一で鉱物組成が同じ場合、比表面積が異なっても単位面積当たりの吸着量は、ほぼ一定値を示す³⁾。そこで、単位面積当たりの吸着量を示した方が比較しやすいが、今回の実験には6 μm以下の粒度セメントを用いており、接水後著しく比表面積が変化していると考え、単位重量当たりの吸着量で論じる方が望ましいと考えた。

Fig. 3の結果より、普通、早強、低熱、中庸熱セメントで比較すると普通セメントを除き、A-3ポリマーの吸着量は、6 μm以下で一番大きく、6~26, 26 μm以上になるに従って低下する結果であった。従って、この結果は、比表面積が大きくなるに従い、吸着量が増大することを示している。

また、A-5ポリマーは、ほとんど粒径の大きさに影響されず吸着量は小さかった。

そこで、比表面積の増大にも関わらずA-3ポリマーの吸着量が、増大しなかった普通ポルトランドセメントに注目した。普通ポルトランドセメントの単位重量当たりの吸着量では、A-3ポリマーの6~26 μmに対する吸着量が最も大きく、この値は普通ポルトランドセメントの一般的な値であった²⁾。しかし、6 μm以下の粒子に対する吸着量は小さく、その原因として、Fig. 2の結果の様に、6 μm以下の粒径では、各種イオンが溶出してイオン濃度が高いためと考えられ、特に硫酸イオンの濃度の影響があると考えられた。

3.3 硫酸イオン濃度が異なる環境下でのポリマーサイズ

分散剤の大きさは、化学構造と重量平均分子量²⁾から、分子鎖が最大に広がっている場合の回転半径は15 nm程度と推定することができる。

そこで、硫酸イオンの影響を調べるため、光散乱測定装

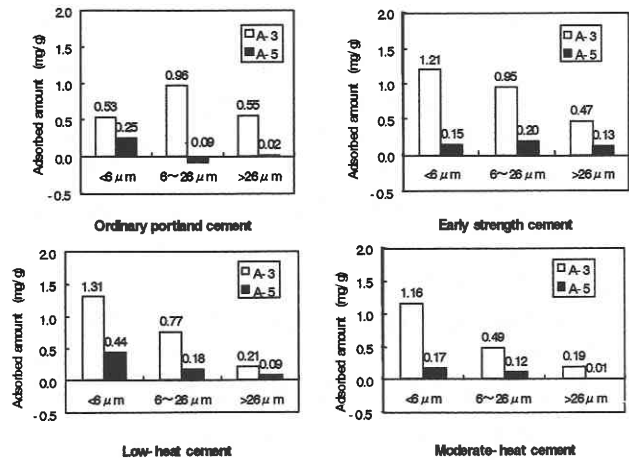


Fig. 3 Adsorbed amount of dispersant by each type of cement

置を用いて、水溶液中に於けるポリマーの回転自乗半径を測定した。硫酸ナトリウム (Na₂SO₄) を用いて、硫酸イオン濃度を2~300 mMまで変化させた環境下でのA-3ポリマーの回転自乗半径累計積分値をFig. 4に、A-5ポリマーの結果をFig. 5に示す。

Fig. 4よりA-3ポリマーは、2 mM環境下では平均半径が10 nm程度であるが50 mMで7 nm程度、100 mM以上では6 nm程度まで縮まり、約半分の大きさまで収縮していることが解った。また、Fig. 5よりA-5ポリマーは、硫酸イオン濃度が100 mMまで若干縮まるが300 mMでは逆に大きくなる傾向を示した。

これらの結果より、水溶液中に於けるA-3ポリマーの形態を推定するとFig. 6となる。Fig. 6 (a)は、硫酸イオン濃度が低い環境下、(b)はイオン濃度が高い環境下に

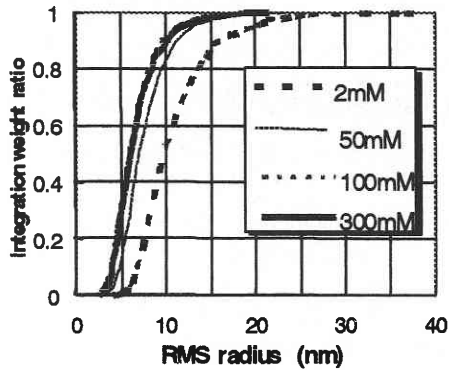


Fig. 4 RMS radius of A-3 polymer in Na_2SO_4 solution

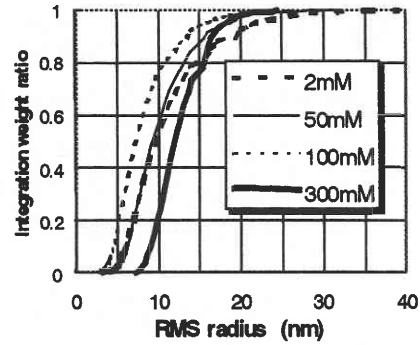


Fig. 5 RMS radius of A-5 polymer in Na_2SO_4 solution

於けるポリマーの推定形態である。(a)のイオン濃度が低い環境下では、吸着部位のカルボキシル基が、ポリマーの外側にありセメント粒子表面と接触するチャンスが高いと考えられる。一方、(b)ではカルボキシル基がポリマーの内部に埋没しセメント粒子表面と接触する機会が失われている形態と考えられる。

3.4 吸着量とポリマーサイズ変化の関係

以上の各セメントに対する吸着特性、セメントペーストからの溶出イオン、硫酸イオン環境下に於けるポリマーサイズの変化等の結果から以下の考察を行った。

A-3ポリマーが水溶液中で自由に回転したと仮定すると回転球体の表面積は、セメント粒子表面と接触するポリマーの吸着部位の指標として考えられる。従って、球の半径が10 nmから6 nmに変化すると表面積は、 $1,256 \text{ nm}^2$ から 452 nm^2 の約36%に減少している。

吸着試験結果も、普通ポルトランドセメントの $6 \mu\text{m}$ 以下粒度に於いて、比表面積から潜在吸着量は十分あるにもかかわらず少なかった。そしてその割合は、A-3ポリマーの回転体(球)の表面積減少値とほぼ一致した⁴⁾。

4. ま と め

以上の結果から、ポリカルボン酸系分散剤の主成分の中で分散性を示すポリマー(A-3)と練混ぜ初期に分散性を発揮しないポリマー(A-5)では、セメント粒子または石膏から溶出する硫酸イオン等の影響を受け、ポリマーの大きさが変化することにより、吸着量が異なり、吸着した後の立体保護膜の厚さが変化し分散性の大きさが異なると考えられた。

謝 辞

本研究はセメント協会より、研究奨励金を受け(財)生産技術研究奨励会に設置された「セメント系材料設計支援システム研究委員会(委員長:魚本健人)」の研究活動の

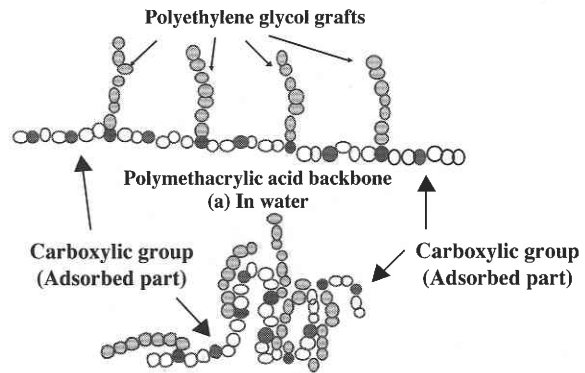


Fig. 6 Conformation model of A-3 polymer in water and in alkaline & high concentration ion conditions.

一環として行ないました。関係各位に厚く感謝致します。

また、本実験を行うに当たり、芝浦工業大学学生、勝野誠氏(現:前田道路(株))並びに(株)エヌエムビー、中央研究所の杉山知巳氏の協力を得ました。深く感謝致します。

(1998年9月10日受理)

参 考 文 献

- 1) E. Sakai and M. Daimon, Dispersing Mechanisms of Alite Stabilized by Superplasticizers Containing Polyethylene Oxide Graft Chains. Fifth CANMET/ACI. Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. pp. 187-201, 1997.
- 2) A. Ohta T. Sugiyama and Y. Tanaka, Fluidizing Mechanism and Application of Polycarboxylate-Based Superplasticizers. Fifth CANMET/ACI. Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. pp. 359-378, 1997.
- 3) 太田, 魚本, 「各種結合材粒子に対するポリカルボン酸系分散剤の分散効果に関する検討」コンクリート工学論文報告集, Vol. 20, No. 2, pp. 85-90, 1998.
- 4) 太田, 魚本, 「ポリカルボン酸系分散剤の分散作用機構に関する検討」, 98年度セメントコンクリート論文集(投稿中).