

# 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 (2)

## 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

Fundamental Study on the Chemical Structures of Advanced Superplasticizers and their Effect on Flowability. (2)  
Dispersing Effect of Polycarboxylate Dispersant for Several Binder Particles.

太田 晃\*・魚本 健人\*\*

Akira OHTA and Taketo UOMOTO

### 1. はじめに

高性能 AE 減水剤は、優れた減水性能と良好なスランプ保持性能を有することから、高流動コンクリートや高強度コンクリートを製造する際の重要な構成材料になりつつある。

しかし、これらのコンクリートを製造するためには、普通ポルトランドセメントやビークセメント等と共に、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、シリカフェーム等の各種結合材や石灰石微粉末等の様な無機微粉体を併用することが必要不可欠である。特に、高流動コンクリートでは、これら結合材を用いる場合、予め設定された配合でコンクリートを練り混ぜ、流動性や分離抵抗性の試験を行い、配合修正を行いながら、高性能 AE 減水剤の使用量を確保するための予備試験が必要である。この様な場合、結合材の種類が変わったり、或いは同一化学組成の結合材に於いても、比表面積が異なる場合、その都度高性能 AE 減水剤の使用量を確保を行う必要があった。我々は今まで高性能 AE 減水剤中の分散性を発揮する主成分のセメント粒子に対する吸着性、ゼータ電位とモルタルやコンクリートの流動性の関係を検討してきた<sup>1,2)</sup>。本研究では各種結合材に対するポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤中の分散成分と分散保持成分の吸着特性、結合材ペーストの流動特性を検討し、コンクリートに於ける使用量変化の関係を検討した。

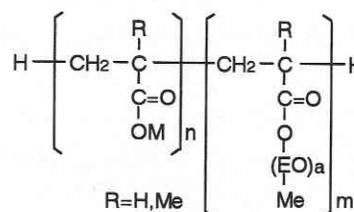
### 2. 実験概要

#### 2.1 使用材料

試験に用いた各種結合材の物理的性質および化学組成を表1に示す。

一般的に石灰石微粉末は結合材の分類に含まれないが、本実験に於いては、比表面積が異なる石灰石微粉末6種も含めて検討した。試験には、高性能 AE 減水剤中の分散成

\*東京大学生産技術研究所 第5部



M: Metai, EO: Ethylene oxide,  
Me: Methyl

n/m比は (A-3)>(A-5)

図1 ポリカルボン酸系分散剤の主成分の化学構造

表1 各種結合材の物理的性質および化学組成

粉体の種類	略記号	密度	比表面積	MgO	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	CaCO <sub>3</sub>
普通ポルトランドセメント	OPC-1	3.15	3250	1.60	1.9					
	OPC-2	3.15	3160	2.10	1.8	21.6	5.3	2.3	64.5	
高炉スラグ微粉末	40G	2.90	4110	6.60	2.1	32.1	13.2	0.2		
	60G	2.90	5810	6.50	2.1	33.1	12.6	0.2		
	80G	2.90	7960	6.10	2.0	32.1	14.2	0.1		
	100G	2.90	9800	6.60	2.0	32.6	12.9	0.2		
フライアッシュ	FA	2.27	3190			48.8				
石灰石微粉末	NF	2.70	5440							
	LS-3500	2.76	3480	0.81	0.0	1.86	0.15	0.15	53.7	95.8
	LS-4700	2.79	4730	0.49	0.0	0.47	0.09	0.06	54.9	98.0
	LS-8900	2.79	8380	0.90	0.0	2.70	0.18	0.19	53.3	95.2
	LS-11000	2.77	10970	0.91	0.0	2.71	0.15	0.19	53.3	95.1
LS-20000	2.77	18180	0.78	0.0	1.71	0.13	0.17	54.0	96.3	

備考 密度:g/cm<sup>3</sup> 比表面積:cm<sup>2</sup>/g, 化学組成:% 表示

分 (A-3) 分散保持性分 (A-5) をそれぞれ単独で用いた。試験に用いた、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の主成分の化学構造を図1に示す。

#### 2.2 試験方法

##### (1) 吸着量の測定

吸着量の測定方法は、W/C = 35% の各種結合材ペーストを ASTM モルタルミキサで練混ぜ、その (1) で報告した方法で測定した<sup>1,2)</sup>。

(2) 粒度分布の測定

各結合材の粒度分布並びに平均粒径は、島津製作所製のレーザー粒度測定装置 SALAD-2000 および 3000 を用いて測定し、平均粒子径から比表面積を算出した。

(3) 結合材ペーストによる分散性試験

結合材ペーストの流動性を測定し、粒子の分散性を評価した。試験方法は、ASTM ミキサを用いて W/C = 25,30 % の結合材ペーストを練り混ぜ、内径 4 cm × 高さ 7 cm の円筒形の容器に充填し容器をフロー試験台上で引き上げペーストの広がりを測定しフロー値とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 各種結合材の比表面積

図 2 にブレーン値の比表面積とレーザー粒度計により測定した粒径から算出した比表面積の関係を示す。

これらより、多少バラツキはあるものの、ブレーン値と粒径から算出した比表面積は LS 微粉末の 1 試料を除くと相関関係が認められた。この LS 微粉末のバラツキの原因としては、粒度分布のピークが二山ある試料であり、ロジラムラーの式により算出するため、ふた山のピークを一つのピークに換算するため、比表面積が大きくなったと考えられる。

これらの結合材粒子の形状は、SEM 観察により FA 以外は、板状の物や非常に鋭角を持った粒状物であった。またエタノール中で粒子を分散させても大きな粒子表面に小さな粒子が付着しているため、これらを球状と見なして粒径の分布から比表面積を求めることは問題があると考えられた。従って、大きな比表面積では問題を有しているが、本実験では比表面積の表示を、空気透過方法のブレーン値を採用することとした。

3.2 結合材ペーストの流動性

図 3 に、OPC と FA ペーストのフロー試験結果を示す。

同一水セメント比 (W/C = 25 %) に於いて、FA は分散剤の無添加で若干流動性が高い。この結果は、FA 粒子の形状が球形なことからくる、ボールベアリング効果によるものと考えられる。

また、分散成分 (A-3 ポリマー)、分散保持成分 (A-5 ポリマー) の添加による分散効果も OPC と比較して大きい。

図 4 に比表面積の異なる高炉スラグ微粉末に対する効果を示した。その結果、A-3、A-5 ポリマーの高炉スラグ微粉末に対する分散効果は、OPC より大きい。

図 5 に比表面積の異なる LS 微粉末に対する効果を示した。その結果、比表面積の小さい LS 微粉末ほど A-3 ポリマーの添加による分散効果が大きく、比表面積の増大と共に

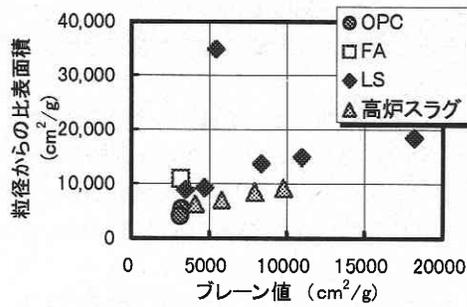


図 2 ブレーン値と粒径からの比表面積

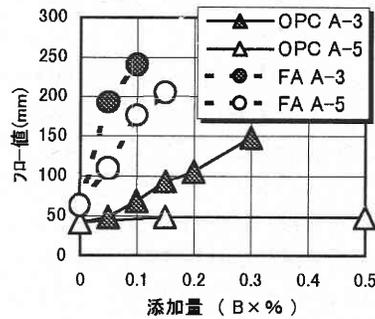


図 3 OPC と FA のフロー試験結果

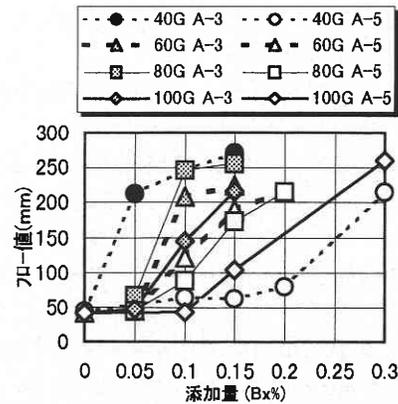


図 4 比表面積が異なる高炉スラグのフロー試験結果

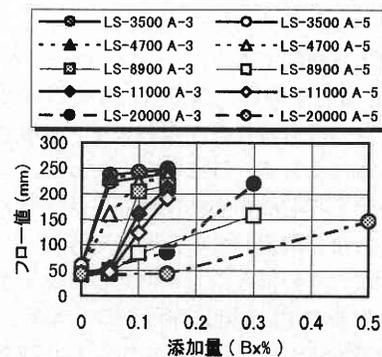


図 5 石灰石微粉末のフロー試験結果

研 究 速 報  
 に添加効果が小さくなる傾向であった。A-5 ポリマーも高炉スラグ微粉末と同様、添加量の増加と共に分散性を発揮した。

3.3 各結合材粒子に対するポリカルボン酸の吸着特性

2種のポリカルボン酸(添加量:  $B \times 0.15\%$ )とベータナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物(BNS:  $B \times 0.5\%$ )の各結合材粒子に対する吸着量の測定結果を、図-6に示す。結合材の種類により、BNSと2種のポリカルボン酸の吸着量は大きく異なった。結合材の種類でポリカルボン酸の吸着量を比べると、A-3ポリマー、BNSでは

LS微粉末 < 高炉スラグ微粉末 < FA < OPC

A-5ポリマーでは

OPC < 高炉スラグ微粉末  $\leq$  LS微粉末 < FA

また、何れのポリマーも同一結合材種の場合、比表面積が大きくなるに従い、単位重量当たりの吸着量は増大する。

A-3ポリマーとA-5ポリマーの吸着量の差は、OPCが大きく、LS微粉末やFAでは、その差は小さかった。また、高炉スラグ微粉末の場合は中間程度の差であった。

図6より、高炉スラグ微粉末に対するA-3、A-5ポリマーの吸着量の違いは、OPC程大きくない。

A-3ポリマー並びにA-5ポリマーは、共に高炉スラグの比表面積が大きくなるに従い吸着量が増大する。A-3ポリマーの40Gに対する吸着量は、OPC(ブレン値: 3,250)に比べて、小さく60Gのブレン値でほぼ同程度であった。

図-7にA-3、A-5ポリマー  $B \times 0.15\%$  添加時の高炉スラグ微粉末に対する単位面積当たりの吸着量を示す。A-3ポリマーとA-5ポリマーのOPCに対する単位面積当たり吸着量の違いは大きく、6倍以上の吸着量の違いが認められたが、高炉スラグ微粉末では2~3倍程度あった。しかし、A-3、A-5共に単位面積当たりの高炉スラグ微粉末に対する吸着量は、比表面積にかかわらずほぼ一定であった。

比表面積の異なるLS微粉末に対する吸着特性では、図-6よりA-3ポリマーとA-5ポリマーの吸着量の大きさに差が見られなかった。共に比表面積が大きくなるに従い、吸着量は増大する傾向である。

図-8にLS微粉末の単位面積当たりの吸着量を示す。単位面積当たりの吸着特性は、高炉スラグ微粉末同様に比表面積の大きさによらず、ほぼ一定であった。

従来、高分子吸着層の立体反発効果は、セメントの混和剤吸着量と密接に関連していると考えられており、セメントの粉末度が大きいほど、言い換えると粒子径が小さいほど立体障害反発力は、有効に作用すると考えられている<sup>3)</sup>。また粉体の特性として、粒子が微少になればなるほど結晶構造欠陥等が多くなり、表面エネルギーが大きくなり、そ

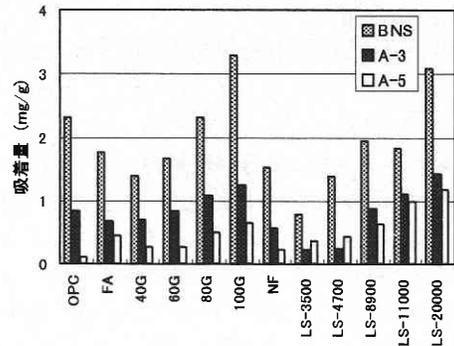


図6 BNS, A-3, A-5ポリマーの各結合材に対する吸着量

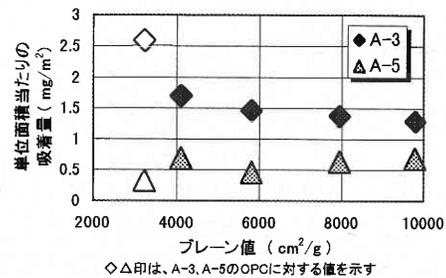


図7 高炉スラグの比表面積と単位面積当たりの吸着量の関係

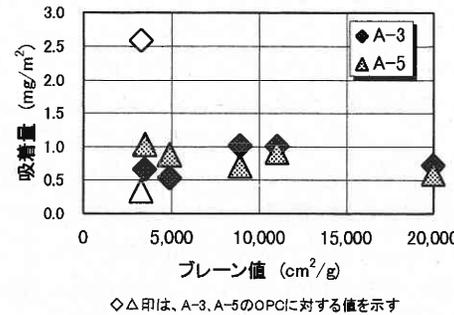


図8 石炭石微粉末の比表面積と単位面積当たりの吸着量の関係

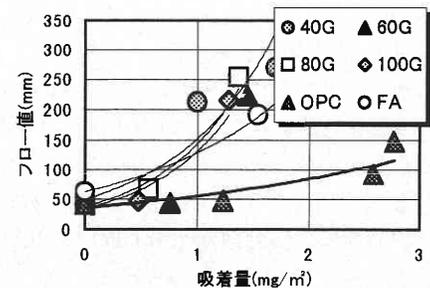


図9 吸着量と分散性

して吸着現象は欠陥構造の多い、つまり表面エネルギーが大きい構造のほうがよく吸着すると言われている<sup>4)</sup>。以上のことから、今まで径の小さい粒子ほど吸着量が大いとい推察していた。しかし、今回の検討では、単位重量当たり

で論ずると、粒子径の小さい粒子に良く吸着し、比表面積の大きさと吸着量は相関する結果となり、単位面積当たりの吸着量は一定であることが明らかとなった。また、その挙動は粉体の種類により単位面積当たりの吸着量は異なるが、同一種の結合材に関しては粒子径の大きさに関係せず一定であった。しかし、本研究に於ける粉体の種類により単位面積当たりの吸着量が異なる現象と、結合材の化学組成、鉱物組成、粉体の表面性状等の関係は未だ明らかではない。

### 3.4 吸着特性とペーストの流動性

図9にA-3ポリマーの単位面積当たりの吸着量と結合材ペーストのフロー値の関係を示す。その結果、各結合材とも単位面積当たりの吸着量とペーストのフロー値は相関関係が認められた。また、高炉スラグ微粉末に関しては、比表面積が異なる4種の吸着量とフローの関係は、それぞれ相関関係にあり、近似曲線もほぼ同一であった。

以上の事から、立体的効果理論により分散性を発揮するポリマーの吸着量と分散性の関係にはセメント粒子同様に各種結合材に対しても相関関係が認められた。さらに結合材の種類や結合材を併用する環境下の違いで、ポリマーの種類により吸着特性が大きく異なり、練り混ぜ直後の分散性が異なる事が明らかとなった。

### 3.5 コンクリートにおける比表面積と混和剤使用量の関係

セメントと結合材（比表面積ブレン値：3250～581 cm<sup>2</sup>/g）を合わせて450～591 kg/m<sup>3</sup>、目標フロー値：65±5 cmの配合コンクリート<sup>6,7)</sup>に対するA-3ポリマーにA-5ポリマーを一部含んだ高性能AE減水剤の使用量とブレン値の関係を図10に示す。

その結果、結合材の比表面積の増大に伴い、ある程度使用量が、一定の割合で増大していることが認められた。

## 4. ま と め

- 各種結合材ペーストの単味及び分散剤添加時の流動性はフライアッシュ、高炉スラグ微粉末、石灰石微粉末共に普通ポルトランドセメントより大きい。また、分散剤添加による分散効果は、比表面積が小さい高炉スラグやLS微粉末粒子ほど大きい。比表面積の増大に伴い分散剤の必要添加量は増大する。
- 結合材の種類により分散剤と分散保持剤の吸着特性は異なる。同一結合材種の比表面積の増大に伴い、結合材の単位重量当たりの吸着量は増大するが単位面積当たりの吸着量は一定であった。この結果より、比表面積が異なる同一結合材種に対する分散剤の必要量は推定が可能と考えられた。
- 高流動コンクリートに於いて結合材の比表面積と分

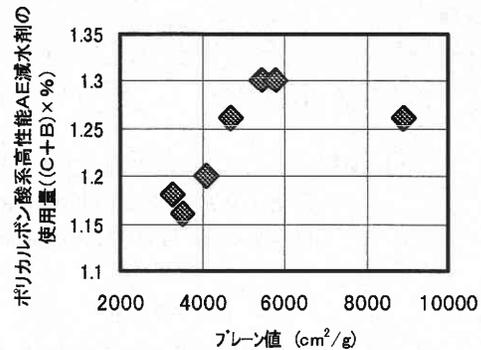


図10 結合材の比表面積と高性能AE減水剤の使用量の関係  
分散剤、分散保持剤を含んだ高性能AE減水剤の関係は、比表面積の増大に伴い一定に増加することが認められた。

## 5. あとがき

本報告では、ポリカルボン酸系高性能AE減水剤中の主分散成分と分散保持成分に関して、石灰石微粉末を含めた各種結合材粒子に対する吸着特性を中心に分散効果を検討した。ポリカルボン酸系分散剤の分散効果の主な効果を司る、立体的効果には粒子に対する吸着性状が大きく関与していること明らかとなったが、今後は更に種々の環境下における吸着性状を明らかにしたい。

吸着量の測定に関し、(株)エヌエムビーの杉山氏の協力を得、また本実験を行うに当たり芝浦工業大学の学生勝野君(現在：前田道路(株))の協力を得ました。併せて深く感謝致します。

(1998年6月4日受理)

## 参 考 文 献

- 1) 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. 12.
- 2) Ohta, A. et al: Fluidizing Mechanism and Application of Polycarboxylate-Based Superplasticizers, Fifth CANMET/ACI Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete 1997. pp. 359-378.
- 3) 名和 豊春：高ビーライト系セメントの現状、コンクリート工学, Vol. 34, No. 12, pp. 16-25, 1996. 12.
- 4) 例えば、小石真純他：粉体の表面改質技術資料集，ソフト技研出版部，1982. 10.
- 5) 太田 晃，魚本 健人：ポリカルボン酸分散剤の分散作用機構に関する検討，第52回セメント技術大会講演要旨集，1998. 5. pp. 134-135.
- 6) 植松 敬治・岸 利治：セメントの水和発熱過程に及ぼす石灰石微粉末の影響，土木学会第52回年次学術講演会講演概要集第5部，pp. 180-181, 1997. 9.
- 7) (株)エヌエムビー中央研究所社内報告書。