

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)

Fundamental Study on the Chemical Structures of Advanced Superplasticizers
and their Effect on Flowability of Mortar

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、コンクリート構造物の高層化、大型化、適応範囲の拡大等により多様化、高度化する現在のコンクリート技術の中で、益々重要な役割を担っている。

高性能 AE 減水剤の主成分は、1980 年代後半から 1990 年代始めにかけて、ベータナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物 (BNS) 系が主流であったが、最近ではポリカルボン酸系へと変わりつつある。その理由として以下の要因が挙げられる。1) 低使用量で大きな減水性や流動性が得られる。2) 良好なスランプ保持性、流動保持性がある。3) 新たな機能を付与できる化学構造を有している。これらの特徴から、低使用量で大きな減水性を得られる超高強度用高性能 AE 減水剤の開発や、高流動コンクリート用の高性能 AE 減水剤の開発により、所用の流動性や流動保持性をコントロールすることが可能になってきた。

このようにポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤は、高性能コンクリートの要求性能に応じて次々に開発されている。その背景には、コンクリートの流動化や流動保持作用機構が少しずつ明らかにされ始めたことによると考えられる。^{1, 2, 3, 4)}

本報告では、ポリカルボン酸系の基本化学構造と普通ポルトランドセメントに対する、分散性と分散保持性の作用効果の関係を検討した。

2. 実験概要

2.1 ポリカルボン酸の化学構造

試験に用いた各種ポリカルボン酸の化学構造を、表 1、

*東京大学生産技術研究所 第 5 部

図 1 に示す。

2.2 GPC 分析:

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 分析は、島津社製 LC-10 A システムを用いて下記の条件

表 1 ポリカルボン酸系ポリマーの合成条件と分子量測定結果

Polymer	Kind of monomer ¹⁾	Molar ratio	Solvent	Initiator	Reaction time (hrs)	Mw ²⁾
M-1	St, MAE (SEO)	1:1	MIBK	AIBN ³⁾	3	17,000
M-2(1) ⁴⁾	ALE(SEO), MAN	1:1	Toluene	B.P. ⁵⁾	3	10,000
M-2(2) ⁴⁾	ALE(LEO), MAN	1:1	Toluene	B.P.	3	10,000
M-3(1)	ALE(SEO), MAE(SEO)	1:1	Toluene	B.P.	3	15,000
M-3(2)	ALE(LEO), MAE(SEO)	1:1	Toluene	B.P.	3	13,000
A-1 ⁴⁾	AA, AE(SEO)	2:1	IP ⁶⁾	B.P.	4	36,000
A-2 ⁴⁾	AA, AE(LEO)	5:1	IP	B.P.	4	28,000
A-3 ⁴⁾	AA, AE(LEO)	3:1	IP	B.P.	4	28,500
A-4 ⁴⁾	AA, AE(LEO)	2:1	IP	B.P.	4	23,000

- 1) MAE: Maleate, ST: Styrene, MAN: Maleic anhydride, ALE: Allylether, AA: Acrylic acid, AE: Acrylate, SEO: Short EO chain, LEO: Long EO chain
2) GPC method, polyethylene oxide standard
3) AIBN: Azobisisobutyronitrile, Dodecane thiol was used as a chain transfer agent
4) Samples were used after neutralization by NaOH
5) B.P.: Benzoyl peroxide
6) IP: Isopropyle alcohol

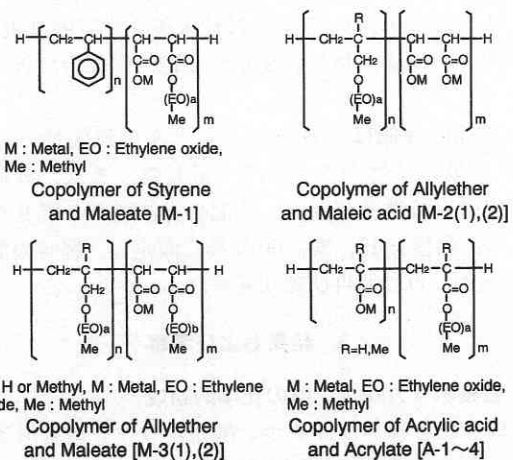


図 1 ポリカルボン酸系ポリマーの基本化学構造

研 究 速 報

で測定した。カラム：Shodex OH Pack KB-804; Elution: 0.1 mol Na₂SO₄/MeOH (8/2); Flow rate; 0.8 ml/min; Temperature: 60°C; Molecular weight calibration: Polyethylene glycols.

2.3 光散乱分析：

GPC システムに Wyatt Technology 社の DAWN-F を接続し、カラム：Shodex KB-804 × 2; Eluent: 0.05 M Na₂SO₄, Flow rate: 0.5 ml/min; Temperature: 31°C, Detector: Wyatt Technology DAWN-F, Shimadzu RID-6 A で高分子の回転自乗半径を測定した。また、測定条件を、中性領域とアルカリ領域 (pH = 11.0) の 2 環境下で測定した。

2.4 吸着量の測定

W/C = 35 % のセメントペーストを ASTM ミキサを用いて 3 分間練り混ぜ減圧濾過を行い、TOC (Total Organic Carbon) 測定装置を用いて濾液中の全炭素量を測定しプレーンペーストの値と共に添加量から差し引き見掛け吸着量を算出した。

2.5 ゼータ電位の測定

Pen-Kem 社製 Model 501 を用いて、0.2 ± 0.002 g 秤量した普通ポルトランドセメントに対して、添加ポリマーを含んだ 100 g の希釈水を加え、超音波振動を 1 分間行い電気泳動法によりレーザー光で粒子の動きを観察し、ゼータ電位を測定した。

2.6 モルタル試験

使用セメントは、日本セメント社製普通ポルトランドセメント (比重 = 3.15)、細骨材は、大井川水系産陸砂 (比重 = 2.64, FM = 2.51)、混練水は水道水を用い、ASTM ミキサを用いて全材料投入後 3 分間練り混ぜた。水セメント比は、48 %, S/C = 2.72, の配合で練り混ぜた。

分散性の評価はプレーンモルタルの流動性の大きさ (フロー値) に対する百分率で示した。また、分散保持性・流動保持性の評価は、上記の方法で練り混ぜたモルタルの流動性を 15, 30, 60 分後に測定し、経時の間静置し 1 分前に 30 秒間再び練り混ぜた。

3. 結果および考察

3.1 各種ポリカルボン酸の化学的組成

合成した各種ポリカルボン酸系ポリマーの合成条件と GPC 分析による分子量測定結果を表 1 に示す。また、その化学構造を図 1 に示す。

これらのポリマーに共通している点は、カルボキシル基を有し、側鎖 (グラフト鎖) として種々の長さの異なるポリエーテル鎖を有している点である。

このような化学構造を有するポリマーが、図 2 に示すような形でセメント粒子表面に吸着していると推定されている。¹⁾

3.2 EO 鎖長と分散性の関係

モルタルやコンクリートの減水効果・流動化効果の向上にはセメント粒子等の結合材の分散性を高めることによって得られ、且つ安定した分散力が必要とされる。

ポリカルボン酸系ポリマーのベースポリマー (幹ポリマー) の分子量の大きさと分散性の関係では、重量平均分子量 5,000 ~ 10,000 の範囲内で分散性の最大値を示す結果が得られている。¹⁾

そして、幹ポリマーの大きさ (長さ) が重量平均分子量で、約 5,000 のスチレン-マレイン酸エステル系ポリマー (M-1) 並びにアクリル酸-アクリル酸エステル系ポリマー (A-1) を用いて、エーテル鎖長 (EO 鎖長) と分散性の関係を今まで検討してきた結果、M-1 系、A-1 系共に EO 鎖長が 12 付近で、最大の分散性を示した。¹⁾

しかし、立体的効果理論によれば、グラフト鎖の長さは長いほど分散性が更に高くなることが可能と推定され²⁾、また立体的効果や静電的效果を効率よく発揮するためには、セメント粒子表面に吸着され易い構造を有することが望まれると考えられた。

そして、幹ポリマーの長さ、またグラフト鎖の長さを調整し、ポリマー構造のバランスを調整すると、吸着特性が変化し、分散性が増大したり、分散保持性が増大すると推定した。

そこで、各種のポリカルボン酸の分散性と分散保持性の関係を調べた。図 3 に、各種ポリカルボン酸の添加量と分散性の関係を示す。

いずれのポリカルボン酸 (M-1 ~ M-3, A-1 ~ A-4) も、ベータナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物 (BNS) と比較して低添加量で大きな分散性を有する。

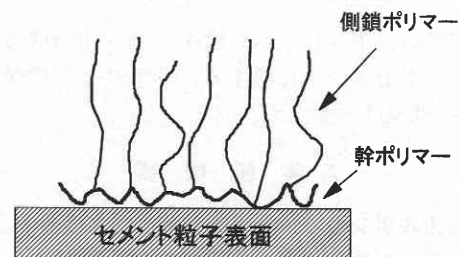


図 2 ポリマーがセメント粒子表面へ吸着したモデル図

特に、A-2 ポリマーは、極めて分散性が大きいことが解る。

図4に、各種ポリカルボン酸の分散保持性を示す。

ポリカルボン酸の分散性の経時変化は、BNS系と比較し低下が小さい傾向である。特にA-4、M-3(2)ポリマーは、分散性が一度経時に伴い増大し、その後保持性は良好である。

3.3 各種ポリカルボン酸の吸着量

ポリカルボン酸系ポリマーの添加量と吸着量の関係を、図5に示す。

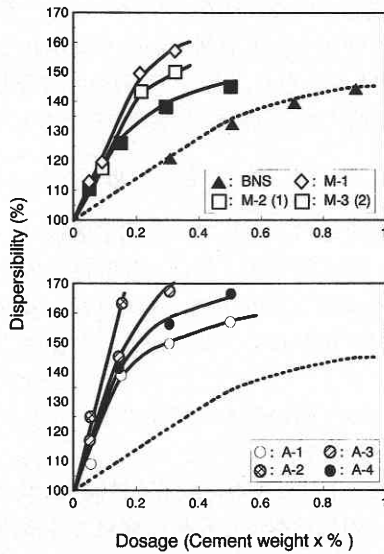
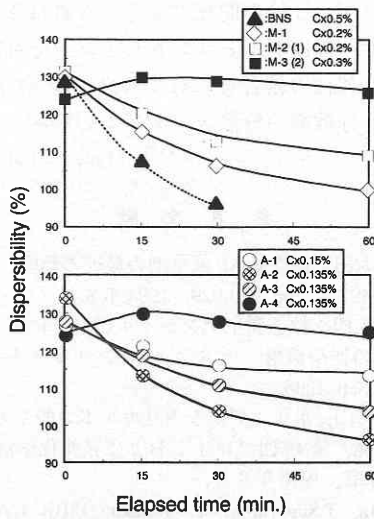


図3 添加量と分散性の関係



Cx% : Polymer dosage; percentage of cement weight

図4 分散保持性

A-1 ~ 3, M-1 ~ 2 ポリマーの吸着量は、添加量の増大に伴い増大する傾向にある。そしてこれらの吸着平行濃度は、A-2, M-1, M-2 (1), (2) がやや大きい値を示した。それに対してA-4, M-3 (1), M-3 (2) の吸着量は少ない。

3.4 各種ポリカルボン酸のゼータ電位

添加量とゼータ電位の関係を、図6に示す。ポリカルボン酸のゼータ電位は、BNSと比較すると小さい。

A-1 ~ 2, M-1 ~ 2 ポリマーいずれも添加量の増加と共にゼータ電位は増大する傾向にある。また、同一添加量

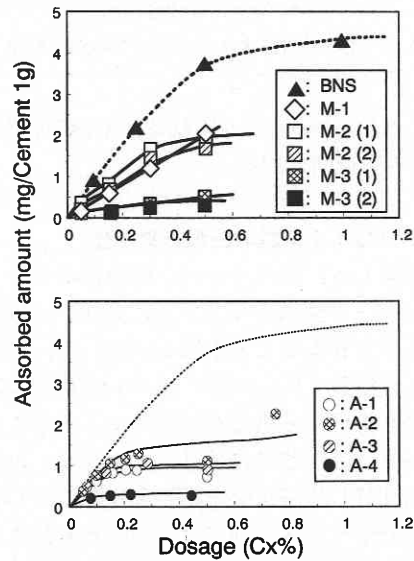


図5 ポリマーの添加量と吸着量の関係

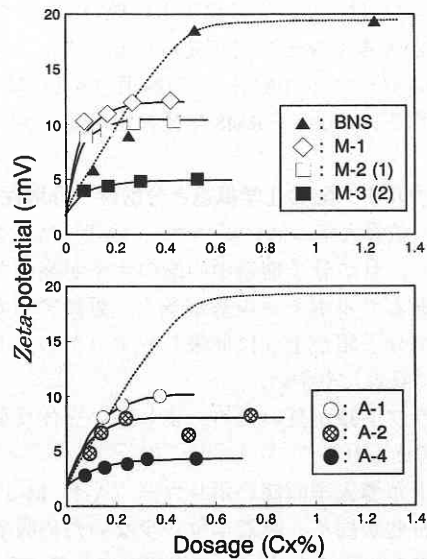


図6 ポリマーの添加量とゼータ電位の関係

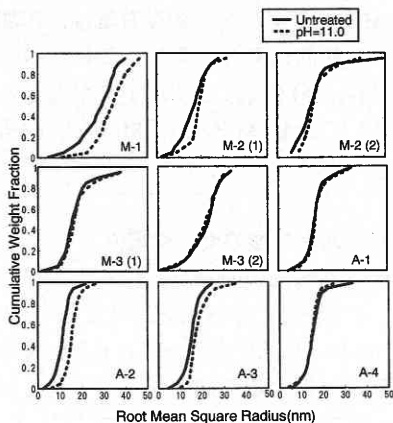


図7 光散乱法による分子サイズの測定結果

と比較すると、A-2のゼータ電位は、A-1の電位と比較すると若干小さい傾向である。

3.5 各種ポリカルボン酸の回転自乗半径

以上の結果から、ポリカルボン酸の幹ポリマーの長さや側鎖ポリマーの長さのバランスにより、分散性や分散保持性が大きく異なることが解る。そして、更にアルカリ環境下に於けるこれらのポリマーの形態を知ることが、立体的効果を推察する重要な情報となる。そこで、中性およびアルカリ性環境下に於ける、ポリマーの回転自乗半径 (RMS 半径) を多角度光散乱検出器により測定した。このような分子サイズの測定は、動的散乱法による分子の粒度分布の測定から分子径を算出することができる。図7にRMS半径の測定結果を示す。

A-2ポリマーは、アルカリ環境下に於いて、中性時よりRMS半径が大きくなる傾向が見られる。また、分散保持性の大きいポリマー (A-4) と一般用 (A-1) は、中性、アルカリ環境下に於いてRMS半径の変化は小さい。

3.6 ポリカルボン酸の化学構造と分散性・分散保持

グラフト鎖導入率の低いポリマー (A-2) は、グラフト密度が低く、且つ分子構造中の酸の比率が高いため、吸着部位であるカルボキシル基が多く、更にアルカリ環境下に於いて分子鎖が十分に伸張しやすいため、セメント粒子表面に吸着しやすい。

更にグラフト鎖が長い場合、より高い立体反発力を発揮すると考えられる。

グラフト鎖導入率の高いポリマー (A-4, M-3(2)) は、グラフト密度が高く、吸着部位が少ないため吸着しにくく、未吸着の状態でもポリマーが液相中に多量に存在する。また、分子構造中のグラフト密度が高いため、アルカリ

表2 化学構造と分散・分散保持性の関係

Dispersibility	Structural factor	Relative chain length of trunk polymer	Relative graft length	Relative number of grafts
Low dispersibility and short dispersibility retention		Long	Short	Large
High dispersibility		Short	Long	Small
Long dispersibility retention		Shorter	Long	Large

環境下でも分子鎖は伸張しにくく、吸着部位が現れにくい。その伸張していない残存ポリマーの分子鎖は、時間と共に徐々に伸張し、吸着部位が徐々に現れセメント粒子表面に吸着し易くなり、少しずつ吸着して分散性を徐々に発揮し長時間に渡り分散性を保持すると考えられる。

4. ま と め

以上の知見を基に、ポリマーの化学構造のバランスをまとめると、表2に示すように、分散性の大きなポリマーを必要とする場合、ポリマー主鎖 (幹) の分子量が小さく、グラフト鎖が長く、間隔が広いと極めて分散性が大きくなる。

また、グラフト鎖が長く、間隔の狭いポリマーは分散保持性が良好となる。

このように、ポリカルボン酸系高性能AE減水剤は、主成分ポリマーの化学構造を容易に変更できる点から、今後ともコンクリートに求められる種々の要求性能に答える機能を有したタイプが次々に開発されると予想される。

上記の知見が、今後の開発に参考となれば幸いである。

本実験では、普通ポルトランドセメントを対象に検討したが、今後、各種の結合材に対する高性能AE減水剤の効果を検討し、分散剤の分散メカニズムの解明に努めたい。

(1997年9月9日受理)

参 考 文 献

- 1) 守屋, 太田: 高性能AE減水剤の最近の動向, 材料, 第43巻, 第491号, pp. 919-929, 1994年8月.
- 2) 坂井, 大門: 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 No.595, pp. 13-22, Sep. 1996.
- 3) 太田, 杉山, 瓜生: 新規なポリカルボン酸系セメント分散剤の開発, 第49回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, P31, 1996年9月.
- 4) A. Ohta, T. Sugiyama, Y. Tanaka: Fifth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, pp. 359-378, October 7-10, 1997 Rome.