

論文

[1043] 新規水溶性高分子の分子軌道法による負電荷量とセメント分散性

河村昌信*1・浜田真治*2・炭村栄一*3・中本奉文*4

1. 緒言

高性能AE減水剤には高い分散性、分散持続性（低スランプロス）のほか種々の性能が要求されているが、近年、骨材として海砂、砕砂、砕石の使用増による単位水量の増加、及び高強度、高流動化等の点から、特に高い分散性を有することが望まれている。

また従来よりセメント粒子の分散機構は、セメント粒子の表面に分散剤が吸着し負電荷を与えてゼータ電位を高め、その静電的反発力で分散すると界面電気化学的には考えられている[1]。

一方コンピューターの処理速度は急速に進歩し、ある程度原子数が多くとも、化合物が理論的に有する負電荷量を半経験的分子軌道法（量子化学的手法により化合物の電子状態を論ずる近似法）により計算することが可能となってきた。

そこで分散剤の負電荷量を多くすることにより静電的反発力を高めれば、分散効果が増大するのではないかという仮定から、半経験的分子軌道法を用い負電荷量を多く有する数種の新規な水溶性高分子を合成し、得られた水溶性高分子について、負電荷量の計算値とセメント分散性、及びゼータ電位の測定値との相関について検討を行い知見を得たので報告する。

2. 実験方法

(1) 使用した分散剤

分散剤として使用した水溶性高分子は、図-1に構成単位（繰り返し単位）を示す水溶性ビスフェノール系縮合物（図-1中、Xは極性基、アルキル基等、Y, Zはスルホン酸またはカルボン酸を示す）[2]のX, Y, Zを変更し負電荷量の異なる数種の化合物を合成して用いた（以後BFと略す）。

また比較のため同じ縮合系水溶性高分子であるナフタレンスルホン酸系縮合物（以後NSFと略す）、メラミンスルホン酸系縮合物（以後MSFと略す）を用いた。

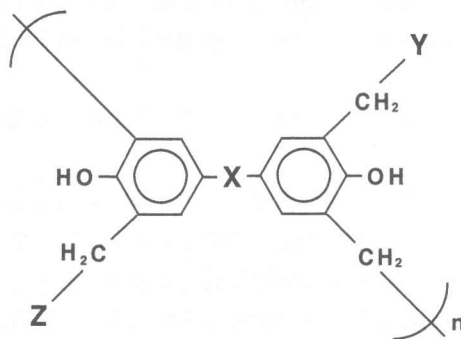


図-1 BFの構成単位

(2) 半経験的分子軌道法による負電荷量の計算

水溶性高分子を全体として計算することは原子数的に不可能なため、高分子全体の負電荷量を

* 1 日本製紙（株）生産技術研究所化成品第2研究室、理修（正会員）
 * 2 日本製紙（株）東松山コンクリート技術研究所主任
 * 3 日本製紙（株）東松山コンクリート技術研究所所長、理修（正会員）
 * 4 日本製紙（株）生産技術研究所化成品第2研究室室長

反映するものとして図-1に示される構成単位について計算を行った。また計算プログラムはMOPAC(MNDO-PM3法)を使用した。

また負電荷量は構成単位について最安定構造を求め、その最安定構造の総負電荷(-meV/mol)を構成単位の分子量(g/mol)で除して表記した(-meV/g)。なお、構成単位の置換位置はBFのNMRによる反応性の検討結果より、最も一般的な置換位置を採用した。

NSF, MSFについては同様の方法で2核体の構造について計算し、負電荷量を求めた。

(3) 分散剤の重量平均分子量(Mw)、及び分子量分布の測定

GPCにより分散剤の重量平均分子量(Mw)、及び分子量分布を測定した。測定条件を以下に示す。

カラム : KB-806×2 + KB-802.5×2
溶離液 : 0.05M硝酸ナトリウム水溶液/アセトニトリル=8/2(体積比)
流量 : 1.0ml/min 検出器 : RI カラム温度 : 55℃
標準試料 : ポリスチレンスルホン酸ナトリウム

なお上記条件では、NSFの場合にはカラム充填剤への吸着を生じ、その影響で溶出時間が多少変化していると思われたためNSFの重量平均分子量は表記しなかった。

(4) セメントペーストにおける吸着率の測定、及び未吸着の分散剤の分子量分布測定

分散剤を添加した水100gを一定速度で攪拌しながらセメント182g(W/C=0.55)を添加し、一定時間経過後、これをアスピレーターで吸引しながらGFPろ紙でろ過する。その後ろ液の吸光度をUV分光光度計を用いて測定し、予め作成しておいた検量線よりろ液中に残存する分散剤の濃度を求め、次の式より吸着率を求めた。なお分散剤のセメントに対する添加率はコンクリート試験での添加率と同じ値とした。

$$\text{吸着率} = [\text{添加した分散剤濃度} - \text{ろ液中に残存する分散剤濃度}] / [\text{添加した分散剤濃度}]$$

さらにろ液を濃縮乾固し、UV検出器を用いたほかは2.(3)の分子量分布の測定と同様にしてセメント粒子に未吸着の分散剤の分子量分布を測定した。

なお、UVの検出波長は280nmとした。またMSFは芳香環を有さないためUV吸収が小さく誤差が大きいと考えられたので、吸着率及び未吸着の分散剤の分子量分布は表記しなかった。

(5) ゼータ電位の測定

分散剤を添加したイオン交換水200gを一定速度で攪拌しながらセメントを1.00g添加し、60秒経過後測定用試料を採取してレーザー Doppler・光子相関方式のゼータ電位測定機でゼータ電位を測定した。なお測定開始時間はセメント添加後180秒後であり、分散剤のセメントに対する添加率(固形分)は0.5重量%である。また1検体につき5回測定し、その平均値を誤差範囲とともに表記した。

(6) コンクリート分散試験

コンクリートの配合はW/C=55%、s/a=48%、単位セメント量320kg/m³、単位

水量 176 kg/m^3 とし、セメントと骨材は以下のものを使用した。

セメント：普通ポルトランドセメント（比重 3.16 ブレーン値 $3350 \text{ cm}^3/\text{g}$ ）

細骨材：広島産海砂／山口産砕砂 = $1/1$ （比重 2.55 F.M. 2.70 ）

粗骨材：山口産碎石（比重 2.66 F.M. 7.01 ）

コンクリートの調製は、セメント、骨材及び分散剤を含む水を 100 l 可傾式ミキサにて 3 分間練り混ぜた後、試験試料とした。なおスランプ値は、AE 剤で目標空気量（ $4.5 \pm 0.2\%$ ）に調整できた試料について、 3 回の平均値を小数点第 1 位を四捨五入して表記した。またフロー値も同様に 3 回の平均値の 1 位を四捨五入して表記した。また分散剤の添加率は全てセメント重量に対する分散剤の固形分添加率（ $\%$ ）で表記した。

3. 分散剤のセメント粒子への吸着量

半経験的分子軌道法で計算される負電荷量とセメント分散性及びゼータ電位の相関を検討する場合、この負電荷量には、分散剤のセメントに対する吸着量というファクターは含まれていない。そこでセメントに対する吸着量をほぼ同等にして検討する必要があると考えられる。

BF の場合、特にその分子量、及び分子量分布が吸着量（及び吸着速度）を左右し、セメント分散性に大きな影響を与えようと考えられたため、以下の実験を行った。

図-2 に MSF と比較して BF-a, -b, -c,（これらの構成単位は同一で負電荷量は同じであり、分子量のみ異なる）の分子量分布を示す。

この BF-a, -b, -c 及び NSF を分散剤とし、それらのコンクリート試験の結果（ 18 cm のスランプを得るのに必要な添加率、スランプの経時変化）を表-1 に示す。

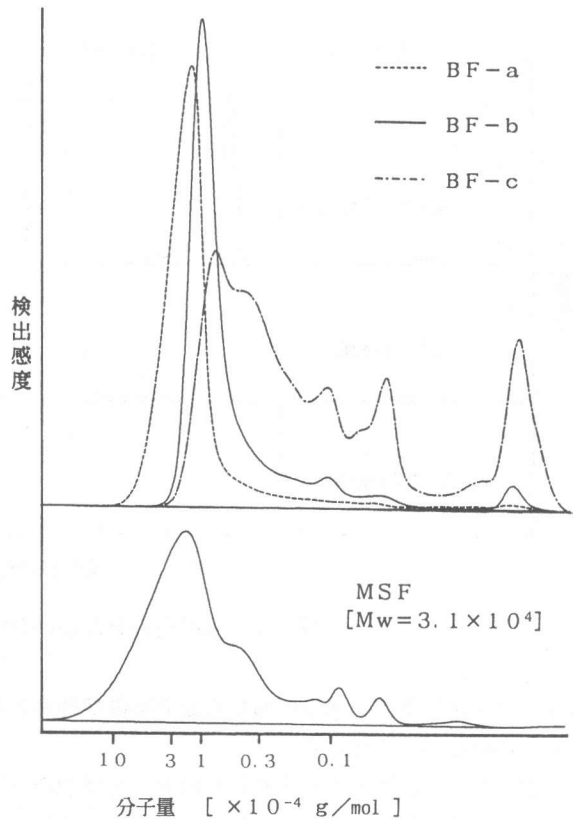


図-2 分子量分布

表-1 コンクリート試験

分散剤	添加率 (%)	スランプ (cm)			
		直後	15分後	30分後	60分後
BF-a [$M_w = 2.0 \times 10^4$]	0.50	18	13	13	9
BF-b [$M_w = 0.9 \times 10^4$]	0.44	18	16	13	10
BF-c [$M_w = 0.6 \times 10^4$]	0.66	18	16	16	12
NSF	0.58	18	13	11	9

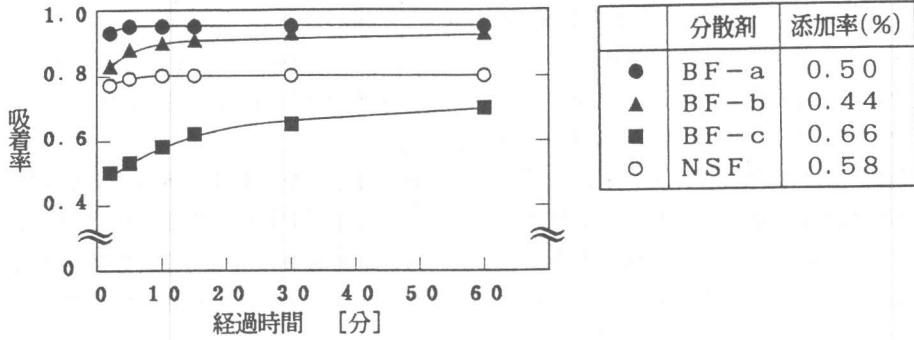


図-3 分散剤の吸着率

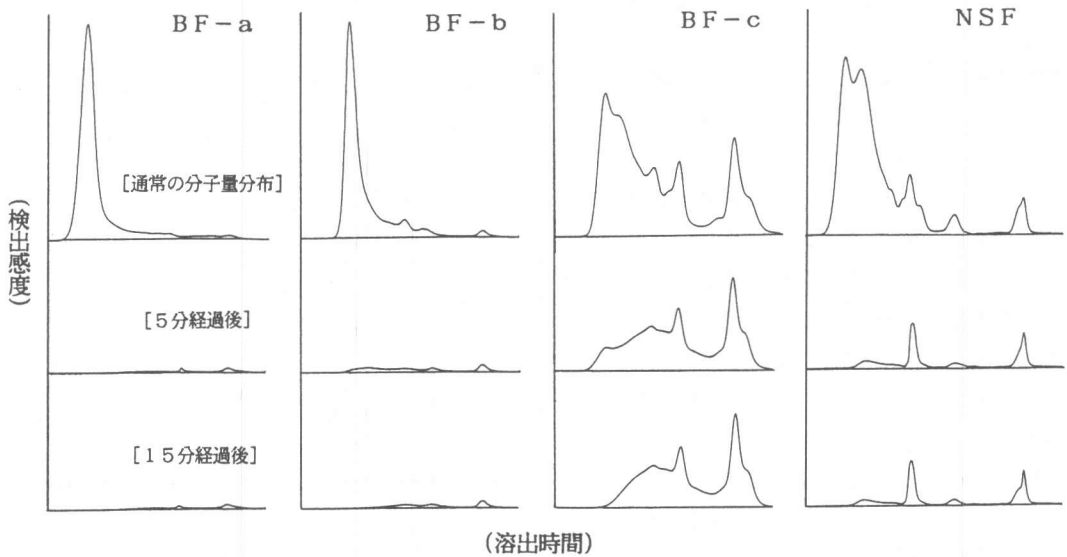


図-4 未吸着の分散剤の分子量分布

またセメントペーストにおける吸着率の経時変化を図-3に、未吸着の分散剤の分子量分布の経時変化を図-4に示す。

- 1)表-1 (及び図-2)よりBFにおいては初期分散性に最適分子量の範囲があり、相対的に分子量の高いBF-a、-bは分子量の低いBF-cより初期分散性に優れるが、最も分子量の高いBF-aはBF-bより初期分散性が多少劣る。
- 2)図-3、図-4よりBFはその分子量により吸着速度に差があり、分子量が高い程セメント粒子への吸着が速い。

この結果はBFの場合、分子量が高い程吸着サイトが多くなるために吸着が速く初期分散性に優れるが(BF-a、-b)、分子量が高すぎる(BF-a)と吸着サイトが多すぎて個々のセメント粒子を架橋し(凝集させ)、初期分散性に悪影響を与えるからではないかと推測している。

また図-3、図-4より、BF-c(及びNSF)の低分子量部分はほとんど吸着していないと思われる。

これらのことより負電荷量の計算値とセメント分散性及びゼータ電位の測定値との相関を検討する場合、セメント粒子に対する分散剤の吸着量をほぼ同等にするためには、BFを同一分子量分布に制御して比較検討することが必要であり、またBF-bと同程度にすることが適当であると思われる。

なおBFに比較してNSFの分散持続性が相対的に劣るのは(表-1)、NSFがある程度剛直な直線状高分子であるため、BFに比較しセメント粒子に取りこまれやすいためと推測する[3]。

4. 半経験的分子軌道法による負電荷量と分散性

BFの分散性を高める観点から、図-1の構成単位中 X, Y, Zを種々変更して半経験的分子軌道法で負電荷量を計算し、その結果より種々のBFの合成を行った。

そのうち、その分子量分布をBF-bと同程度に制御したBF-d, -e, -f(以上スルホン酸)、及び-g(カルボン酸)、また比較としてNSF, MSFの半経験的分子軌道法による負電荷量の計算値、ゼータ電位の測定値、コンクリート試験のスランプ値及びフロー値を表-2に示す。なお、コンクリート試験の分散剤の添加率は全て0.35%(対セメント重量)とした。

またBF-b, -d, -e, -f, -gの重量平均分子量(Mw)は全て(0.9±0.1)×10⁴であり、セメントペーストにおける10分後の吸着率は0.9±0.03である。

表-2 負電荷量とコンクリート試験及びゼータ電位

分散剤	負電荷量 (-meV/g)	ゼータ電位 (-mV)	コンクリート試験	
			スランプ(cm)	フロー(mm)
BF-d	18.9	26.4 ± 1.4	20	380
-e	17.6	25.3 ± 1.5	19	360
-b	16.1	24.7 ± 1.5	15	270
-f	15.1	24.5 ± 1.4	14	250
-g	13.2	23.2 ± 1.6	12	220
NSF	17.9	23.1 ± 1.3	13	230
MSF	18.0	23.0 ± 1.5	12	220
無添加	-	8.8 ± 1.7	7	210

表-2より、BF-b, -d, -e, -f, -gにおいて負電荷量の計算値とスランプ値及びフロー値には相関が見られることがわかる。また最も負電荷量の多いBF-dが非常に高い分散性を示した。さらにゼータ電位の測定値は誤差範囲が大きいが、負電荷量の計算値との相関がほぼ得られた。

この結果は、半経験的分子軌道法を用いた計算化学(量子化学的手法)の立場からも、セメント粒子の分散機構は粒子の表面に分散剤が吸着し負電荷を与えてゼータ電位を高め、その静電気的反発力により分散するというこれまでの理論と同様の結果が得られたことを意味していると考えられる。

また比較として用いたNSF, MSFは、その負電荷量の計算値に比較し分散性が低い。この理由は、NSFについてはセメント粒子に吸着しない低分子量部分を多く有しており吸着量が少

ないため（図-3、図-4参照）、またMSFについてはその高分子量域が凝集性を示し分散性に悪影響を与えているため（図-2参照）ではないかと推測している。

なお今回の検討では分散剤の立体障害の効果は考慮していない。本報告のコンクリート試験の水/セメント比（W/C）の場合、この立体障害の効果は分散性にはあまり大きな影響は与えていないと予想するが、特に低W/C領域における分散性には充分考慮する必要があると考える〔4〕。

5. まとめ

水溶性ビスフェノール系縮合物において、縮合物自身の有する負電荷量を多くすることにより、分散効果を大幅に向上させることが可能となった。

またセメントに対する吸着量が同程度と考えられる水溶性ビスフェノール系縮合物について、半経験的分子軌道法で計算した負電荷量とセメント分散性とに相関が得られた。さらにゼータ電位の測定値ともほぼ相関が得られた。

これはセメント粒子の界面電気化学的な分散機構は、粒子の表面に分散剤が吸着し負電荷を与えてゼータ電位を高め、その静電的反発力により分散するというこれまでの理論と同様の結果が、計算化学（量子化学的手法）の立場からも得られたことを意味していると考えられる。

なお、

- 1) 今回の検討では、負電荷量 $1.9 \sim 1.3$ [$-meV/g$] の範囲においては負電荷量の計算値と分散性に相関が得られた。しかしこの範囲外ではセメントに対する吸着性が変化することが予想されるため、今回のような相関が得られるかどうかは検討を要すると思われる。
- 2) ゼータ電位の測定は、近年高濃度分散系での測定例も報告されてはいるが〔4〕、一般には実際の高濃度分散系とは異なる低濃度、低粘度の希薄分散系で測定されることに加え、測定誤差、また測定値のばらつきも少なくない。このため今後の分散剤（減水剤）の開発において分子軌道法で得られる情報は有用であると考えられる。

本報告の半経験的分子軌道法の計算において、（株）富士通九州システムエンジニアリングの J M Rudziński, PhD 島内啓行氏、及び日本製紙（株）石徳秀明氏にご協力頂きましたことを感謝します。

参考文献

- 1) 例えば、児玉和巳・岡沢智：高強度化のための高性能 A E 減水剤の開発、セメント・コンクリート、No. 546、pp. 24-32、1992. 8
- 2) 特開平3-187960、3-290343、4-331751
- 3) 例えば、福士勲ほか：高性能 A E 減水剤コンクリートの調合・製造および施工指針（案）・同解説、日本建築学会、pp. 116-122、1992
- 4) 水沼達也ほか：新高性能 A E 減水剤を使用した高減水コンクリートの諸物性、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 14、No. 1、pp. 337-342、1992. 5