

論文

[1054] セメント粒子の分散に及ぼす高性能減水剤の立体障害効果の役割

吉岡一弘\*1、坂井悦郎\*2、大門正機\*3、北原文雄\*4

1. はじめに

ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物系(BNS)、メラミンスルホン酸塩ホルマリン縮合物系(MS)高性能減水剤(以下、分散剤と呼ぶ)はセメント粒子に吸着しその表面電位の絶対値を増加させ、その静電反発力によりセメント粒子を安定に分散する。この分散機構はDLVO理論により説明されている[1]。ところが、近年、ポリカルボン酸系と総称されるものが分散性、分散保持性(スランプロス防止)に優れた分散剤として着目され、特にエチレンオキシドマレイン酸、エチレンオキシドアクリル酸複合体系など(以下、ポリカルボン酸系と総称)のように分子内にグラフト重合鎖を有する分散剤の優れた分散性能が注目され高性能AE減水剤として実用化されている[2]。後者の分散剤は分子内にもつエチレンオキシド共重合鎖(以下、グラフト鎖)によりセメント粒子を分散させているという報告[2]もあるが、その分散機構は十分に説明されていない。本研究では、ポリカルボン酸系の分散剤によるセメント粒子の分散機構を理論的に明らかにすることを目的とした。

2. セメント粒子のゼータ電位測定

各種分散剤を加えたセメント粒子のゼータ電位を測定した。普通ポルトランドセメントを水セメント比55%で、分散剤をセメントに対し1wt%添加し、モルタルミキサーで3分混合してセメントペーストを作成した。このペーストを吸引ろ過し、ろ液の100mlにペースト残さを0.18g混合し、ペンケム社製レーザーメーターモデル501にてゼータ電位を測定した。

なお、ポリカルボン酸系と総称される分散剤は多種のものがあるが、その主要成分の代表的な分子構造を図-1に示した[2]。

3. ゼータ電位測定結果

ゼータ電位の測定結果を表-1に示した。ナフタレン系分散剤は-23、-28mVを示したが、ポリカルボン酸系分散剤は-0.3~-5.0mVとゼータ電位の絶対値はナフタレン系と比べて小さな値を示している。

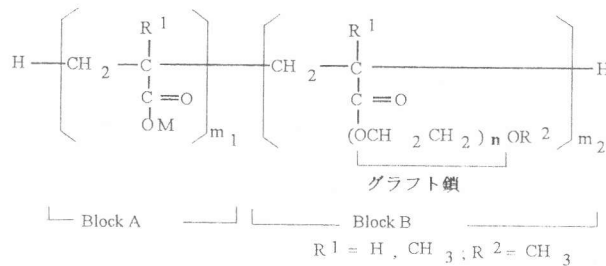


図-1 ポリカルボン酸系分散剤の分子構造 [2]

- \* 1 徳山曹達(株)                   セメント営業部開発営業グループ、工修(正会員)
- \* 2 電気化学工業(株)            特殊混和材事業部技術課長、工博(正会員)
- \* 3 東京工業大学教授            工学部無機材料工学科、工博
- \* 4 東京理科大学教授            工学部、理博

#### 4. 静電反発力によるセメント粒子の分散

静電反発力を主要因とする混和剤を加えたセメント粒子の分散はDLVO理論によって説明されている [1]。

図-2に粒子の表面電位が $-10 \sim -30 \text{ mV}$ の静電反発力による同種同径球状粒子間全ポテンシャルエネルギー ( $V_{tR}$ ) 曲線を示した。服部 [1] の報告をもとに、計算に必要なパラメーターとして、ハマーカー定数は $1.7 \times 10^{-21} \text{ (J)}$ 、イオン濃度は $0.35 \text{ (mol/l)}$ とした。表面電位の絶対値が $30, 20 \text{ mV}$ のときは全ポテンシャルエネルギー曲線には $15 \text{ kT}$ 以上の極大値が存在し、粒子は安定した分散状態となる [1]。一方、表面電位の絶対値が $10 \text{ mV}$ 以下では極大値が存在せず、この系の粒子は凝集しているものと考えられる。

Daimonら [3] によるとセメント粒子が安定な分散 (良好な流動性) を示すゼータ電位は $-20 \sim -40 \text{ mV}$ と報告されている。このことは図-2のポテンシャルエネルギー曲線から推測される粒子分散性とよく一致している。

表-1の実験結果より、ナフタレン系の分散剤を添加したセメント粒子の表面電位の絶対値は $20 \text{ mV}$ 以上あり、図-2から、この系は静電反発力によって分散しているものと考えられる。一方、ポリカルボン酸系分散剤を加えたセメント粒子系は静電効果を用いた分散剤系と同程度の分散力を有する [2] にもかかわらず、その表面電位の絶対値は $10 \text{ mV}$ 以下と低い。図-2に見られるように、全ポテンシャルエネルギー曲線にはエネルギー障壁は現れず、DLVO理論によるとセメント粒子は凝集してしまうこととなる。従って、静電反発を主要因としたDLVO理論によって、この系の分散性を説明することは難しい。

#### 5. 立体障害効果によるセメント粒子の分散

##### 5.1 立体障害効果による粒子分散理論

セメント粒子に吸着したポリカルボン酸系分散剤は分子内に持つグラフト鎖を溶液中にのばすことによりセメント粒子を安定に分散していると考えられている [2]。そこで、Napperら [4] [5] が提唱した立体障害効果による分散理論に基づいて、この系の粒子間全ポテンシャルエネルギー曲線を求めた。高分子鎖層に覆われた粒子が接近すると高分子鎖層の重なりによる高分子鎖間の相互作用の増加、高分子鎖-溶液間の相互作用の減少と吸着高分子鎖のエントロ

表-1 ゼータ電位測定結果

高性能減水剤	主要成分	ゼータ電位 ( $-\text{mV}$ )
A社製 1	ポリカルボン酸系	5.0
2	ポリカルボン酸系	0.3
3	ポリカルボン酸系	1.0
B社製 1	ポリカルボン酸系	4.0
2	ポリカルボン酸系	4.0
C社製	ポリカルボン酸系	2.0
D社製 1	アミノスルホン酸系	2.0
2	アミノスルホン酸系	2.0
E社製	ナフタレン系	23.0
F社製	ナフタレン系	28.0

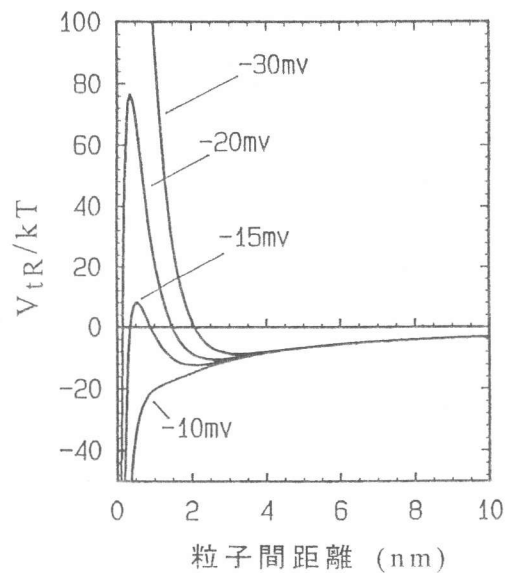


図-2 静電反発力による粒子間全ポテンシャルエネルギー曲線

ピーの増加により反発力が生じる。同種、同径球状粒子間全ポテンシャルエネルギー ( $V_{tM}$ ) は次式となる。

$$V_{tM} = \Delta V_M + V_A \quad (1)$$

$$V_M = \frac{(2\pi)^{5/2}}{27} \langle r^2 \rangle^{3/2} v^2 (\alpha^2 - 1) a M k T - \frac{A}{6} \left\{ \frac{2}{S^2 - 4} + \frac{2}{S^2} + \ln \left( \frac{S^2 - 4}{S^2} \right) \right\} \quad (2)$$

$$S = (H/a) + 2$$

式中の記号は、 $\Delta V_M$ ：立体障害効果ポテンシャルエネルギー、 $V_A$ ：ファンデルワールスポテンシャルエネルギー、 $A$ ：ハマーカー定数、 $a$ ：粒子半径、 $H$ ：粒子間距離、 $k$ ：ボルツマン定数、 $\alpha$ ：グラフト鎖の膨張係数、 $v$ ：単位面積当たりのグラフト鎖吸着数、 $\langle r^2 \rangle = \langle r_0^2 \rangle \times \alpha^2$ 、 $\langle r_0^2 \rangle$ ：理想溶液中の鎖の二乗平均両端間距離、 $M$ ：吸着高分子セグメント密度分布の粒子間距離に関するパラメータを示す。

## 5. 2 計算に必要なパラメーターの設定

先の式を用いて分子構造内にグラフト鎖をもつ分散剤が吸着したセメント粒子の立体障害効果全ポテンシャルエネルギーを計算する。図-1のような高分子が図-3に示すようにセメント粒子表面に吸着し、グラフト鎖としてポリエチレングリコール鎖  $((\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n)$  を溶液中に延ばしていると仮定して、その立体障害効果を計算する。以後は主鎖の存在を無視して、セメント粒子表面にグラフト鎖のみが等間隔で吸着しているとして計算を行った。全ポテンシャルエネルギーを計算するにはハマーカー定数、グラフト鎖の膨張係数、グラフト鎖の平均両端間距離と単位面積当たりのグラフト鎖吸着数とが必要である。ハマーカー定数( $A$ )は服部ら [1] の  $1.7 \times 10^{-21}$  (J) を用い、膨張係数( $\alpha$ )はNapperら [6] の水溶液中のポリエチレングリコール鎖の膨張係数 1.3 を用いた。グラフト鎖の平均両端間距離 ( $\langle r_0^2 \rangle^{1/2}$ ) は次式で求められる [7]。

$$\langle r_0^2 \rangle^{1/2} = 75 \times 10^{-3} \times M_w^{1/2} = 75 \times 10^{-3} \times (44 \times n)^{1/2} \text{ (nm)} \quad (3)$$

式中の記号は、 $M_w$ ：分子量、 $n$ ：グラフト鎖のエチレンオキシド数を示す。以後、グラフト鎖の平均両端間距離を単にグラフト鎖長、また、 $n$  をグラフト鎖  $n$  数と呼ぶ。グラフト鎖  $n$  数が増加すればグラフト鎖長も増加する。ここで、グラフト鎖長が長くなればその鎖の回転半径は大きくなり、グラフト鎖間隔は広がるものと考え、反対にグラフト鎖が短くなれば鎖の間隔は狭くなると考える。そこで、図-4に示すように、グラフト鎖長がグラフト鎖間隔に等しいと仮定して以下の計算を行った。このときのグラフト鎖吸着量は次式で示すことができる。

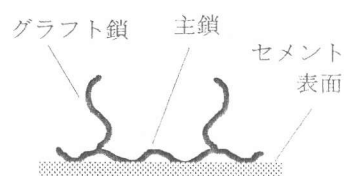


図-3 吸着ポリマー概念図

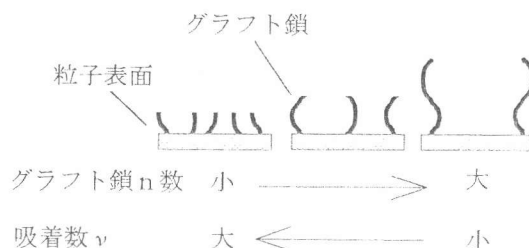


図-4 グラフト鎖の吸着モデル

$$\text{グラフト鎖吸着量} = \frac{M_w/N_A}{(75 \times 10^{-3} \times M_w^{1/2})^2} = 2.95 \times 10^{-22} \text{ (g/nm}^2\text{)} \quad (4)$$

式中の $N_A$ はアボガドロ数を示す。この吸着量はグラフト鎖 $n$ 数が変わっても変化しない。これはグラフト鎖部分の吸着量であり、実測される吸着量は主鎖部分の分子量や、初期水和物による取り込み量等を考慮する必要がある。単位面積当たりのグラフト鎖吸着数( $\nu$ )は以下のとおりとなる。

$$\nu = 2.95 \times 10^{-22} \times N_A / (44 \times n) \text{ (nm}^{-2}\text{)} \quad (5)$$

吸着高分子セグメント密度分布の粒子間距離に関するパラメータ( $M$ )は文献〔5〕に基づき吸着高分子のTailとLoopのパラメーターの和を計算し、これを用いた。

### 5. 3 立体障害効果による全ポテンシャルエネルギー曲線の計算

以上のパラメーターをもとにしてグラフト鎖 $n$ 数を1~20まで変化させた場合の立体障害効果による粒子間全ポテンシャルエネルギー( $V_{tM}$ )曲線を計算し図-5に示した。

図-2の安定な分散系である表面電位 $-30$  mVの静電反発力によるエネルギー曲線と比較すると、立体障害効果によるエネルギー曲線は極大値は示さず、より離れた粒子間距離から急激に立ち上がることがわかった。例えば、図-2の表面電位が $-30$  mVの場合、エネルギー曲線が増加し始める粒子間距離は約 $2$  nmである。一方、立体障害効果のそれはグラフト鎖 $n$ 数が $10$ で $6$  nm、 $20$ で $9$  nmと静電反発の粒子間距離より長く、また、グラフト鎖が長くなるに従い、反発力が発生する粒子間距離は長くなることがわかった。これらから立体障害効果によりセメント粒子は分散することが示唆された。

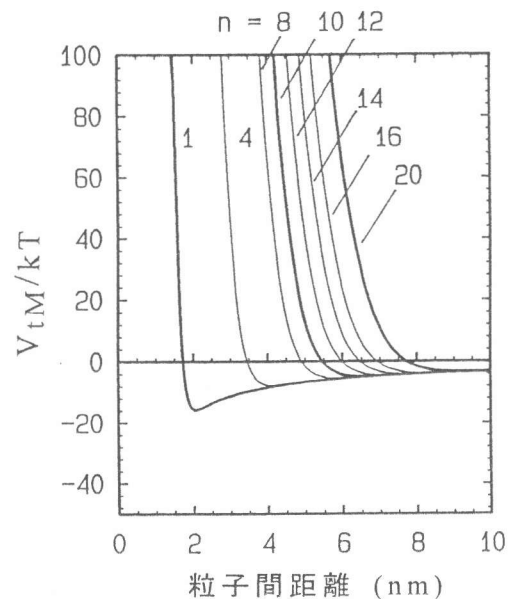


図-5 立体障害効果による粒子間全ポテンシャルエネルギー

## 6. 考察

### 6. 1 グラフト鎖 $n$ 数とセメント粒子分散の関係

Hesselinkら〔8〕によれば、懸濁粒子は立体障害効果ポテンシャルエネルギー曲線の極小値( $V_{tMmin}$ )の位置で弱く凝集しており、極小値の絶対値が $5$  kTより小さい場合、この粒子系は容易に再分散するとしている。図-6にグラフト鎖の $n$ 数と極小値の関係を示した。グラフト鎖の $n$ 数が増加するほど極小値の絶対値は小さくなり、 $n = 10$ でその減少の割合は小さくなる。 $n$ が $10$ 以上になれば極小値の絶対値は $5$  kT以下となり、この場合、分散剤が吸着したセメント粒子

は再分散が容易な状態と考えられる。

なお、立体障害効果によりセメント粒子を保持させるには、ある程度のグラフト鎖の長さが必要であることも明らかとなっており [2]、この計算結果から推測される粒子分散性と一致している。

グラフト鎖の間隔は図-1のブロックAとブロックBの割合に相当する。図-5はグラフト鎖の間隔とグラフト鎖長が等しい場合の計算結果であるが、さらに、両者の割合を変えた場合について、全ポテンシャルエネルギー曲線を計算し、これから推測される粒子分散性を考察することにより、経済性、分散性にすぐれた分散剤の分子構造が設計できると考えられる。

太田ら [2] によると、グラフト鎖数  $n = 12$  でコンクリートの流動性を最も改善させる効果を示しそれ以上のグラフト鎖長では逆に流動性は低下すると報告されている。しかし、本計算ではグラフト鎖  $n$  数が大きくなるほどセメント粒子の分散性の目安である極小値の絶対値は減少し、分散性の低下は示唆されなかった。この違いは計算モデルにおいては分子構造を単純化しているためであろう。市販されている分散剤中には種々の形態の分子構造をもつものが混雑しており、それらの吸着速度が異なることや、グラフト鎖であるポリエチレングリコール鎖は親水性であるため、これが長くなると吸着速度が遅くなることなどの影響が想定され、速度論的なさらなる議論が必要である。

## 6. 2 DLVO理論の第二極小の存在

4. で述べたように、BNS、MS等によって、静電反発力を主要因としてセメント粒子を分散させている場合、セメント粒子の表面電位の絶対値が  $20 \text{ mV}$  以上あるとポテンシャルエネルギーに  $15 \text{ kT}$  以上の極大値が存在し粒子は安定に分散する。しかし、図-2の全ポテンシャルエネルギー曲線より、この表面電位をもつ分散系でも粒子間距離  $3 \text{ nm}$  付近に絶対値  $10 \text{ kT}$  程度の第二極小値が存在する。この極小値の絶対値は立体障害効果のポテンシャルエネルギー曲線のそれに相当し、立体障害効果の場合と比較してかなり大きな値となる。従って、静電反発力でセメント粒子を分散しているときには、エネルギー曲線の極大値が十分大きい場合でも、この第二極小値が比較的深いので弱い凝集を形成していると考えられる。

## 6. 3 セメント粒子の水和によるポテンシャルエネルギー曲線の変化

セメントの水和反応により粒子外部表面に生成した水和層が厚くなるに伴い、図-2、5に示す全ポテンシャルエネルギー曲線も影響を受けると考えられる。Fujii [9] らの  $\text{C}_3\text{S}$  の水和層形成についての報告に基づくと、接水から約  $30$  分後までに  $\text{C}_3\text{S}$  の表面から  $1$  モル層 ( $0.5 \text{ nm}$ ) が水和し、約  $3$  時間後までに  $4$  モル層 ( $2.0 \text{ nm}$ ) が水和する。この程度の生成層の存在は図-2のような静電反発力に基づく全ポテンシャルエネルギー曲線には大きな影響を及ぼし、エネルギーの極大は著しく低減あるいは消滅すると考えられる。一方、図-5に示した立体障害効果による粒子間反発力は数  $\text{nm}$  までの粒子間距離で働いているので水和層の形成はあまり大きな影響を及ぼさな

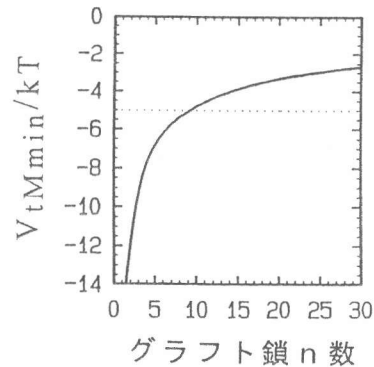


図-6 グラフト鎖  $n$  数と極小値 ( $V_{tMmin}$ ) の関係

いと考えられる。

コンクリートの流動性低下は主にセメント粒子の凝集によると考えられる [1]。立体障害効果を主要因としセメント粒子を分散させる分散剤はこの程度の水和層形成による流動性低下を防止する効果でも優れていることが推測され、今後の詳細な理論的計算が望まれる。

## 7. まとめ

ポリエチレングリコール鎖をグラフト鎖にもつ共重合体からなる分散剤（ポリカルボン酸系分散剤）のセメント粒子の分散効果について、グラフト鎖吸着モデルを想定し、立体障害効果による全ポテンシャルエネルギー曲線を計算した。これに基づき、その作用機構について考察し、以下のような結論を得た。

- (1) ポリカルボン酸系分散剤を加えた系のセメント粒子の表面電位の絶対値は粒子を分散させるには不十分であり、この系の分散を従来のDLVO理論で説明することは難しい。
- (2) 立体障害効果全ポテンシャルエネルギー曲線は、静電反発力によるエネルギー曲線と比較すると、極大値は示さず、より離れた粒子間距離から曲線は急激に増加する。これは、吸着した分散剤の立体障害効果によりセメント粒子が安定に分散することを示している。
- (3) 分散剤のグラフト鎖間隔とグラフト鎖長が等しい場合、グラフト鎖が長くなるにつれ、エネルギー曲線が立ち上がる粒子間距離は長くなり、その極小値の絶対値も小さくなる。このモデルでは、セメント粒子に吸着する分散剤のグラフト鎖  $n$  数が 10 以上であれば、セメント粒子は安定に分散することが推測された。

## 参考文献

- 1) 服部健一、"スランブロスのメカニズムおよびその対策"、材料、VOL. 29, pp. 34-40, 1980
- 2) 太田晃、古沢孝男、土谷正、"架橋ポリマーを配合した高性能 A E 減水剤のメカニズム"、セメント・コンクリート論文集、No. 47, pp. 220-225, 1993
- 3) M.Daimon, D.M.Roy, "Rheological Properties of Cement Mixes: II. Zeta Potential and Preliminary viscosity Studies", C.C.R., Vol.9, pp.103-110, 1979
- 4) R.Evans, D.H.Napper, "Steric stabilization I Comparison of theories with experiment", Kolloid-Z.u.Z.Polymer, Vol.251, pp.409-414, 1973
- 5) R.Evans, D.H.Napper, "Steric stabilization II A generalization of Fischer's solvency theory", Kolloid-Z.u.Z.Polymer, Vol.251, pp.329-336, 1973
- 6) D.H.Napper, "Steric Stabilization and the Hofmeister Series", J.Colloid and interface sci., Vol.33 (3), pp.384-392, 1970
- 7) J.Brandrup, E.H.Immergut, eds., "Polymer Handbook", Interscience publishers, New York, 1966
- 8) F.Th.Hesselink, A.Vrij, and J.Th.G.Overbeek, "On the Theory of the Stabilization of Dispersions by Adsorbed Macromolecules. II. Interaction between Two Flat Particles", J.Physical Chemistry, Vol.75 (14), pp.2094-2103, 1971
- 9) K.Fujii, W.Kondo, "Hydration of Tricalcium Silicate in a Very Early Stage", Chemistry of Cement, Proceeding V international Symposium (Tokyo), Vol. II, pp.362-371, 1968