

## 論文 混和剤の吸着現象から解析したポリカルボン酸系混和剤を 添加したセメントペーストの流動化機構

山田一夫<sup>\*1</sup>, 羽原俊祐<sup>\*2</sup>, 松久真人<sup>\*3</sup>

**要旨:** セメントのキャラクターの内, 硫酸アルカリ量はポリカルボン酸系混和剤を添加したセメントペーストの流動性に非常に大きな影響を与える。この現象を液相中のイオン濃度と混和剤のセメントへの吸着率の観点から解析した。液相中に硫酸イオンを供給する物質であれば, その陽イオンの種類によらず大幅なペーストの流動性低下が起きた。イオン強度で  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  と等価な  $\text{NaCl}$  や  $\text{NaOH}$  では流動性はあまり変化せず, イオン濃度の影響は小さい。混和剤のセメントへの吸着率は硫酸イオン添加により流動性と比例して低下し, 硫酸イオンが混和剤のセメントへの吸着を阻害することで, 流動性を低下させる。

**キーワード:** ポリカルボン酸系混和剤, 硫酸イオン, 吸着率, セメントペースト, 流動性

### 1. はじめに

ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤 (以下, 簡単に混和剤とする) はその優れた分散能力と流動性保持能力により, 近年, 高強度コンクリート, 高流動コンクリートに広く使用されるようになってきている。混和剤の使用にあたって一つの問題点として, フレッシュコンクリートの流動性がセメントの種類, 生産メーカー, 製造ロットなどにより変動することが知られており, 「セメントと混和剤の相性」と言われている。

既に, ナフタレンスルホン酸系混和剤については「相性」について多くの研究<sup>1)</sup>があるが, ポリカルボン酸系混和剤についての解析は少ない<sup>2)</sup>。筆者らは, 徹底的なセメントのキャラクター化を行い, ポリカルボン酸系混和剤添加時のセメントペーストの流動性との相関を多変量解析することで, 普通セメントペースト流動性の変動の約 80% 以上が, セメント中の硫酸アルカリに起因する可溶性アルカリ量により説明できることを報告している<sup>3)</sup>。その他, 影響の程度については定量的ではないが硫酸ア

ルカリの影響が大きいとする報告も多い<sup>4,5)</sup>。

硫酸アルカリがポリカルボン酸系混和剤添加ペーストの流動性に及ぼす影響の作用機構として, 2 つの理由が考えられる。一つは, 練り混ぜ水中の硫酸イオンが混和剤を収縮させることで分散能力を低下させるというものである<sup>4)</sup>。もう一つは, 硫酸塩により, 混和剤吸着率に影響を及ぼすとするものである<sup>5)</sup>。しかし, これらの検討は, 流動性との相関が定量的に評価されておらず, 作用機構の特定はなされていない。

本報告では, ポリエーテル側鎖を有するポリカルボン酸系混和剤を用いた場合に, セメント中の硫酸アルカリ量がどのような作用機構でセメントペーストの流動性に影響を与えるのかという点について詳細に検討した。添加する無機化合物の種類, 添加率, 添加方法をパラメータとした実験を行い, セメントへの混和剤吸着率変化とペーストの流動性への影響について解析することで, ポリカルボン酸系混和剤の作用機構について考察した。

\*1 秩父小野田(株)中央研究所基礎第 1 グループ研究員 理修 (正会員)

\*2 秩父小野田(株)中央研究所基礎第 1 グループグループリーダー 工博 (正会員)

\*3 秩父小野田(株)中央研究所開発第 6 グループ研究員 工修 (正会員)

表-1 セメントのキャラクター

セメントの種類	化学成分 (%)											ブレン比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)
	Ig.loss	Insol	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	f.CaO	
C-1	2.2	0.1	20.9	4.7	2.9	64.7	1.3	2.0	0.31	0.49	0.4	3250
C-2	1.3	0.0	20.9	4.8	2.9	65.0	1.7	2.0	0.33	0.42	0.6	3276

## 2. 実験

### 2.1 材料

セメントとして、表-1 に示す 2 種類の市販の普通ポルトランドセメント(C-1, C-2)を用いた。混和剤としては、表-2 に示す市販の 2 種類のポリカルボン酸系混和剤 (PC-A, PC-B) を使用した。PC-A は混和剤分子構造中にポリエチレングリコール側鎖 (PEG), カルボキシル基及びスルホン基を有するもので、PC-B は PEG とカルボキシル基を有するものである。添加する無機化合物としては、NaCl, NaOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (特級試薬) を選び、練り混ぜ水中濃度 2 mol/l までの添加量とした。

### 2.2 流動性の評価

流動性はセメントペーストで 20℃80%RH 下にて評価した。混和剤の添加量はセメントの 0.8 wt% (市販の溶液), 水セメント比は 35 %, 練り混ぜ量はセメント 500 g/バッチとした。練り混ぜはホバートミキサを用い、1 分間低速で混合後、3 分間高速で混合した。流動性は JASS 15 M103-3.5 に従い、練り混ぜ直後の引抜きフローを測定した。

### 2.3 セメントペースト液相分析

流動性評価と同じセメントペーストから遠心分離により液相を抽出し、セメントペーストの液相組成を分析した。混和剤については、練り混ぜ水中の混和剤量を全有機炭素測定器により定量し、吸着率を逆算した。液相中のイオン濃度については、Na<sup>+</sup>及び K<sup>+</sup>イオンを原子吸光、Ca<sup>2+</sup>を ICP により定量した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 塩濃度と流動性

練り混ぜ水中の塩濃度が 25, 50, 100, 200

表-2 混和剤のキャラクター

混和剤の種類	動粘度 (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	固形分濃度 (wt%)	分子量 (重量平均)
PC-A	30×10 <sup>-6</sup>	24.0	47400
PC-B	23×10 <sup>-6</sup>	16.7	42100

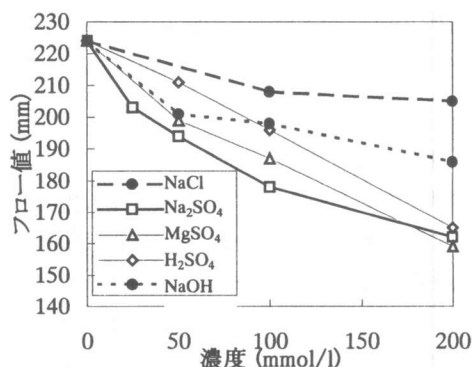


図-1 添加塩濃度とペーストの流動性の関係 (セメント:C-1、混和剤:PC-A)

mmol/l となるように無機化合物を加えた場合のセメントペーストの流動性への影響を図-1 に示す。セメントは C-1, 混和剤は PC-A を使用した。添加量 200 mmol/l はセメント換算すると NaCl で 0.41 wt%, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で 0.99 wt% となる。

塩無添加では 224 mm のフローを示したが、NaCl の場合は 200 mmol/l の添加によってフロー値は 19 mm 低下したのみである。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の場合には 25 mmol/l の添加においても、NaCl の 200 mmol/l 添加時よりも大きな 21 mm のフロー低下が見られた。NaCl - 200 mmol/l とイオン強度で同じ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 67 mmol/l 添加の場合では、図-1 から読み取ると 35mm のフロー低下をもたらし、200 mmol/l の添加では 162 mm まで低下した。他の MgSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> においても、添加量が少ない場合には挙動が異なるが、200

mmol/l 添加時においてはほぼ同じフローを示した。すなわち、陽イオンに関わらず、陰イオンとして硫酸イオンを含む可溶性塩を加えた場合は、セメントペーストのフローは著しく低下する。NaOH の場合は、50 mmol/l で 24 mm のフロー低下を示したが 200 mmol/l の添加では 38 mm の低下を示した。

### 3.2 セメントペースト中の塩濃度

ここで、現実のセメントペースト中の液相に含まれるイオン濃度を把握するため、混和剤無添加の条件で、実際に練り混ぜ水中のイオン濃度の定量を行った。セメントの水溶性成分は、水セメント比 100 (セメント重量の 100 倍の水) 程度で溶解させる方法がある<sup>9)</sup>が、この方法では、溶解度の低い石膏なども溶出し、Ca<sup>2+</sup>などは実際よりも高い溶解量となる。実際の水セメント比 35% の Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup> のイオン濃度を表-3 に示す。溶解している陽イオンは、Na<sup>+</sup> 及び K<sup>+</sup> が主であり、Ca<sup>2+</sup> はアルカリの 1/30 以下と少ない。C-1 と C-2 でセメント中の Na<sub>2</sub>O と K<sub>2</sub>O に大きな差はないが、溶出量はいずれも C-2 の方が多くセメントから溶出するアルカリ量については実測が必要である。

練り混ぜ水中に溶存する陽イオンは、Na<sup>+</sup> と K<sup>+</sup> が主体で、これらは主に硫酸アルカリから溶出してくる。硫酸イオンは石膏からも供給されるが、Ca<sup>2+</sup> イオン濃度が低いことからその量はわずかなものである。硫酸アルカリはセメント中の Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O の 50 - 80 % 程度とみなされる。硫酸アルカリ量による可溶性アルカリ量をセメント中の R<sub>2</sub>O で 0.3 - 0.8 wt% とみなすと、水セメント比 35 % のペーストでアルカリイオン濃度は 144 - 615 mmol/l となり、実測値は妥当である。

水セメント比により、アルカリ濃度は変化する<sup>7)</sup>。試算結果を用い、水セメント比と液相中のアルカリイオン濃度の関係を図-2 に示す。なお、計算では練り混ぜ直後に生成するエトリンタイトの生成量をセメント重量の 2 wt% とし<sup>6)</sup>、練り混ぜ水の水和による消費も考慮した。

高強度コンクリートでは水セメント比は 20 % 程度まで低下するので、その場合のアルカリイオン濃度は最大で 1.11 mol/l となる。アルカリイオンは 1 価であり硫酸イオンは 2 価であるので、硫酸イオン濃度の上限は 0.56 mol/l となる。

### 3.3 高塩濃度中での混和剤の分散効果

前述の結果から、実際使用される水セメント比の範囲では、液相中の硫酸イオン濃度は最大 0.556 mol/l であることが分かったが、外部から供給される可能性もあるので、2 mol/l 程度の高塩濃度までの範囲において、塩濃度が混和剤の分散性能に及ぼす影響について調べた。その結果を図-3 に示す。セメントは C-2 を用い、混和剤は PC-A または PC-B を用いた。

図-1 と比較すると塩添加効果は同様であるが、塩無添加でのペーストの流動性が C-1 では 224 mm、C-2 では 173 mm であり、フロー低下は 51 mm であった。表-3 に示したように C-2 は C-1 よりも練り混ぜ水中のアルカリ濃度が 149 mmol/l 高い。アルカリ濃度 149 mmol/l は硫酸イオン濃度 75 mmol/l に対応する。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を 75 mmol/l 添加した場合のフロー値は図-1 より 186 mm であり、フロー低下は 38 mm となる。このことから、C-1 と C-2 の違いによる流

表-3 ペースト中のイオン濃度 (mmol/l)

セメント種類	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
C-1	199	161	360	10
C-2	311	198	509	15

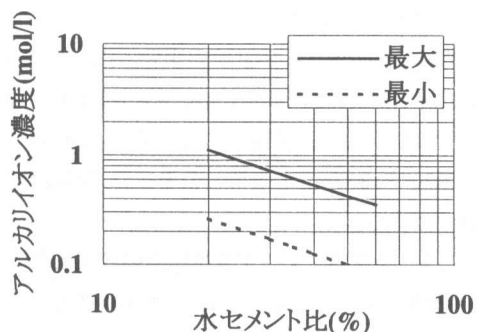


図-2 水セメント比とペースト液相中の溶存アルカリ濃度

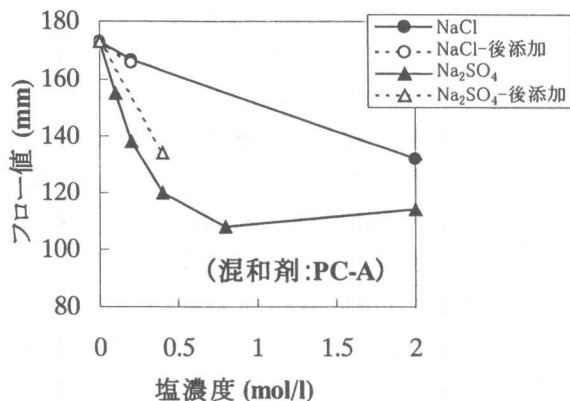


図-3 高塩濃度状態でのセメントペーストの流動性 (セメント:C-2)

動性の差は、硫酸イオンによりその 75%が説明できることがわかる。

図-3 では混和剤の種類の違い、及び塩の添加方法の違い (前添加:練り混ぜ水に添加, 後添加:練り混ぜ直後に添加し, さらに1分間高速混合) に関らず, 2 mol/l までの塩濃度の範囲において, 添加した塩の種類毎に同様な流動性挙動を示す。NaCl では塩濃度の流動性に対する影響は小さく, 2 mol/l の添加においても 40 mm のフロー低下を示すのみである。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> では少量の添加でも大きなフロー低下を示し, 0.8 mol/l まで添加量が増加するに従いフロー値は低下し, 0.8 mol/l で 65 mm のフロー低下となる。0.8 - 2 mol/l の範囲ではフロー値はほとんど変化しなかった。これは, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の溶解度が 1.37 mol/l であり, セメント (C-2) から溶出した硫酸イオンも 0.25 mol/l 程度あるため, 0.8 - 2 mol/l の間では Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の溶解が飽和になったためと考えられる。

添加方法の差は, NaCl の場合には全く見られない。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の場合には, 0.4 mol/l の添加量で比較すると, フローは前添加で 120 mm, 後添加で 134 mm と後添加の場合の方が流動性低下は少ない。

#### 3.4 吸着率に及ぼす液相中の塩濃度効果

NaCl または Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を添加した場合の, 混和剤のセメント粒子に対する吸着率変化を図-4 に示す。塩無添加の場合, セメント粒子 (C-2)

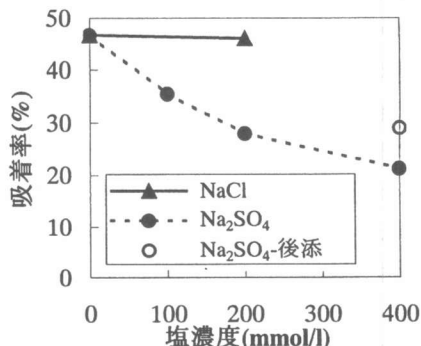
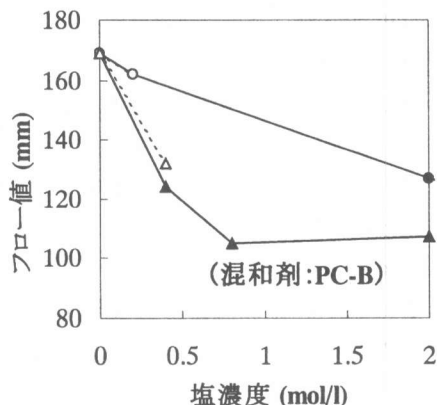


図-4 塩濃度と分散剤吸着率 (セメント:C-2, 混和剤:PC-A)

への吸着率は 47 % であるが, NaCl を 200 mmol/l 添加しても吸着率に影響しない。一方, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を添加した場合, NaCl - 200 mmol/l と等価なイオン強度の 67 mmol/l での吸着率を図-4 から読むと 38 % に低下しており, 200 mmol/l の添加では 28 % となり, 400 mmol/l の添加では 21 % と半減している。400 mmol/l の Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を後添加した場合は, 吸着率は 29 % と前添加の 21 % よりも吸着率の低下は少なかった。

#### 3.5 硫酸イオンがポリカルボン酸系混和剤添加セメントペースト流動性に及ぼす影響

##### (1) イオン強度が混和剤の分散状態を収縮させる効果

ポリカルボン酸系混和剤では, 分子構造中のポリエチレングリコール(PEG)側鎖の立体反発力により粒子を分散させていると考えられ, PEG 側鎖の長さがセメントの分散性能に深く

関与するとされている<sup>8)</sup>。一般に PEG の分散効果は、静電反発力に分散力が起因する混和剤と異なり、液相中のイオン強度変化に比較的敏感でなく、高イオン濃度環境下においても高い分散性を保持できると考えられている。本研究においても、NaCl 添加では20 mm/(mol/l)の流動性低下を示したのみである。

NaCl がポリカルボン酸系混和剤の分散性を低下させる理由は、NaCl を添加しても吸着率が一定であることと、塩の添加方法に流動性低下が依存しないため、塩の添加によるセメント水和生成物の変化を無視できると考えられることから、混和剤自体の分散能力の低下に帰結できる。ポリカルボン酸系分散剤の分散力は PEG 側鎖の溶液中での広がりに対応する<sup>8)</sup>ことから、NaCl 添加により PEG に水和している水分子が溶存陽イオンに置換され、水と溶媒和する能力が減少し、PEG は収縮したと考えられる。

一方、NaCl - 200 mmol/l にイオン強度で等価の  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  - 67 mmol/l を添加した場合、図-1 から、フロー低下は NaCl の約2倍の35 mm に達する。また、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  を 200 mmol/l 添加した場合には、陽イオンの種類に関わらずほぼ同じ 160 mm 前後で、等価の NaCl よりも低いフロー値を示す。このことから、ポリカルボン酸系混和剤添加のセメントペーストの流動性に及ぼす硫酸塩の作用機構は、イオン強度による混和剤の収縮によるものだけではないことがわかる。

## (2) 硫酸イオンが混和剤の吸着に及ぼす影響

NaCl または  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を添加した場合の混和剤吸着率とセメントペーストのフロー値との関係を図-5 に示す。混和剤の吸着率が高いほど、セメントペーストの流動性は高く、後添加の場合を含めて、両者の間には比例関係がある。添加する硫酸イオン濃度が増加するほど、混和剤の吸着率は減少し、セメント粒子間の反発力が減少するため、セメントペーストの流動性が低下する。ポリカルボン酸系混和剤では、間隙質への選択的吸着が少なく<sup>9)</sup>、このため、硫酸塩

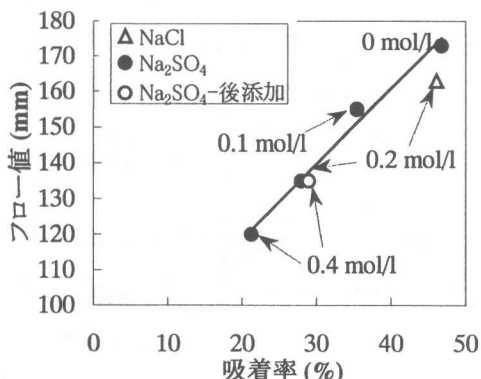


図-5 分散剤吸着率とペースト流動性 (セメント:C-2, 混和剤:PC-A)

の添加方法による流動性への影響は少ない。

本研究においては、セメントペースト練り混ぜ後に  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を後添加した場合においても、混和剤の吸着率が減少し、流動性が低下する現象が認められた。これは、混和剤がセメント粒子に吸着する現象は、不可逆な化学吸着ではなく、硫酸イオンの共存により可逆的に吸着-脱着する平衡吸着であることを示している。硫酸イオンの添加は、セメント粒子に吸着した混和剤を脱着させるような働きを有する。

## (3) NaCl 及び $\text{Na}_2\text{SO}_4$ によるポリカルボン酸系分散剤の分散に及ぼす作用機構

以上の結果を要約し、NaCl 及び  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の添加がポリカルボン酸系混和剤添加のセメントペーストの分散に及ぼす作用機構を模式的に、図-6 に示した。NaCl 添加は混和剤中の PEG 側鎖を収縮させわずかに分散効果を低下させる。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  添加は NaCl と同様に PEG 側鎖を収縮させるばかりではなく、セメント粒子への吸着率を大幅に低減させ、流動性を低下させる。

## 4. 結論

ポリカルボン酸系混和剤を添加したセメントペーストの流動性と混和剤吸着に及ぼす可溶性塩の効果を調べ可溶性塩の作用機構を考察した。

(1) 添加方法に関わらず、いずれの塩や硫酸を加えてもセメントペーストの流動性は低下する。NaCl を添加した場合、200 mmol/l の添

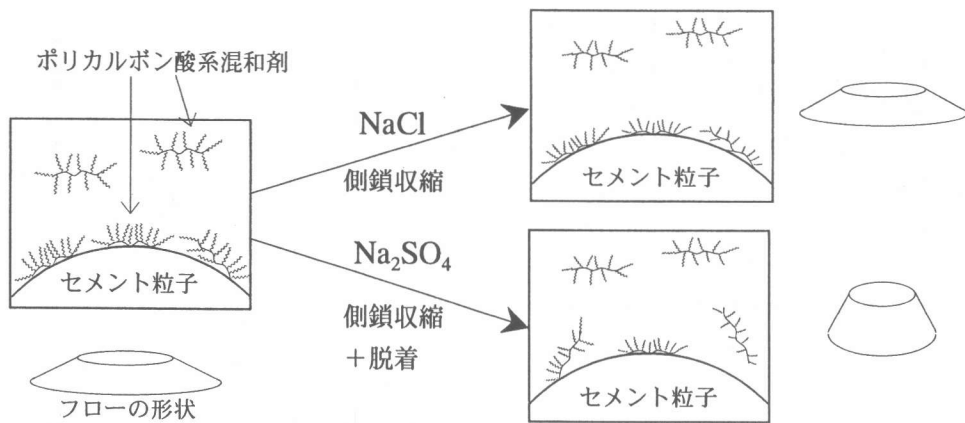


図-6 塩の添加によるポリカルボン酸系混和剤の液相中での挙動

加量でフロー低下はわずかに 19 mm で、同量の  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を添加した場合、陽イオンの種類に関わらず、 $\text{NaCl}$  の 3.3 倍の 62 mm のフロー低下を示す。

- (2)  $\text{NaCl}$  添加時の小さなフロー低下は、混和剤吸着率が低下しないことと添加方法によらないことから、液相中のイオン強度が高まり、混和剤の水中での広がり収縮し、分散効果が低下したことに起因する。
- (3) 可溶性の硫酸塩による大きな流動性低下は、硫酸イオンがポリカルボン酸系混和剤の吸着挙動に影響を及ぼし、硫酸イオンが存在することで混和剤の吸着率が減少し、それに伴い、流動性が低下したものである。
- (4) 硫酸イオンはペースト練り混ぜ後に添加しても、同様に吸着率を低下させ、流動性を低下させることから、ポリカルボン酸系混和剤のセメントへの吸着は、不可逆な化学吸着ではなく、吸着-脱着が容易な平衡吸着であると見なされる。

#### 参考文献

- 1) 服部健一, 岡田英三郎, 水沼達也: 普通ポルトランドセメントの性質と高性能減水剤による分散, セメント技術年報, No.38, pp.122-125, 1984
- 2) 山口修, 中島裕, 菅谷秀幸, 高橋真理: 各種の減水剤を添加したペースト及びモルタルの流動性,

セメント・コンクリート論文集, No.49, pp.216-221, 1995

- 3) 松久真人, 山田一夫, 石森正樹, 金田由久: セメントのキャラクターが  $\beta$ -ナフトレンスルホン酸系またはポリカルボン酸系混和剤を添加したセメントペーストの流動性に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文報告集, 投稿中, 1998
- 4) 加藤弘義, 吉岡一弘, 牛山宏隆: 高性能 AE 減水剤の立体障害効果に及ぼす硫酸イオンの影響, 第 51 回セメント技術大会講演要旨, pp.116-117, 1997
- 5) 大野晃, 中村昌士: ポリカルボン酸系混和剤の高ピーライト系セメントに対する吸着挙動, セメント・コンクリート論文集, No.50, pp.892-897, 1996
- 6) 内川浩, 小川賢治, 宇智田俊一郎: フライアッシュセメントのレオロジー特性に及ぼす混和剤の影響, セメント技術年報, No.37, pp.53-56, 1983
- 7) 山田一夫, 本間健一, 羽原俊祐: セメントペースト液層組成の定量方法, 日本セラミックス協会年会講演要旨集, 投稿中, 1998
- 8) 坂井悦郎, 田中丈士, 神谷利夫, 大門正機: 高分子系分散剤によるエーライトの分散, セメント・コンクリート論文集, No.50, pp.886-891, 1996
- 9) Uchikawa, H.: Hydration of cement, structure formation and properties of cement paste in the presence of organic admixture, Conference in tribute to M. Moranville Regourd, Sherbrook, Canada, pp.63-118, 1994