

# 論文 ポリカルボン酸系分散剤の分散効果に関する検討

太田 晃<sup>\*1</sup>・魚本 健人<sup>\*2</sup>

**要旨:**ポリカルボン酸系高性能AE減水剤中の分散成分の各種微粉末に対する吸着特性と微粉末ペーストの流動性の関係を検討した。その結果、微粉末粒子に対する吸着量は、同一種微粉末の比表面積が増大すると単位重量当たりの吸着量は増大するが、単位面積当たりでは一定の吸着量であることから、高炉スラグ微粉末や石灰石微粉末などの比表面積が異なる粉体に対して、粒子の分散に必要な吸着量の推定ができると考えられた。また飽和吸着後の微粉末ペーストは、ペースト水の表面張力低下が粘性を低減し流動性が向上していると考えられた。

**キーワード:**ポリカルボン酸、高性能AE減水剤、吸着特性、表面張力、見掛け粘度

## 1.はじめに

高流動コンクリートや高強度コンクリートの高性能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ライトセメント等と共に、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、シリカフューム等の各種微粉末や石灰石微粉末等の様な無機微粉体を併用する場合が多い。

前報において<sup>1)</sup>、高性能AE減水剤中の分散性を発揮する成分の各種微粉末粒子に対する吸着量を測定し、特に比表面積が異なる高炉スラグ微粉末の吸着量とペーストの流動性の関係を検討し相関関係があることを明らかにした。

本研究では引き続き各種微粉末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の吸着特性、微粉末ペーストの流動特性を検討し、微粉末ペースト中の自由水量、ペースト見掛け粘度、表面張力等から微粉末粒子の分散作用機構を分散剤の飽和吸着までの条件下と飽和吸着以降の条件下で考察した。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料

試験に用いた各種微粉末の物理的性質および化学組成を表-1に示す。

本実験に於いては、比表面積が異なる石灰石微粉末(LS)6種、普通ポルトランドセメント(OPC)、高炉スラグ微粉末(BF)、フライアッシュ(FA)も含めて検討した。試験には、ポリカルボン酸系高性能AE減水剤中の分散成分を单独で用いた。試験に用いた、分散剤の化学構造を図-1に示す。

### 2.2 試験方法

#### (1) 吸着量の測定

前報と同様の試験方法に従った<sup>1)</sup>。

また、微粉末とセメントを混合使用した場合の吸着量も求めた。それぞれの微粉末の混合比率を下記に示す。

BF : OPC=5:5, FA : OPC=3:7, LS : OPC=3:7

#### (2) 微粉末ペーストによる分散性試験

前年度に報告した試験方法に従った<sup>1)</sup>。

#### (3) 微粉末ペーストの自由水量の測定

吸着量試験に用いた微粉末ペーストを同一条件で練混ぜ、3000rpmで10min、遠心分離を行った。微粉末ペースト中の粉体部を強制沈降させ、このときの上澄み水の質量を測定した。この質量を、ペースト中の粉体に拘束されない自由水とし、自由水量比を算出した<sup>2)</sup>。

#### (4) 微粉末ペーストの見掛け粘度の測定

\*1 (株)エヌエムピー 中央研究所 混和剤開発第一グループ 主任研究員 (正会員)

\*2 東京大学教授 国際・産学共同研究センター 工博 (正会員)

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>
普通波特 ランドセメント	OPC-1	3.15	3250	1.60	1.9	21.2	5.1	3.0	64.9	—
	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	42.5	—
	60G	2.90	5810	6.50	2.1	33.1	12.6	0.2	42.7	—
	80G	2.90	7960	6.10	2.0	32.1	14.2	0.1	42.9	—
	100G	2.90	9800	6.60	2.0	32.6	12.9	0.2	42.6	—
フライアッシュ	FA	2.27	3190	2.50	—	48.8	30.3	5.1	7.0	—
石灰石 微粉末	NF	2.70	5440	0.25	0.0	0.29	0.07	0.0	55.3	97.3
	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. —:未測定

(1)の条件下で微粉末ペーストを練混ぜ、微粉末ペーストの見掛け粘度を BOHLIN 社の B 型粘度計 Visco88 を用いて測定した。

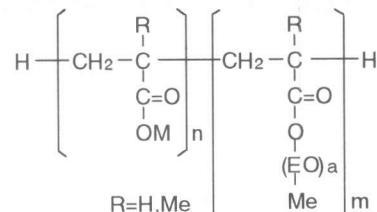
#### (5)表面張力の測定

分散剤を添加した飽和水酸化カルシウム水溶液の表面張力をディヌーイ表面張力計で測定した。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 ポリカルボン酸系分散剤の分散作用

ポリカルボン酸系分散剤の作用としては、立体的効果（エントロピー効果、浸透圧効果）と電気的反発力（DLVO 理論）によるものと考えられており、特に立体的効果の作用力として立体障害作用を吉岡・坂井らが計算し、ポリカルボン酸系分散剤の分散作用はこの立体障害作用によるところが大きいと論じている<sup>3)</sup>。また更に、DLVO 理論、エントロピー効果や浸透圧効果においても説明の付かない作用が存在し、デプレッション効果やトライポロジー作用効果、表面張力低減効果も作用していることを推定している<sup>4)</sup>。しかし、どのようにそれぞれの作用効果が働いているかは依然不明である。そこで、微粉末ペーストの分散系では、これらの作用が複合的に作用していると推定し、飽和吸着前の分散剤の吸着特性と飽和吸着後の自由水量や表面張力、ペーストの見掛け粘度の挙動から考察した。



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

図-1 ポリカルボン酸系分散剤の主成分の化学構造

吸着量と流動性の関係を推定すると図-2 のようになる。この図の関係を明らかにするため、種々の微粉末粒子に関し、分散剤の添加量と流動性、吸着量を I の飽和吸着までの領域、II の飽和吸着後の領域で考察した。

I の領域では、余剰ポリマーが少ないため、練混ぜ後、流動性のフローロスが生じる。しかし、この領域では、吸着量と分散性に相関関係があり、98年度 JCI 年次大会で吸着量から流動性をある程度推定できることを報告した<sup>5)</sup>。また、II の領域では、余剰ポリマーが多い条件下で材料分離の現象が生じる場合がある。

一般に高流動コンクリートでは、図-2 中 II の横線部分のように余剰ポリマーが存在し、且つ材料分離が生じないゾーンで使用されることが多い。その理由は、高流動コンクリートの練混ぜ後の流動性を維持し続けるため、水和反応が進行しセメント水和物の比表面積が増大して、分散剤が新たに吸着できる余剰分散剤の存在が必要となる。従って、ごく限られた使用量範囲を試験練等で探す必要が生じ、大きな労力を払っている。

また、高性能AE減水剤を開発するサイドには、II の領域の横線ゾーンを広くすることができる剤の開発が望まれ、練り混ぜ直後に吸着性が弱いポリマーを添加することにより、余剰ポリマーを意図的に作り出している。それらの手法としては、架橋ポリマー、分子内配向ポリマ

一や徐放性ポリマーの利用である。

### 3.2 I 領域での吸着特性とペーストの流動性

図-3にOPC, FAと比表面積の異なる高炉スラグ微粉末に対する単位面積当たりの吸着量と微粉末ペーストのフロー値の関係を示す。その結果、各微粉末とも単位面積当たりの吸着量とペーストのフロー値には相関があることが認められた。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<sup>1)</sup>。

図-4に石灰石微粉末に対する単位面積当たりの吸着量と流動性の関係を示す。その結果、比表面積が異なる4種の吸着量とフロー値の関係は、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微粉末に対しても相関関係があることが認められた。

### 3.3 I の領域でのセメント併用系の吸着特性

図-5に各微粉末とセメントとを併用した場合の吸着量と単独使用時の吸着量から推定した値を示す。OPC混合時の推定吸着量は、単独使用時の単位重量当たりの吸着量とOPC単独使用時( $C \times 0.15\%$ )添加時の吸着量を混合比率で加えた。その結果、混合系の推定値と実験値はほぼ一致した。従って、各微粉末の水和反応前の比表面積等は、ミルシート等で示されている値を用いて各微粉末と普通ポルトランドセメントを併用する場合に、所要の流動性を得るために単位重量当たりの吸着量が推定できると考えられた。

そこで微粉末粒子に対する吸着量と微粉末ペーストの流動性の関係から、同一微粉末種の場合、所要の流動性を得るために必要な単位面積当たりの吸着量から単位質量当たりの吸着量を推定した。例えば、図-6に示すように、高炉スラグ微粉末の目標フロー値が本実験の条件下で200mmとする。一般的な高炉スラグ微粉末の比表面積であるBF-40G, 4000プレーン値の単位面積当たりの吸着量

は、図-6より $1.26\text{mg}/\text{m}^2$ である。この値を単位質量当たりに換算すると、

$$1.26\text{mg}/\text{m}^2 \times 4110\text{cm}^2/\text{g} = 0.52\text{mg/g}$$
となる。

一般的に分散剤の添加量は、微粉末質量に対する割合で管理されるので、単位質量当たりの吸着量以上に添加することが必要なことが解る。しかし、例えば材料分離抵抗性や、他の要因でBF-100G(10000プレーン)の高炉スラグ微粉末を必要とする場合、吸着量は $1.26\text{mg}/\text{m}^2 \times 9800\text{cm}^2/\text{g}$

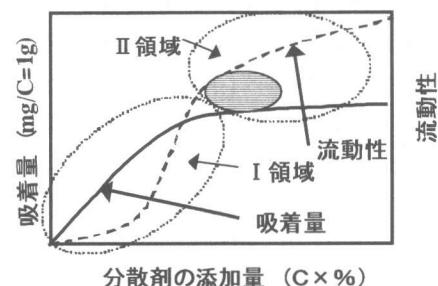


図-2 分散剤の吸着量と流動性の概念図

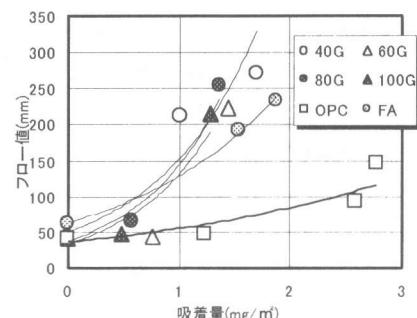


図-3 高炉スラグに対する吸着量とフロー値の関係

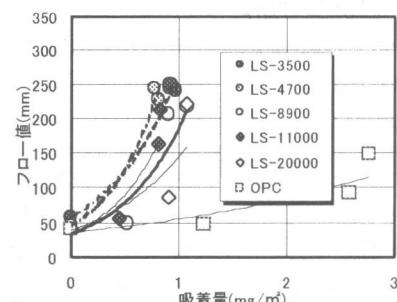


図-4 石灰石微粉末に対する吸着量とフロー値の関係

=1.23mg/g となり、比表面積の増大分だけ練混ぜ直後に吸着されるため、同程度の流動性を得るためにには、BF-40G の 2.37 倍が必要量となる。そこで次に、BF-100G とセメント併用系(50:50)の目標フロー値 200mm を計算すると、

$$\text{OPC}:4.0\text{mg/m}^2 \times 3,250\text{cm}^2/\text{g}=1.30\text{mg/g}$$

BF-100G の 1.23mg/g × 0.5 + OPC の 1.30mg/g × 0.5=1.27mg/g となり、実験結果で得られた 1.22 mg/g の値とほぼ一致していた。また石灰石微粉末とセメント併用系( LS-4700:OPC=30:70 )の目標フロー値 150mm では、LS-4700+OPC=0.82mg/g となり、実験結果は 0.75mg/g であった。また、他の石灰石微粉末では NF+OPC=83mg/g となり、実験結果の 0.81mg/g とほぼ一致していた。

以上のことから既に報告したように<sup>1)</sup>、高流動コンクリートの配合でも、微粉末の比表面積を考慮することにより、ある程度高性能 AE 減水剤の使用量予測が可能となることが裏付けられたと考えられる。

### 3.4 II の領域に於けるペーストの流動性

図-2 中の I の領域では、立体的効果が分散力を支配しているため、吸着量と分散性が関係し流動性をある程度吸着量から推定することが出来た。しかし分散剤の添加量を増大させた場合、飽和吸着以上(例えば  $B \times 0.15\%$  以上)の添加量では吸着量が増大しないにも係わらずペーストの流動性が増大し、ペースト中から水が分離しフロー値が著しく大きくなる現象が認められることがある。この場合、吸着量が変わらないことから何らかの流動作用が働いていると考えられ、デフレッショ n、トライボロジー、表面張力の低減効果を考察した。

#### (1) 自由水量の測定

図-7 に微粉末ペーストの分散剤添加量と自由水量比の関係を示す。図-8 に単位面積当たりの吸着量と自由水量比の関係を示す。その結果、自由水量比は、単位面積当たりの吸着量の曲線と非常に相關した挙動を示し、過剰添加後微粉末ペーストが分離するような添加量( $B \times 0.5\%$ )を添加した後においても自由水量比は変化しなかった。従つて、分離している微粉末ペースト中では粒子の更なる分離現象が生じていないと考えられた。また、デ

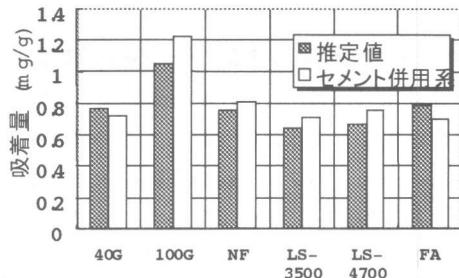
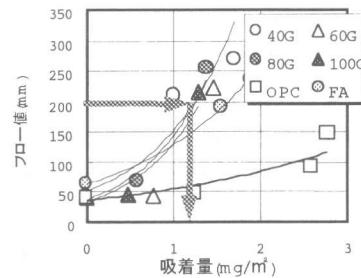
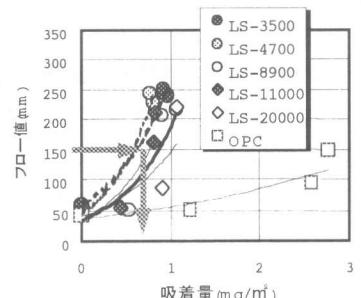


図-5 セメント併用系の推定値と実験値



(a) 高炉スラグ微粉末



(b) 石灰石微粉末

図-6 各微粉末の単位面積当たりの吸着量と流動性

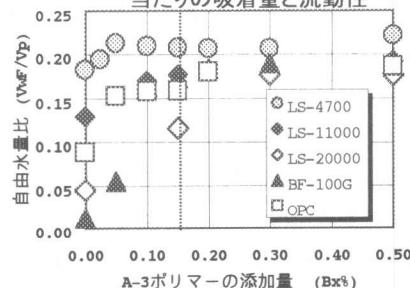


図-7 分散剤の添加量と自由水量比の関係

レッショング効果が過剰添加領域で生じると考えると、更なる粒子分散が生じ自由水量比が増大するはずである。しかし、上記のように自由水量比は変化しないことから、飽和吸着後、更に粒子分散が生じているとは考えにくい。また過剰添加領域で、団粒化<sup>3)</sup>している粒子が再分散されていることも考えにくいが、粒子の団粒化による分散か否かは更に検討する必要がある。

## (2) 微粉末ペーストの粘度、表面張力

微粉末ペーストの見掛け粘度の測定を行なった。試験結果を図-9に示す。

微粉末ペーストの見掛け粘度は、比表面積の小さい粒子ペーストほど小さく、また分散剤の添加量の増大に伴い低下した。また、比表面積が大きい粒子のペーストの粘度は材料分離を起こすほどの添加量でもOPCの標準使用量域での粘度より大きいことが明らかとなった。

飽和水酸化カルシウム水溶液の表面張力は、図-10に示すように分散剤の添加量と共に低減した。従って、分散剤が飽和吸着した後、それ以上の添加量を加えた系では、微粉末ペースト中の自由水量は増大しないが、ペーストの粘度は低下する。その理由として、ペースト水の表面張力の低下が、粒子表面をぬれやすくし、粒子相互間の引力より粒子と練混ぜ水との引力のほうが大きくなり、ペーストのフロー値を大きくしていると考えられた。

従って、Iの領域、IIの領域で微粉末ペーストの流動性向上作用を考えると、Iの領域では粒子の分散が微粉末ペーストの流動性を向上し、IIの領域では、粒子の更なる分散は起きず、ペースト水の表面張力低下が微粉末ペーストの粘性低減につながり流動性を向上していると考えられた。しかし、今後も更にこれらの関連を整理していく必要があると考えられる。

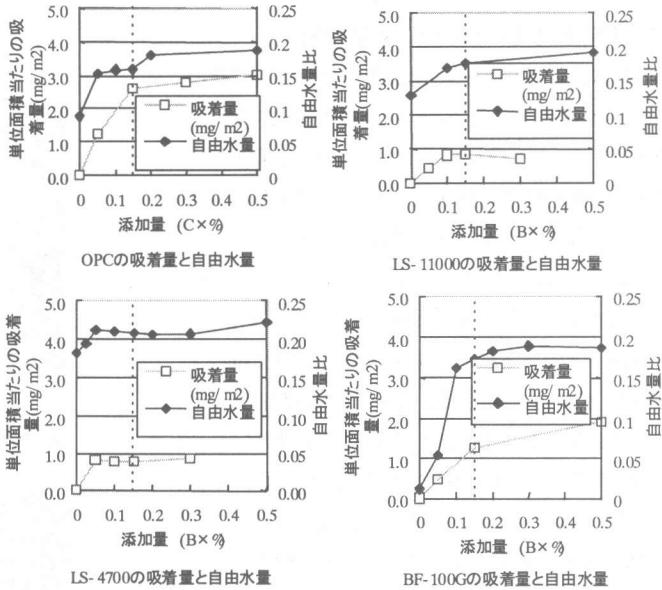


図-8 分散剤添加量と単位面積当たりの吸着量、自由水量比の関係

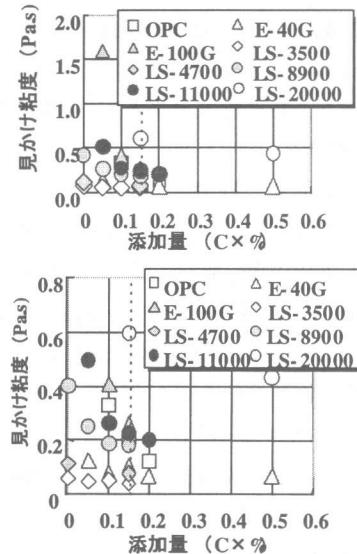


図-9 各微粉末ペーストの見掛け粘度

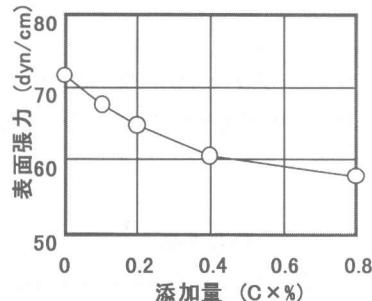


図-10 分散剤添加量と飽和水酸化カルシウム水溶液の表面張力

### 3.5 凍結セメントペーストの SEM 観察

I 領域に於ける粒子の分散状態を観察するため、練混ぜ直後のセメントベーストを液体窒素で凍結し、クールステージを取り付けた SEM で分散剤無添加と 0.15% 添加時の状態を観察した。その結果、無添加時は、凝集粒子中の水が凍結し減圧環境下で昇華した大きな空隙(A)が観察される。それに対して、分散剤添加時には、昇華した空隙(B)の大きさが小さく、取り込まれた水が少なかったことが伺える。従って、粒子が分散していないと、大きな空隙(A)として観察される拘束された水が自由に動けないため、流動性が小さくなる。また、粒子が良く分散されていると、取り込まれた水が少なく粒子の周りに効果的に存在し流動性が向上していると考えられた。

### 4.まとめ

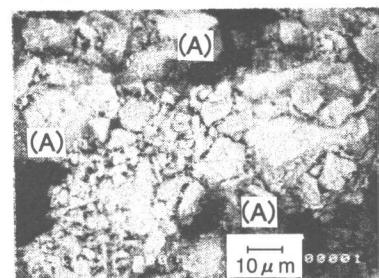
- (1) I の領域に於いて、比表面積が異なる同一微粉末種に対する分散剤の必要量は、単位面積当たり一定から単位質量当たりに換算すれば、推定が可能と考えられた。また、セメント併用系でも推定が可能であった。
- (2) II の領域では、単位面積当たりの吸着量、単位重量当たりの吸着量では説明できない流動性の増大が生じ、微粉末ベーストの分離現象が起きる。その要因として、微粉末ベースト中の自由水量比の増大が認められることから、粒子の分散が生じているとは考えにくい。しかし、微粉末ベーストの見掛け粘度の低下が起きていることから、ベースト水の表面張力の低下が大きく作用していると考えられた。

### 5. 謝辞

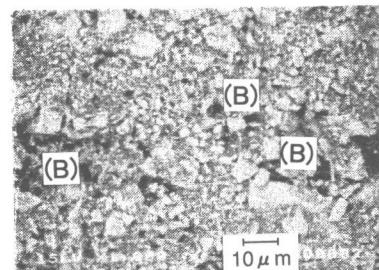
凍結セメントベーストの SEM 観察は、日本電子㈱の高島良子氏の協力を得ました。深く感謝致します。

### 参考文献

- 1) 太田 見・魚本健人：各種微粉末粒子に対するポリカルボン酸系分散剤の分散効果に関する



(a) 分散剤無添加時のセメントペースト



(b) 分散剤添加時のセメントペースト

写真-1 セメントペーストの SEM 観察像

る検討、コンクリート工学年次論文報告集, Vol.20, No.2, pp.85-90, 1998.7

- 2) 川上 見, 坂井 悅郎, 和瀬田 芳正, 本田 進, 伊藤 昭則, 大門 正樹 : 櫛形高分子を添加した  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  サスペンションの流動特性, Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.106[11], pp.1110-1113, 1998.11
- 3) 吉川一弘・坂井悦郎・大門正樹・北原文雄 : セメント粒子の分散に及ぼす高性能 AE 減水剤の立体障害効果の役割, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.16, No.1, pp.335-340, 1994.7
- 4) 太田 見 : 超高強度コンクリート用高性能 AE 減水剤の現状, コンクリート工学, Vol.34, No.5, pp.23-32, 1996