

論文 ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の粒子分散作用に関する 一考察

菅俣 匠^{*1}・日比野 誠^{*2}・大内雅博^{*3}・岡村 甫^{*4}

要旨:ポリカルボン酸系高性能AE減水剤を添加した自己充填コンクリート用モルタルの流動性の経時変化に関して検討を行った。モルタルの相対フロー面積比と相対ロート速度比の比を高性能AE減水剤の粒子分散効果の指標として、練上りから各経過時間におけるポリカルボン酸系高性能AE減水剤の粒子分散効果を定量的に表した。高性能AE減水剤の粒子分散効果が一定であっても、見かけ上、水の減少と見て取れるようなセメント粒子の凝集によって、モルタルの流動性が低下することを明確に示した。流動性の経時変化を抑制するには、高性能AE減水剤の粒子分散効果を練上り時よりもさらに増加させる必要がある。

キーワード:ポリカルボン酸系高性能AE減水剤, 経過時間, 相対フロー面積比, 相対ロート速度比

1. はじめに

時間の経過に伴うスランプロスなどの流動性の低下は様々な要因によって生じると考えられているが、そのメカニズムに関しては物理的な理由によるものと化学的なものが挙げられる。物理的な要因としては、服部による粒子同士の衝突による凝集が挙げられ¹⁾、プレーン法で測定したセメントペーストの比表面積が接水後 30 分経過しても変化していないことで、水和反応の影響が小さいことを示している。化学的な要因としては、セメント粒子の水和反応の進行に伴う凝集が挙げられ²⁾、間隙相と石膏の反応で生成したエトリンサイト等によって粒子表面エネルギーが増加し、インターロッキング効果が発生するなどの凝集エネルギーの増加によるとしている。

高性能AE減水剤(以下、SPと称す)を添加した系では、セメント粒子表面に吸着することで分散効果を発揮しているSPが徐々にセメントの水和反応によって生じたエトリンサイト等の水和物によって覆われ、その効果を失うことによって流動性の低下が生じるとされている³⁾。先に吸着したものの効果が経過時間に伴って失った分を、練上り

時にはセメント粒子に吸着しないSPが後から吸着して補充できれば流動性の低下が抑制できることになり、SP残存量が多いほどモルタルの流動性の保持度合いが大きくなることも報告されている⁴⁾。実際にこの手法を用いたものとしては、アルカリ環境下のもとで徐々に分散効果を発揮する反応性高分子や架橋体ポリマーと呼ばれるものが挙げられる^{5, 6)}。また最近では、分子構造を変えることで生じる吸着速度の差によって流動性を確保する手法に関して、研究が盛んになっている⁷⁾。

SPを添加した場合、経過時間に伴うコンクリートの流動性の低下には、漠然とSPの分散保持効果の低下が影響を及ぼしていると考えられている。しかしながら、実際にどの程度分散効果が経過時間によって変化しているのか、コンクリート(あるいはモルタルやペースト)の流動性では評価されているものの、SPのみの効果を定量的に表した例はなく、現状では不明な点が多い。通常、SPの影響をフローで評価する機会が多く見受けられるが、フローの変化はSP以外に(自由)水量の増減でも相違することから、条件によってはSPの粒子分散効果を正しく表していない可能性もある。大内は、

*1 (株)エヌエムビー中央研究所 混和剤開発第2グループ (現 東京大学受託研究員) (正会員)

*2 東京大学大学院博士課程 工学系研究科 社会基盤工学専攻 工修 (正会員)

*3 高知工科大学専任講師 工学部 社会システム工学科 工博 (正会員)

*4 東京大学大学院教授 工学系研究科 工博 (正会員)

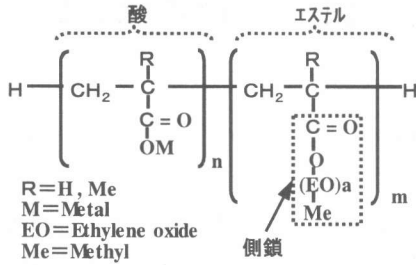


図-1 ポリカルボン酸ポリマーの基本分子構造

表-1 ポリカルボン酸ポリマーの合成条件

ポリマー	側鎖の長さ	酸とエステルの比率	分子量
a	短	2:1	36000
b	長	3:1	28500
c	長	2:1	23000

フロー試験とロート試験を組み合わせることで、水セメント比とSP添加量を変化させた場合における相対フロー面積比と相対ロート速度比の関係を定式化し、水粉体比とSPの粒子分散効果を独立して定量評価する手法を確立している⁸⁾。

本研究では、ポリカルボン酸系SPの粒子分散作用に及ぼす分子構造の影響を把握する第1段階として、SPの粒子分散効果の経時変化を相対フロー面積比と相対ロート速度比の比で定量的に表し、流動性の低下に及ぼすSPの影響度合いを明確に示すことを試みた。

2. 実験概要

使用した粉体は低熱ポルトランドセメント(密度 3.24g/cm³, プレーン比表面積 3410cm²/g, C₃S: 25%, C₂S: 56%, C₃A: 2%, C₄AF: 12%)と石灰石微粉末(密度 2.70g/cm³, プレーン比表面積 4000cm²/g), 細骨材は砕砂(表乾比重 2.60, 吸水率 2.77%, 粗粒率 3.04)である。分子構造の影響を把握するため、図-1 のような構造で表-1 に示したような合成条件をもつ a~c のポリマーを取り上げ、以下のような3種類のSPを用いた。

- ① SP1: aポリマーを用いた場合
 - ② SP2: bポリマーとcポリマーを混合して用いた場合
 - ③ SP3: cポリマーを用いた場合
- モルタルの配合は、各SPを用いたモルタルの流

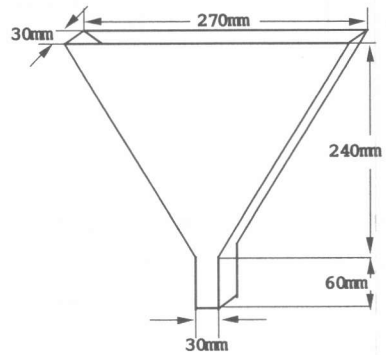


図-2 モルタル用ロート試験器

動性が同程度となるように、SP1 が水セメント容積比 0.84, SP2 とSP3 が 0.87, モルタル中の細骨材容積比はいずれも 0.40, SP添加量はSP1 がセメントに対して(以下, C_x)1.0~2.2wt%, SP2 がC_x1.0~1.8wt%, SP3 がC_x1.2~2.3wt%とした。モルタルの練混ぜ方法は岡村, 小澤らの研究を参考に練混ぜ水の分割方式を採用⁹⁾, 細骨材とセメント投入後 30 秒間, 次に一次水添加後 2 分間, さらに二次水とSP添加後 2 分間それぞれ練り混ぜた。練上り後, 流動性が安定する時間を設けて, SP1 は 5 分後, SP2 とSP3 が 15 分後をそれぞれ測定開始時間として, SP1 は 90 分後, SP2, SP3 は 120 分後まで, モルタルフロー, ロート流下時間, 結合水量およびエトリンサイト生成量の測定を行った。

このうち, モルタルの変形性を表す指標としてフロー値を相対フロー面積比(Γm)に, モルタルの粘性を表す指標として, 図-2 に示したようなロートの流下時間を相対ロート速度比(Rm)に, 以下の式を用いてそれぞれ換算した⁹⁾。

$$\Gamma m = ((F^2 - F_0^2) / F_0^2) \quad (1)$$

ただし, F : モルタルフロー値(mm)

F_0 : フローコーン底面の直径(100mm)

$$Rm = 10 / t \quad (2)$$

ただし, t : ロート流下時間(秒)

相対フロー面積比はフローコーンの底面積に対する広がり度合いを表し, その値が大きいほど変形性が大きいことを意味する。相対ロート速度比は 10 秒の流下時間を基準とし, その値が大きいほど低粘性であることを意味する。結合水量お

よびエトリンガイト生成量の測定は、アセトンで水和停止後 40℃, R.H.30%で乾燥させた試料についてTG-DTAを用いて行った。結合水量は、1000℃までの重量減少量からセメントの強熱減量を差し引いて求め、エトリンガイト生成量は、100～110℃付近の吸熱ピークに伴う重量減少量から求めた。

3. SPの粒子分散効果の評価方法

大内によれば⁸⁾, SP添加量一定のもとで水粉体容積比を変化させた場合, Γm と Rm の関係は式(3)で表され, その傾きの逆数 式(4)はSP添加量の大きさに比例する。

$$Rm = C \cdot \Gamma m \quad (3)$$

$$1/C = \Gamma m / Rm \quad (4)$$

ただし, CはSP添加量の大きさに定まる係数

$\Gamma m/Rm$ が大きいほど, SPの粒子分散効果が大きいことを示している。本研究では, Γm と Rm の関係が経時変化の場合も成り立つものと仮定し, SPの粒子分散効果を $\Gamma m/Rm$ で評価した。また, SP無添加のモルタルを用いて, Γm と Rm の関係が経時変化の場合も成り立つことを確認した。

4. 実験結果および考察

4.1 ポリカルボン酸系SPの粒子分散効果に及ぼす分子構造の影響

SP1～SP3の添加量を変化させ, モルタルのフロー値およびロート流下時間を測定した。このうち, フロー値を相対フロー面積比(Γm)に, ロート流下時間を相対ロート速度比(Rm)にそれぞれ換算して, 添加量と Γm と Rm の比で表したSPの粒子分散効果($\Gamma m/Rm$)との関係を求めた(図-3)。SP1は添加量を増加させると, ある量を境に2つの直線関係が得られる。すなわち, $\Gamma m/Rm$ が5.5以上でSPの粒子分散効果に頭打ちの傾向が現れ, 1.4%～2.2%まで変化させた $\Gamma m/Rm$ の増加割合は, 1.2%以下の場合と比べると非常に小さい。SP2では, SP1と同様にCx1.6%以上で直線の傾きがゆるやかとなり, 添加量当たりの分散効果の付与に変化が生じていることを示しているが, その

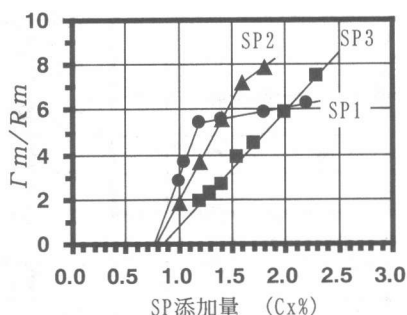


図-3 SP添加量と $\Gamma m/Rm$ の関係

絶対値は $\Gamma m/Rm=7$ であり, SP1と比較して大きい。また, SP3はCx1.2%～2.3%の範囲では $\Gamma m/Rm$ に頭打ちの傾向は認められず, 直線関係が得られている。

$\Gamma m/Rm$ の最適値は, 自己充填性が得られるモルタル部分の変形性と粘性の範囲で決定されることになる。使用材料の組合せによって多少その範囲が異なる場合もあるが, 自己充填コンクリートのモルタル部分は, $\Gamma m=5$ 程度, $Rm=1.0$ 程度が適しているとの報告から¹⁰⁾, $\Gamma m/Rm=5$ が目安になる。SP添加量を増やしても Rm はあまり増加しないため, 適度な粘性($Rm=1.0$)を得る水粉体比(例えば, 粉体の拘束水比の0.85倍¹¹⁾)を先に設定した後で, $\Gamma m=5$ 程度を得るSP添加量を決定するような手法で自己充填コンクリートの配合設計が可能になるものと考えられる。

4.2 モルタルの流動性の経時変化

各SP毎に Γm と Rm の経時変化を測定した(図-4, 5)。なお, SP添加量は, SP1がCx1.2, 1.4および1.8%, SP2がCx1.2, 1.4および1.6%, SP3がCx1.7%とした。経過時間に伴い Γm と Rm は低下するが, この傾向はSP1では添加量が少ないほど顕著であり, SP2では添加量に差がない。SP3では, Γm は練上りから一旦増加した後には低下するが, Rm は単調に低下する。この結果を, Γm と Rm の関係で表すと(図-6), ある経過時間以降になると Γm と Rm の関係は, ほぼ原点に向かって収束していく傾向が認められた。原点を通る直線式(3)を引くと, 図-7に示すように, SP1のCx1.2%を除いて, ある経過時間以降, 直線上に Γm と Rm

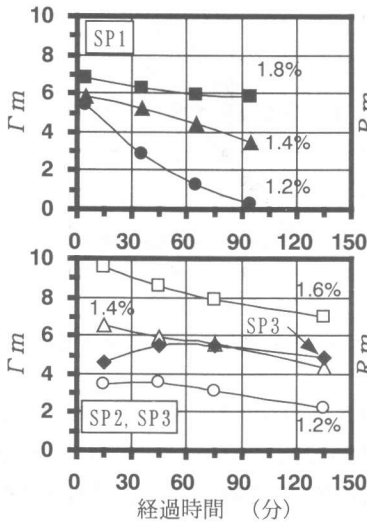


図-4 Γm の経時変化

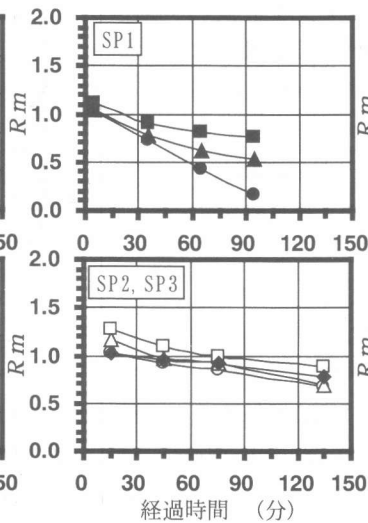


図-5 Rm の経時変化

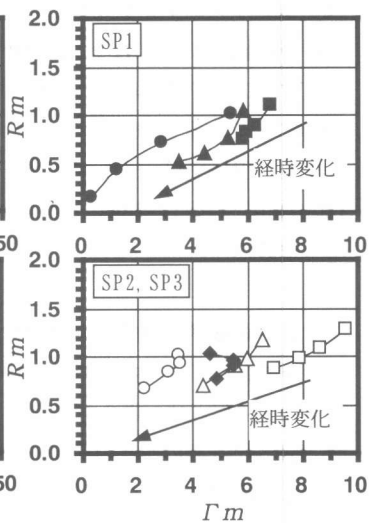


図-6 Γm と Rm の関係

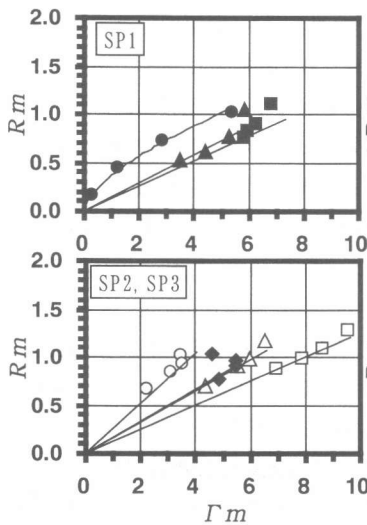


図-7 Γm と Rm の関係
(SP添加モルタル)

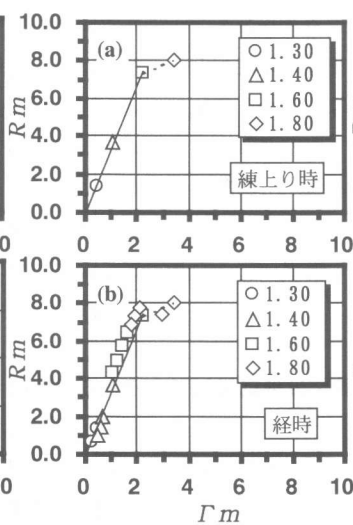


図-8 Γm と Rm の関係
(低熱セメント:SP無添加モルタル)

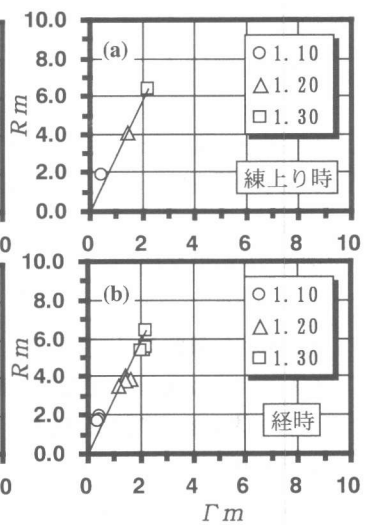


図-9 Γm と Rm の関係
(石灰石微粉末:SP無添加モルタル)

m の関係が位置してくる。すなわち、配合設計時に見立てると、SP添加量を一定にして水セメント容積比を小さくしていった場合と同様である。経過時間に伴う Γm と Rm の低下はSPの影響ではなく、(自由水の減少によって生じていると考えられる。

経過時間に伴う流動性の低下が自由水の減少であるか、言い換えれば、 Γm と Rm の関係が経時変化の場合も同様に成り立つかを、SP無添加のモ

ルタルを用いて検証した。SP無添加モルタルの水粉体容積比を変化させると、練上り時の Γm と Rm の関係は、1.30~1.60まで図-8(a)に示すように、式(3)で表される原点を通る直線上に位置する。これらをそれぞれ30分経過毎に Γm と Rm を測定し、両者の関係をプロットした結果を図-8(b)に示す。経過時間に伴い Γm および Rm は低下する傾向にあるが、その関係は水セメント容積比を変化させた原点を通る直線上をおおむね移動する。

表一2 結合水量とエトリンガイト生成量の測定結果

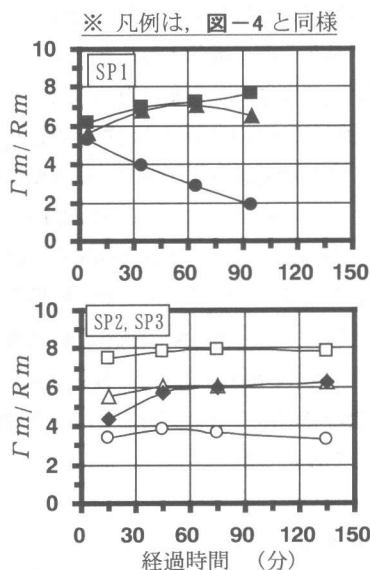
Vw/Vp	経過時間 (分)	結合水量 (%)	接水後の Vw/Vp	エトリンガイト 生成量 (%)
1.400	0	1.21	1.388	1.61
	60	1.73	1.382	2.36
	120	1.88	1.381	2.79

SP無添加であるので水の動きを表しており、 Γm と Rm の関係が経時変化の場合も同様に成り立つことを確認した。従って、SP添加モルタルの Γm と Rm の経時変化は自由水が減少したことによって生じており、SPの影響ではないことが認められた。

4.3 流動性の経時変化に及ぼす諸要因

見かけ上、自由水の減少と見て取れる流動性の経時変化の要因を明確にするため、SP無添加モルタルの練上り時から1時間および2時間後の結合水量およびエトリンガイト生成量を比較した(表一2)。結合水量は経過時間に伴いやや増加するものの、接水後の水セメント容積比を推定しても1.40が1.38程度にしか減少していないことになり、結合水量の増加では経過時間に伴う流動性の低下を説明することができない。結合水量の結果は、先に述べた服部の物理的要因¹⁾と一致するものである。また、熱分析によって求めたエトリンガイトの生成量は経過時間に伴って単調に増加し、練上り時の1.6%程度に比べて2時間後では2.8%程度に増加している。エトリンガイト生成量の結果は、内川が示した化学的要因²⁾である粒子表面エネルギーへの影響による凝集エネルギーの増加と合致している。

次に、水和の影響を評価するため、それ自身では水和しない粉体として石灰石微粉末を取り上げ、低熱ポルトランドセメントと同様な試験を行った。水粉体容積比を変化させた場合、練上り時の Γm と Rm の関係は、水粉体容積比が1.30~1.60まで原点を通る直線上にある(図一9(a))。これらをそれぞれ30分経過毎に Γm と Rm を測定し、両者の関係をプロットしたのが図一9(b)である。粉体として石灰石微粉末を用いた場合、時間が経過しても低熱ポルトランドセメントに生じたような Γm と Rm の低下は僅かしか認められない。このことか



図一10 $\Gamma m/Rm$ の経時変化

ら、経過時間に伴う流動性の低下はそれ自身不活性な粉体には生じ難く、セメントの水和反応による影響によって主に生じているものと考えられる。

従って、SPの粒子分散効果が練上り時と同じに保たれていても、エトリンガイト等の水和物の生成によって粒子同士が凝集し、流動性が低下してしまうことになる。モルタルの流動性を保持するには、SPの粒子分散効果が練上り時以上にさらに必要となるのである。ただし、SPの粒子分散効果は Γm への増大効果に比べて Rm の方が小さいことから、 Γm の保持に比べて Rm は低下しやすいことになる。この考えは本実験でのSP3の結果や既往の報告¹²⁾である、 Γm を保持しても Rm は単調に低下する経時変化の挙動と一致している。

4.4 SPの粒子分散保持効果

SPの粒子分散効果を示す $\Gamma m/Rm$ の経時変化を図一10に示すと、SP1のCx1.2%では単調に低下するが、1.4%および1.8%では低下せず逆に増加傾向にある。SP2では、いずれの添加量においても2時間後まではば一定値を示している。SP3では、経過時間に伴い増加傾向にある。 $\Gamma m/Rm$ を用いて、ポリカルボン酸系SPの分子構造や添加量毎に粒子分散効果の経時変化が異なることを定量的に表した。

ポリカルボン酸系SPの粒子分散機構は、主に、セメント粒子表面に吸着することで生じる立体障害反発力で説明されている。坂井らによれば、立体障害効果は、SPの吸着量の関数で表される混合効果と、SPの吸着膜厚に比例する弾性効果の和であるとされている¹³⁾。本研究で用いた $\Gamma m/Rm$ とSPの吸着量は、ともに粒子分散効果の指標となり得るものであり、両者には何らかの関係があるものと考えられる。今後、SPの吸着量の経時変化に着目し、 $\Gamma m/Rm$ の結果と組み合わせ、ポリカルボン酸の分散保持作用に関して、分子構造による影響を明確にしたい。

5. まとめ

SPの粒子分散作用に及ぼす分子構造の影響を把握する第1段階として、SPの粒子分散効果の経時変化を Γm と Rm の比($\Gamma m/Rm$)で定量的に表し、流動性の低下に及ぼすSPの影響度合いに関して検討を加えた結果、以下の知見が得られた。

- (1) $\Gamma m/Rm$ を用いることで、分子構造の異なるポリカルボン酸系SPを用いて、各添加量毎にSPの粒子分散効果の経時変化を表した。
- (2) Γm と Rm の関係は、ある経過時間以降ほぼ原点に向かって収束し、配合設計上の Γm と Rm の関係で考えると、SP添加量が一定で水セメント容積比が減少したように見て取れる。この傾向は、SP無添加モルタルにおいても同様であることから、モルタルの流動性の経過時間に伴う低下は、SPの影響よりも自由水の減少と見て取れる挙動によって生じる。
- (3) 接水2時間後の結合水量はほとんど増加せず、流動性の低下は水の減少によるものではないことを確認した。エトリンサイト生成量は経過時間に伴い徐々に増加した。
- (4) 石灰石微粉末を用いた結果から、経過時間に伴う流動性の低下は、物理的要因よりも水和反応による化学的影響の方が卓越していると考えられた。
- (5) エトリンサイトの生成による凝集エネルギーの増加によって流動性が低下するため、モ

ルタルの流動性を保持するには、SPの粒子分散効果を練上り時以上にさらに増加させる必要がある。

参考文献

- 1) 服部健一：スランプロスのメカニズムおよびその対策，材料，Vol.29，No.318，pp.34-40，1980.3
- 2) 内川 浩：高強度コンクリートの材料設計，石膏と石灰，No.242，pp.2-15，1993
- 3) 長瀧重義ほか：高性能減水剤を添加したコンクリートのスランプロス，セメント技術年報，35，pp.210-213，1981
- 4) 稲葉 美穂子ほか：高流動コンクリートの流動性保持機構に関する一考察，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.18，No.1，pp.129-134，1996
- 5) 飯塚正則ほか：高性能AE分散剤の作用機構とその応用，GBRC，58，pp.21-28，1990.4
- 6) 太田 晃ほか：架橋ポリマーを配合した高性能AE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
- 7) Ohta A. et al. : Fluidizing Mechanism and Application of Polycarboxylate-Based Superplasticizers , 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, pp.359-378, 1997
- 8) 大内雅博ほか：自己充填コンクリート用高性能減水剤の効果の定量評価法，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.20，No.2，pp.355-360，1998
- 9) 岡村 甫ほか：ハイパフォーマンスコンクリート，技報堂出版，1993.9
- 10) 小澤一雅ほか：モルタル特性とコンクリートの自己充填性，セメント・コンクリート論文集，No.49，pp.832-837，1995
- 11) 高流動(自己充填)コンクリート製造マニュアル，全国生コンクリート工業組合連合会，1998.10
- 12) 小澤一雅ほか：各種高性能減水剤を用いたフレッシュモルタルの変形性に及ぼす環境温度の影響，第49回セメント技術大会講演集，pp.264-269，1995
- 13) 坂井悦郎ほか：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.13-22，1996.9