

論文 硫酸イオンにより分散性能が高まるポリカルボン酸系減水剤

山田一夫*1・岡田和寿*2・小津博*3・矢野眞弓*4

要旨:ポリカルボン酸系減水剤(PC)のセメント粒子分散性能は、一般にペースト液相中の硫酸イオン(SO₄²⁻)濃度が高い場合には低下する。しかし、種々の化学構造のPCの検討を行った結果、SO₄²⁻濃度がある程度高い場合に逆に分散性能が増加する場合があることが分かった。その作用機構をセメントの初期水和、液相組成、PC吸着挙動から解析したところ、PCやSO₄²⁻の添加がペースト固相の比表面積に影響を与えるためであると考えられた。

キーワード:ポリカルボン酸系減水剤, 硫酸イオン, 吸着, 比表面積, 水和物, 分子構造

1. はじめに

ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤(PC)は優れた減水能力と流動性保持能力を有し、高強度-高流動コンクリートなどでは必須である。しかし、PCも他の減水剤と同様、予期しない原因により流動性が変動する相性が問題である¹⁾。

相性問題を克服しコンクリートの流動性を制御するために、PCの作用機構の検討がなされ、以下のようなことが解明されてきた。

- (1)PCの分散性能上、重要なセメントキャラクターはセメントの初期水和活性と可溶性アルカリ量²⁾であり、各々限界添加量(CD)と分散効率(DA)に対応する(図-1)³⁾。
- (2)SO₄²⁻がPCと吸着平衡にありSO₄²⁻濃度が高い場合にPCの吸着が阻害されDAは低下する⁴⁾。
- (3)減水剤はセメントの水和に影響を与える⁵⁾。
- (4)流動性の経時変化はペースト固相の比表面積とSO₄²⁻濃度の変化の組合せに依存する⁶⁾。
- (5)SO₄²⁻の影響は分子構造により制御できる⁷⁾。

これまで、筆者らはメタクリル酸(MAA)ポリマーを主鎖とし、直鎖状メトキシポリエチレングリコール(Me-PEG)をエステル結合によりグラフト化した櫛型高分子⁸⁾からなるPCについて検討してきた。Me-PEGのエステル化反応は

反応温度が高めなため、純粋なMe-PEG-MAAエステルのみならず、MAA-PEG-MAAなどの2量体の生成が懸念され、PCが単純な櫛型構造とならず、側鎖末端のメトキシ基からも主鎖が延びるような複雑な構造となる可能性がある。この場合は、立体障害効果の点では不利となる上に、作用機構を考える上であいまいさを残す。

そこで筆者らは、ME-PEGをMAAとウレタン結合させ、より純粋な櫛型構造を持つと推定されるPC(UMPと略)を試製し、従来の検討⁹⁾を進展させることを目指している。その詳細は別報で述べる予定であるが、検討中に通常のPCとは異なり、CDが大きく、かつSO₄²⁻により流動性が増加するものを見出したので、本報ではその挙動と作用機構を報告する。

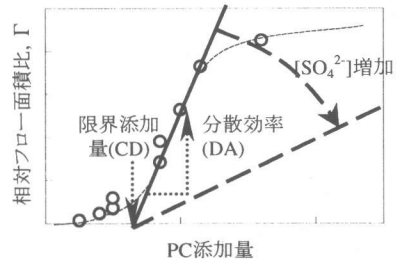


図-1 限界添加量(CD)と分散効率(DA)

*1 太平洋セメント(株)中央研究所セメント化学グループ主席研究員 工博 (正会員)
 *2 竹本油脂(株)第三事業部 工修 (正会員)
 *3 太平洋セメント(株)中央研究所セメント化学グループ研究員 工修 (正会員)
 *4 太平洋セメント(株)中央研究所セメント化学グループ

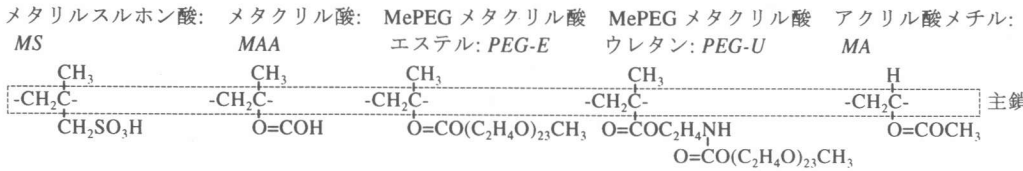


図-1 PCの構成要素の化学構造

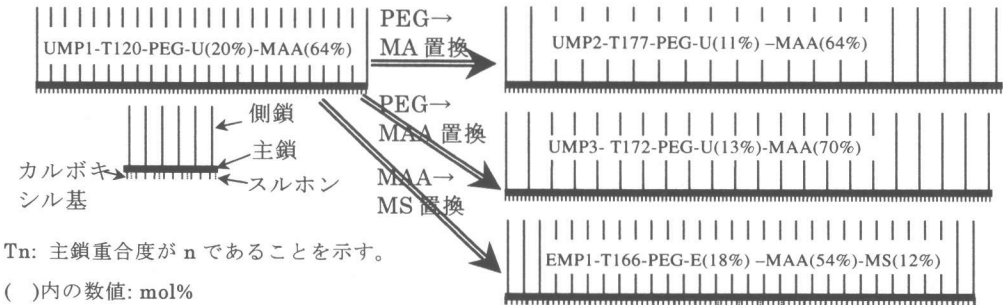


図-2 試作 PC の化学構造の概念図

2. 実験

2.1 材料

本実験では側鎖を導入するためのマクロモノマーとして Me-PEG-MAA エステル(PEG-E)ではなく、ウレタン結合により Me-PEG を MAA に連結したマクロモノマーを用い 3 種類の UMP を試作した(表-1, 図-1, 図-2)。PEG-E を側鎖とした PC(EMP1)も用いた。

セメントは普通ポルトランドセメント(NPC, 表-2)を用いた。また、方解石 98.0%, BET 比表面積 0.90m²/g の石灰石微粉末(LS)を用いた。SO₄²⁻の影響は Na₂SO₄ (試薬特級)によった。

2.2 練混ぜおよび評価

流動性は水セメント比 30%のセメントペーストを用い、室温 20°C80%RH にて評価した。ペーストの練混ぜはホバートミキサを用い、1分

間低速後、3分間高速とした。練混ぜたペーストは、JASS 15 M103-3.5 に従い練混ぜ直後の引抜きフロー(F)を測定し、相対フロー面積比(Γ)を計算した。

PCの添加は、練混ぜ水に添加する前添加と、練混ぜたペーストに材齢 15分時点で添加し、さらに1分間高速で練混ぜる後添加の2通りを行った。Na₂SO₄の添加は、前添加では練混ぜ水に添加した。後添加では、PCの後添加後に添加し1分間高速で練混ぜた。添加量はセメント 1kg に対し 30mmol (0.426 mass%, 既往の研究を参考に明瞭に差が現れる添加量⁴⁾)を標準とした。

練混ぜたペーストは遠心分離器(半径 10cm, 回転数 13krpm, 2分間)により、固相と液相に分離した。固相は水和停止を行い 20°C11%RH で保管し、窒素ガス吸着 1点式 BET 法により比表面積を、X線回折(XRD)により相組成を測定した。

0.8~4.3m²/g の比表面積の NPC と LS の 6 種類について予備乾燥温度を 60°C と 80°C の 2 条件で 1 回ずつ測定したところ、その差は 0.02m²/g 以下であったので、小数点 2 桁目に誤差を含む。液相は、全有機炭素分析計により練混ぜ前後の液相中の炭素量を測定し PC 吸着量を推定し、イオンクロマトグラフにより SO₄²⁻濃度を測定した。

表-1 試作 PC のキャラクター

	分子量	側鎖長	主鎖	MAA	PEG	MA	MS	MAA比	固形分
	質量平均	EO数	重合度	mol%			mmol/g	mass%	
UMP1	37,000	23	120	63	19	16	0	2.1	23.5
UMP2	38,000	23	177	63	11	24	0	3.0	22.5
UMP3	39,000	23	172	70	13	17	0	3.1	22.1
EMP1	49,000	23	166	54	18	16	12	1.8	25.0

表-2 セメントキャラクター

	mass%									ブレン値 cm ² /g
	ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	
NPC1	2.5	20.6	4.8	2.9	64.1	1.4	2.0	0.4	0.4	3290
NPC2	0.4	20.9	4.4	2.7	64.6	2.2	2.1	0.1	0.4	3350

3. 結果と考察

3.1 PCの種類と流動性およびSO₄²⁻の影響

PC添加量とNPC1ペーストの Γ の関係を図-4に示す。これまでの解析では、PCは初期水和物への吸収が少なくCDが小さいと考えられていた³⁾。本実験(図-4左)でもUMP1とEMP1は0.1~0.2 mass%の範囲である。しかし、UMP2やUMP3のようにPCであっても構造によっては、NSと同様(類似の条件で0.8 mass%)にCDが大きくなる場合があることが分かった(図-4左)。NSは後添加するとCDが減少する(類似の条件で0.3 mass%)。UMP2とUMP3の場合についても後添加することでCDは0.1~0.2 mass%に減少した(図-4右)。UMP1とEMP1では、CDはほぼ同等で、DAが倍増した。

図-4にはSO₄²⁻の影響も示す。SO₄²⁻の添加による $\Gamma=10$ からの Γ の減少量を $\Delta\Gamma$ とし、図中に矢印で示す。これまでのEMP系PCを用いた検討³⁾によるとSO₄²⁻はPCのDAを低下させるのみで、CDには大きな影響を与えない。SO₄²⁻の前添加の場合では、UMP1では従来の結果と同様であった。ただし、EMP1よりもMAA含有率が高いため⁷⁾かSO₄²⁻の効果はより小さかった(EMP1では $\Delta\Gamma=-6.6$ 、UMP1では $\Delta\Gamma=-0.8$)。しかし、UMP2についてはSO₄²⁻によりNSと類似のCDの減少が認められ、SO₄²⁻により流動性が増加する($\Delta\Gamma=+6.0$)という、PCではこれまで知られていなかった現象が見つかった。

後添加については、EMP1はSO₄²⁻の影響によりDAが大きく($\Delta\Gamma=-7.5$)減少した。UMP1のDAもやや減少($\Delta\Gamma=-2.1$)した。UMP2のDAはやや増加($\Delta\Gamma=+0.6$)した。UMP2-0.4mass%でNa₂SO₄の添加量を2倍とすると、 Γ は低下した。

セメントとPCの流動性に関する相性と言う観点では、後添加の方がPC種類間の差が小さく好ましい。前添加では、PCの種類によってはある添加量まで分散性能が現れず、ある一定の添加量を超えると急に分散効果が現れると言う扱いにくい挙動を示す。また、後添加の方が同一の Γ を得るための添加量が少なくなった。

3.2 PC前添加時にCDが増大した機構

PCを前添加した場合にCDが増大した理由について考察する。NSを前添加した場合にCDが大きな値を示す理由は、NSの初期水和物への吸収^{10,11)}、NSによる初期水和物の細粒化¹²⁾、もしくは初期水和物量の増加による比表面積の増加が考えられる。

まず、ペースト固相の比表面積(表-3)とCDの関係を検討した(図-5)。両者の間には正の相関があり、CDが大きいUMP2とUMP3では比表面積も大きかった。これは、キャラクターが異なるセメントの解析結果(初期水和活性が高く、ペースト固相の比表面積が大きい場合にCDが増大³⁾)と一致している。したがってUMP2とUMP3の添加によるペースト固相の比表面積増加がCD増加の一因と推定される。

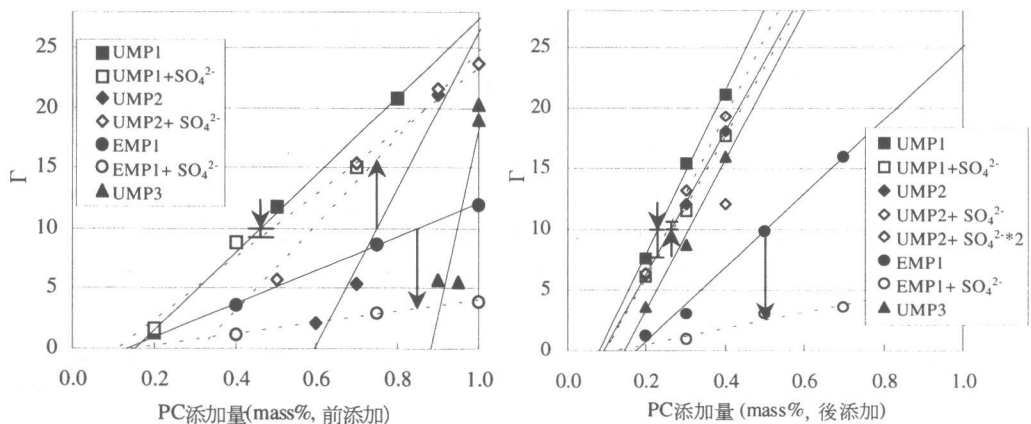


図-4 PC添加量とペーストの流動性の関係とSO₄²⁻の影響

表-3 UMP の吸着挙動 (前添加 : PC=1.00 mass%, 後添加 : PC=0.40 mass%)

添加方法	吸着率(%)		吸着量(mg/g)		BET(m ² /g)		Ad/BET(mg/m ²)	
	前	後	前	後	前	後	前	後
ブランク	-	-	-	-	1.23	1.23	-	-
EMP1	29.5	43.2	0.74	0.43	1.22	1.20	0.60	0.36
UMP1	52.3	73.5	1.23	0.69	1.21	1.26	1.02	0.55
UMP2	75.2	87.4	1.69	0.79	1.42	1.28	1.19	0.61
UMP3	80.8	89.3	1.79	0.79	1.53	1.34	1.17	0.59

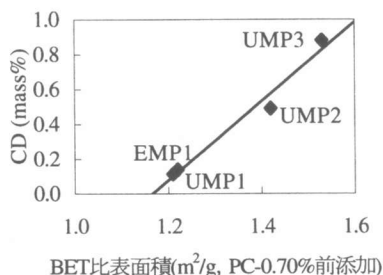


図-5 ペースト固相の比表面積と限界添加量 (CD)

ペースト固相の XRD 分析結果を図-6 に示す。エトリンサイト(AFt)の回折強度は、PC 無添加に比較し PC を前添加することで増加したが、EMP1 および UMP1 に比較し、CD が大きかった UMP2 と UMP3 で特に AFt の回折強度が強くなかった。二水石こう(Gy)の回折強度は、PC 無添加と EMP1 はほぼ同等であったが、UMP ではより弱くなった。ペースト固相の比表面積への影響を考えると、粒径が大きな Gy よりも AFt の影響が大きいと考えられる。しかし、ペースト固相の比表面積と AFt の回折強度には相関が無く、AFt の生成量以外の要因がペースト固相の比表面積に影響したものと考えられる。AFt の粒径、XRD で検出できない非晶質相の影響がある可能性もありえる。

PC の構造要素中、セメントの初期水和に影響を与える可能性があるイオン性官能基は Ca と親和性を示すカルボキシル基(COOH)と推定される。UMP2 と UMP3 は PC 固形分質量あたりの COOH 数が比較的多い(表-1)。PC 中に COOH が多いと、セメントの水和がより進行し比表面積が大きくなった可能性を考えることができる。

セメントに対する COOH 数が多い場合にペースト固相の比表面積が増大するのであれば、

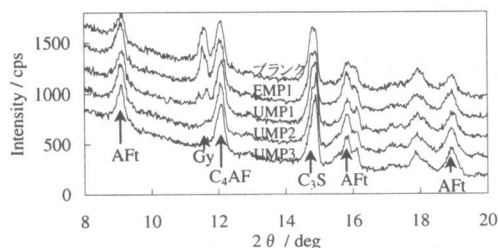


図-6 PC 添加(後添加)ペースト固相の XRD パターン

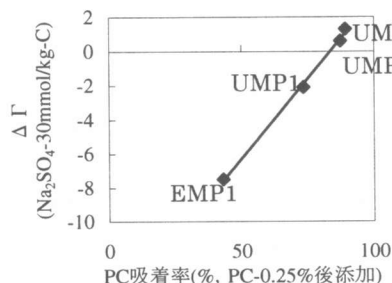


図-7 PC 吸着率と SO₄²⁻ による流動性の減少量

低い水セメント比など PC 添加量が多い場合には、この影響がより顕著となるかもしれない。PC でも低い水セメント比では、NS 同様、後添加により分散性能が高まる可能性がある。

3.3 SO₄²⁻ の影響の機構 (後添加時)

図-7 に後添加(PC=0.25mass%)の場合について、PC の吸着率と SO₄²⁻ の添加による Γ の低下 (ΔΓ) の関係を示す。両者は直線関係にあり、流動性の低下が PC の吸着率に関与していることが分かる。PC は SO₄²⁻ と競争吸着すると考えられており、吸着力が強い場合に SO₄²⁻ の影響が小さいことは説明できる。しかし、UMP2 では SO₄²⁻ の添加により吸着率が増加した点については説明できない。

この原因について考察するため、PC や SO₄²⁻ の添加により比表面積が変化しないと考えられる LS を用いて、PC 添加 LS ペーストの流動性に及ぼす SO₄²⁻ の影響を調べた。0.14mass% の添では、UMP1 と UMP2 で、各々 Γ は 6.7 と 7.5、吸着率は 92.3% と 93.7% であった。SO₄²⁻ を添加すると、各々、Γ は -1.2 と -1.0 の変化を示し、吸着率は 76.1% と 86.4% に低下した。固相が一定であれば、SO₄²⁻ により吸着量が減少し、UMP の分散性能は低下する。

表-4 UMP の吸着挙動に及ぼす SO_4^{2-} の影響 (前添加 : NPC2, PC=0.70mass%, 後添加 : NPC1(*のみ NPC2), PC=0.25mass%, $\text{SO}_4^{2-}=30\text{mm/kg-C}$)

添加方法	吸着率(%)		吸着量(mg/g)		BET(m ² /g)		Ad/BET(mg/m ²)		Γ	
	前	後	前	後	前	後	前	後	前	後
ブランク	-	-	-	-	1.13	1.34	-	-	-	-
ブランク*	-	-	-	-	-	1.32	-	-	-	-
UMP1	76.6	83.9	1.26	0.49	1.93	1.40	0.65	0.35	7.6	11.3
UMP1*	-	84.2	-	0.49	-	1.24	-	0.40	-	-
UMP1+ SO_4	56.4	71.4	0.92	0.42	1.23	1.22	0.75	0.34	9.9	9.0
UMP2	85.2	89.2	1.34	0.50	2.17	1.37	0.62	0.37	3.8	9.2
UMP2+ SO_4	77.3	85.0	1.22	0.49	1.71	1.27	0.71	0.38	0.3	9.9

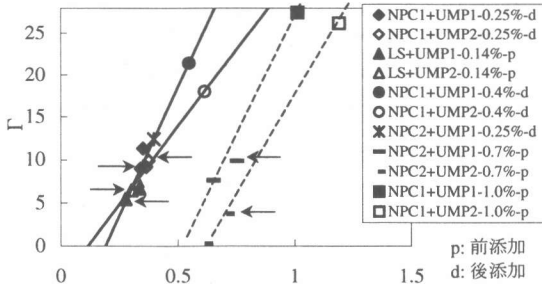


図-8 表面積あたりのPC吸着量とΓ(← : SO_4^{2-} 添加)

そこでペースト固相の比表面積の影響を調べるため、PCの添加方法と SO_4^{2-} によるPC吸着挙動とペースト固相の比表面積に対する影響を調べた(表-4)。その結果、 SO_4^{2-} の後添加により比表面積が低下していた。ペースト固相の比表面積変化がUMPの分散性能へ与える影響を定量化するため、ペースト固相の表面積あたりの吸着量(Ad/BET)^{13,14)}を計算した(表-4)。ブランクと比較し、UMPを添加することで比表面積はわずかに増加したが、さらに SO_4^{2-} を添加することで、逆にBET比表面積は低下した。その結果、UMP1ではAd/BETは SO_4^{2-} の添加により減少したが、UMP2ではAd/BETは逆に増加した。

図-8にUMP1とUMP2に関して、 SO_4^{2-} を添加した場合も含めてAd/BETとΓの関係を示す。PCの種類毎に正の相関が認められNPCペーストの流動性はAd/BETで決まる。UMP2で認められた SO_4^{2-} による流動性の増加は SO_4^{2-} がペースト固相の比表面積を減少させる効果とUMP2を水和物から脱離させる効果のバランスにより、前者がより強く現れたものと考えられる。

3.4 SO_4^{2-} の影響の機構(前添加)

PC前添加の場合では、 SO_4^{2-} 添加によりペースト固相の比表面積が減少した(表-4)こともCD低下の要因と考えられる。一方、図-8に示すAd/BETとΓの関係において、PC前添加の場合は後添加の場合よりも同一のAd/BETでもより低いΓとなった。その程度はUMP1よりもUMP2の方が著しく、PCの一定質量中のCOOH数が多い方が顕著である可能性がある。

この原因としては、NSから類推¹¹⁾すればPCであっても初期水和物への吸収が起きているのかもしれない。ただし、図-8(破線)では SO_4^{2-} 添加によっても直線関係は保たれていることから、 SO_4^{2-} が吸収に影響していないようである。

もう一つの可能性は吸着時のPCの立体的広がりの変化である。練混ぜ直後は液相のイオン強度はより高く、水和の第一ピークの収束とともにより低くなる。PCの主鎖がCOOH間の静電反発力で広がるとすると、高イオン強度下ではPCの主鎖はより縮まった状態で吸着し、低イオン強度下ではより広がった状態で吸着する。吸着後は液相のイオン強度が低下しても立体的広がりが容易には変化しないと考えると、PCが固相に吸着する時の立体的大きさが大きい方が一分子で覆うことができる面積が広く、より効率的であるとも考えられる。

3.4 セメント分散剤に適切なPCの化学構造

PCの本質的な構成要素は、PEG側鎖とCOOHである。COOHはセメント粒子に対する吸着官能基として作用し、分子中における比率が高いほど SO_4^{2-} の影響を受けにくくなる。しかし、本検討によると、PCの単位質量中においてCOOH数が、一定量以上の含有率となると、セメントの初期水和を促進する影響が強く現れ、CDの増大に結びつく結果となった。その理由は不明だが、セメント用分散剤としてのPCには、減水剤中に含まれるCOOHの割合に最適値があることを示唆していると考えられる。

本検討は練混ぜ直後の検討であったが、練混ぜ直後の水和状態がその後のセメントの水和の進行(ペースト固相の比表面積と SO_4^{2-} 濃度)に影響するため、経時的検討がさらに必要である。

4. 結論

PEG鎖がウレタン結合を介して主鎖に結合した構造を持つPCを用いた検討から、PCの分散性能に及ぼす SO_4^{2-} の影響について検討した。

(1)PCであっても、減水剤中に多量のCOOHが含有される場合は、ペースト固相の表面積が増加し、CDが増大する。

(2)減水剤中に多量のCOOHを含有するUMPでは、 SO_4^{2-} により分散性能が高まる場合がある。

(3) SO_4^{2-} の影響は、UMPの吸着平衡を脱離側に移動させる点では従来のPCと同様であるが、 SO_4^{2-} がペースト固相の比表面積に及ぼす影響と吸着に及ぼす影響のバランスの結果、UMP中のCOOH量によっては、 SO_4^{2-} の増加がUMPの分散性能の増大に結びつく場合もある。

(4)PC中のCOOH量には最適範囲があり、多すぎる場合にはペースト固相の表面積が増加することでCDが増大し、少なすぎる場合には液相中の SO_4^{2-} に吸着を阻害されDAが低下する。

参考文献

- 1) Hanehara, S. and Yamada, K.: Interaction between cement and chemical admixture from the points of cement hydration, admixture adsorption and paste rheology, *Cement and Concrete Research*, Vol.29, No.8, pp.1159-1165, 1999
- 2) 山口修ほか: 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) 山田一夫ほか: 高性能AE減水剤の作用機構における二つの作用パラメータ-限界添加量と分散効力-, *コンクリート工学論文集*, Vol.10, No.3, pp.61-68, 1999
- 4) 山田一夫ほか: 混和剤の吸着挙動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, *コンクリート工学年次論文報告集*, Vol.20, No.2, pp.73-78, 1998
- 5) Sakai, E, Kang, J. K. and Daimon, M.: Acton mechanisms of comb-type superplasticizer containing grafted polyethylene oxide chains, Malhotra, V. M. (ed.), 6th CANMET/ACI Intern. Conf. on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, SP195, ACI, pp.75-89, 2000
- 6) 柳澤太一ほか: 練混ぜ温度が高流動コンクリートの流動性に及ぼす影響の作用機構, *コンクリート工学年次論文報告集*, Vol.21, No.2, pp.547-552, 1999
- 7) 山田一夫ほか: 硫酸イオン濃度の影響を受けにくいポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の分子構造, *セメント・コンクリート論文集*, No.54, 2000
- 8) 木之下光男ほか: 超高強度コンクリート用高性能減水剤としてのメタクリル系水溶性高分子, *高分子論文集*, Vol.52, No.6, pp.357-363, 1995
- 9) Yamada, K., et al.: Effects of chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer, *Cement and Concrete Research*, Vol.30, No.2, pp.197-207, 2000
- 10) F. Massazza and U. Costa: Effects of superplasticizers on the C_3A hydratio, *Proceedings of 7th Inter. Congress of Cement Chem., Paris, IV*, pp.529-534, 1980
- 11) 中島裕ほか: セメント中のセッコウの形態が高性能減水剤添加時の初期水和に及ぼす影響, *セメント・コンクリート論文集*, No.51, pp.288-293, 1997
- 12) 山田一夫ほか: ナフタレン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セメントの鮮度(風化度)の影響, *セメント・コンクリート論文集*, No.52, pp.130-137, 1998
- 13) 根岸久美ほか: ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤添加時のペーストの流動性に対するセッコウと水溶性アルカリの影響, *セメント・コンクリート論文集*, No.52, pp.152-157, 1998
- 14) 太田晃, 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