論文　高性能変性リグニン分散剤の開発とその利用

中村　拓馬[*1]・髙橋　花苗[*2]・藤野　謙一[*3]

要旨：バイオマス由来であるリグニンスルホン酸の高性能化を目的とし，ポリエチレングリコール（PEG）を付加反応させた PEG 変性リグニンを新たに開発した。PEG 変性リグニンは，リグニンスルホン酸単体では対応できないコンクリート強度領域（水セメント比 45%）でも，ポリカルボン酸と同様の分散性を有していることがわかった。またこの PEG 変性リグニンは粉末固形化が容易であり，粉末分散剤として利用した場合でもコンクリートの流動化作用を十分に発現することがわかった。

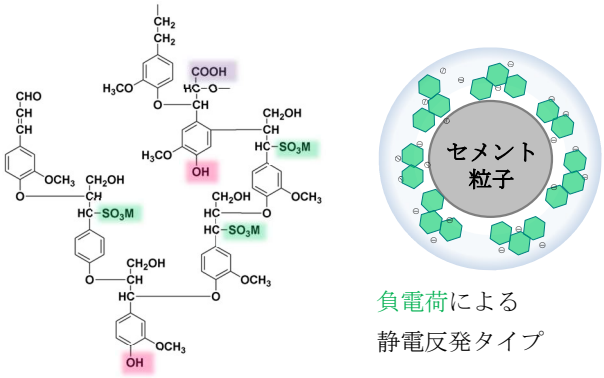
キーワード：化学混和剤，バイオマス，リグニン，粉末分散剤，プレミクスコンクリート

1. はじめに

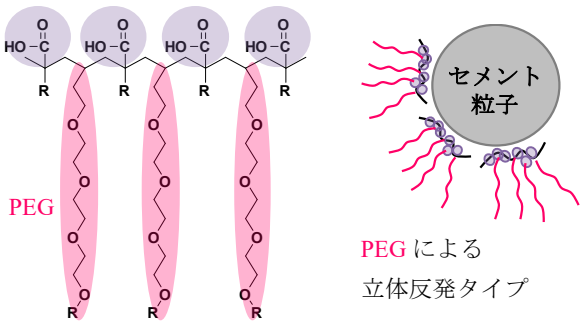
近年，世界的な地球環境問題への関心の高まりから，各産業に対して持続可能な開発目標（SDGs）が要求され，土木建築分野においても更なる環境負荷低減に向けた取り組みが進められている [1]。実際に，持続可能な資源である木材を利用した高層建築の施工 [2] や，セメント製造における産業廃棄物の利活用強化 [3]，フライアッシュや高炉スラグ，シラス等の混和材配合比率増加 [4] などが目下推進されている。しかしこれまで，環境負荷低減に向けた化学混和剤やセメント分散剤の開発はあまり盛んでは無かった。

ここでセメント分散剤の歴史について概略を振り返ると，1940 年頃にパルプ製造時の副生成物であるリグニンスルホン酸が空気連行剤および分散剤として利用できることが見いだされ，その後 1960 年頃に石油化学ベースのナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物やメラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物が開発された。これらは，**図－1** に示すように静電的な反発に基づくセメント分散機構であった。1985 年頃に生み出されたポリカルボン酸は，**図－2** に示すように化学構造中のポリエチレングリコール（以後，PEG）部分が立体反発基として働くため，分散体であるセメントが多い配合においても大きな減水性を発現し，高性能 AE 減水剤の主成分として多用されている [5]。一方でこの減水剤は石油化学由来であり，環境負荷が低い製品とは言えない。そのため近年，循環資源である木材由来のリグニンを高性能なセメント分散剤へ活用する研究が進められている。Lou らは，亜硫酸ナトリウムとホルムアルデヒド，アセトンを用いたリグニンへのスルホン基導入を行い，スルホン基の導入量と分子量を制御することで，ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物よりもセメント分散性が向上することを報告している [6]。また Murray らは，ポリアクリル酸やポリアクリルアミドをグラフト付加したリグニンにより，セメント成分の 1 つである酸化マグネシウムスラリー粘度が低下することを報告している [7]。

そこで我々は，これまで蓄積してきたリグニンに関する知見を活用し，ポリカルボン酸の側鎖である PEG を導入したリグニン（以後，PEG 変性リグニン）を作製し，各分散剤と比較することで，セメント分散剤としての特性および機能を評価した。またこの PEG 変性リグニンが粉末分散剤として利用可能か検討した。



図－1　リグニンスルホン酸の化学構造と分散機構



図－2　ポリカルボン酸の化学構造と分散機構

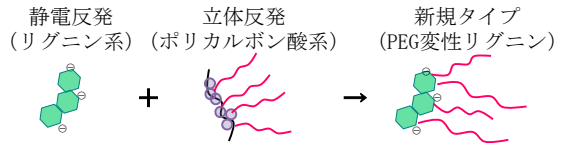
2. 新規分散剤 PEG 変性リグニンについて

2.1 PEG 変性リグニンの性質と化学構造

新規分散剤 PEG 変性リグニン(以後 SL)は，静電反発

*1 日本製紙（株）　研究開発本部　化成品研究所　工学修士　(正会員)
*2 日本製紙（株）　研究開発本部　化成品研究所　主任研究員　理工学修士
*3 日本製紙（株）　研究開発本部　化成品研究所　所長　農学修士

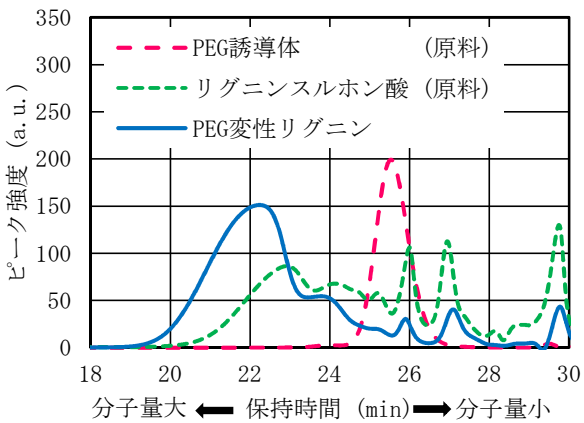
によってセメントを分散させるリグニンスルホン酸（**図－1** 参照）に対して，ポリカルボン酸（**図－2** 参照）のような立体反発基 PEG を導入したポリマーである。**図－3** にそのコンセプトを示すが，ポリカルボン酸はセメントへの吸着基としてカルボキシル基を有するのに対し，PEG 変性リグニンはリグニンスルホン酸由来の疎水的な化学骨格とスルホン基によりセメントに吸着し，担持された立体反発基 PEG でセメントを分散させると期待される。



図－3　PEG 変性リグニンのコンセプト

2.2 PEG 変性リグニンの作製

ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を用いた分子量分布測定により PEG 変性リグニンの反応を確認した。PEG 変性リグニン中の，吸着基部分であるリグニンスルホン酸と，立体反発基部分である PEG 誘導体の混合反応比率は，リグニン部分の混合反応比率を 40%に固定し，以後の試験を実施した。まずその分子量測定結果を**図－4** に示すが，作製した PEG 変性リグニンのピークには，原料として用いた PEG 誘導体のピークが存在せず，リグニンスルホン酸のピークよりも高分子量側にシフトしていることから，確かに PEG がリグニンスルホン酸に導入されていることがわかった。更に，PEG 誘導体のピーク減少率から，95%以上の反応率で PEG が導入されていた。また，立体反発基 PEG の分子鎖長がセメント分散性に及ぼす影響を評価するため，混合反応比率は固定し，反応させる PEG 誘導体の分子鎖長が異なる 2 種類の PEG 変性リグニンを作製した。



図－4　PEG 変性リグニンの分子量分布

2.3 PEG 変性リグニンの物性

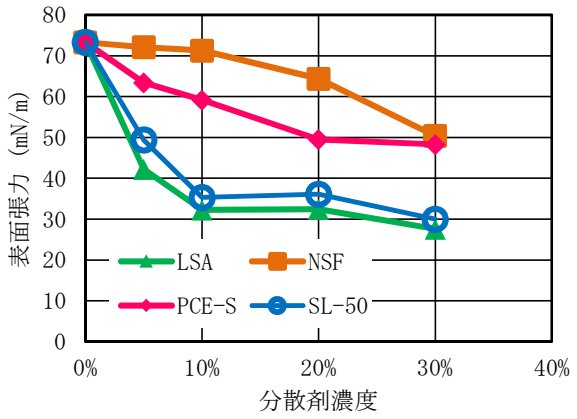
表－1 に試験で使用したセメント分散剤の特徴と分子量を記載した。分子量はポリエチレングリコールを標準とし GPC 法で測定した重量平均分子量(Mw)である。

表－1　使用した分散剤の特徴と分子量

サンプル	特徴	分子量
SL-50	PEG 変性リグニン開発品 長鎖 PEG タイプ（※1）	31,900
SL-25	PEG 変性リグニン開発品 短鎖 PEG タイプ（※2）	24,000
LSA	リグニンスルホン酸塩	11,700
NSF	ナフタレンスルホン酸 ホルムアルデヒド縮合物	11,200
PCE-S	ポリカルボン酸・初期タイプ	15,500
PCE-R	ポリカルボン酸・保持タイプ	10,900

（※1：PEG 部分のエチレンオキサイド数＝50mol）
（※2：PEG 部分のエチレンオキサイド数＝25mol）

また各分散剤をイオン交換水で希釈した際の，分散剤の濃度と表面張力の関係を**図－5** に示す。表面張力の測定には Wilhelmy 法（プレート法）を用い，環境温度 20℃で実施した。PEG 変性リグニンである SL-50 は，LSA と同様に表面張力の低下が大きく，SL-50 は疎水性部分を有する両親媒性ポリマーであることが予想できる。



図－5　分散剤の濃度と表面張力の関係

3. 実験方法

3.1 モルタル試験

(1) 使用材料と配合

モルタル試験の使用材料と配合をそれぞれ**表－2** と**表－3** に示す。分散剤，AE 剤，消泡剤は水の一部とした。モルタル試験は，環境温度 20℃，相対湿度 50±20%で，同一項目の試験はすべて同日中に実施した。

表－2　使用材料

材料	記号	種類および物理的性質
水	W	上水道水（山口県岩国市）
セメント	C	普通ポルトランドセメント (密度:3.16 g/cm^3)
細骨材	S	掛川産陸砂 (密度:2.58 g/cm^3)
分散剤	Ad	表－1 参照
空気連行剤	AE	樹脂酸塩系界面活性剤
消泡剤	DF	ノニオン系界面活性剤

表－3　モルタル配合

W/C (%)	配合量 (g)			
	W	C	S	合計
52.5	326	621	1659	2606
50.0	317	633	1724	2674
45.0	308	684	1704	2696

(2) モルタルの混錬条件と分散性評価

モルタルの混錬は，JIS R 5201「セメントの物理的試験方法」に規定されるモルタルミキサーを使用し，以下の方法で調製したモルタルのモルタルフローを JIS R 5201 に基づいて測定した。

・溶液分散剤使用時のモルタル混錬方法

セメントと砂を低速で 10 秒混合したものに，水，分散剤，AE 剤，消泡剤を混合した水溶液を加えて，低速 30 秒，高速 90 秒混錬してモルタルを調製した。

・粉末分散剤添加のプレミクスモルタル混錬方法

セメントと砂，粉末分散剤を低速で 30 秒混合した後，水と消泡剤を混合した水溶液を加えて，低速 30 秒，高速 90 秒混錬してモルタルを調製した。

(3) 空気量

モルタル試験での空気量は，JIS A 1116「フレッシュコンクリートの単位容積質量試験方法及び空気量の質量による試験方法」を参照し，モルタルの単位容積質量から算出した。

(4) 凝結試験

モルタルの凝結時間は，簡易断熱試験による最高温度到達時間を用いて評価した。試験は，3.1 (1)~(2)記載の方法で作製したモルタルを 100mL ポリ容器に投入した後，発泡スチロール製の断熱容器に格納し，そのモルタルの温度変化を計測した。その測定時の最高温度到達時間を凝結時間とした。

3.2 粉末分散剤の物性評価

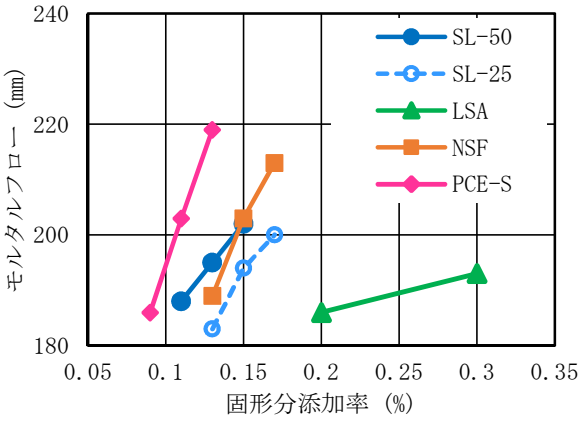
粉末分散剤の融点は，105℃で 24 時間乾燥させた分散剤を約 10mg 採取し，基準物質であるアルミナとの熱容量差を示差走査熱量測定計(DSC)にて毎分 10℃の昇温速度で測定した。また粉末分散剤の吸湿率は，約 5.0g の粉末分散剤を温度 20℃，湿度 50%の環境下で，1 日静置した後の重量増加率によって算出した。同様にして，粉末分散剤の溶解性は，水 100g に粉末分散剤 2.0g が完全溶解するまでの時間を目視で確認することで測定した。

4. 結果と考察

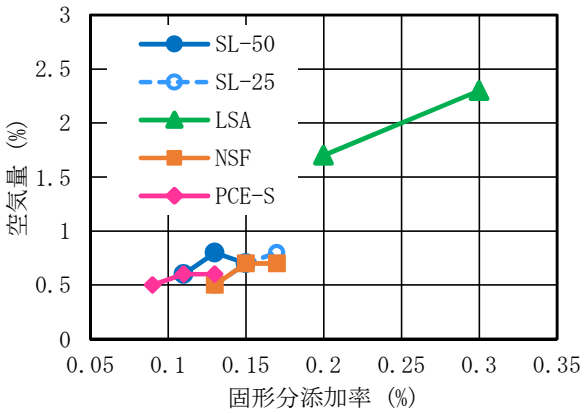
4.1 モルタル試験（W/C=52.5%）

分散剤の性能は，モルタルの流動性を測定することで評価した。まずリグニンスルホン酸が一般に分散剤として用いられる W/C=52.5%で行った試験結果を**図－6**，**図－7** に示す。この試験では，分散剤とともに，AE 剤をセメントに対して 0.002%，消泡剤を同 0.0005%添加し，分散剤の固形分添加率に応じたモルタルフローと空気量を評価した。その結果，PEG 変性リグニンである SL-50 や SL-25 は，PCE よりモルタルの流動性が劣るものの，LSA よりも優れることがわかった。また本条件では，NSF と概ね同等の流動性を有していた。長い PEG 鎖を有する SL-50 は，短鎖 PEG 品の SL-25 よりも流動性が高かった。これは吸着基として作用するリグニンスルホン酸自体が嵩高く，ある程度の PEG 鎖長を担持しないと立体反発基として機能しないためだと推測される。従って，次章以後では，PEG の立体反発性を十分に有すると考えられる SL-50 を PEG 変性リグニンの代表サンプルとし評価した。

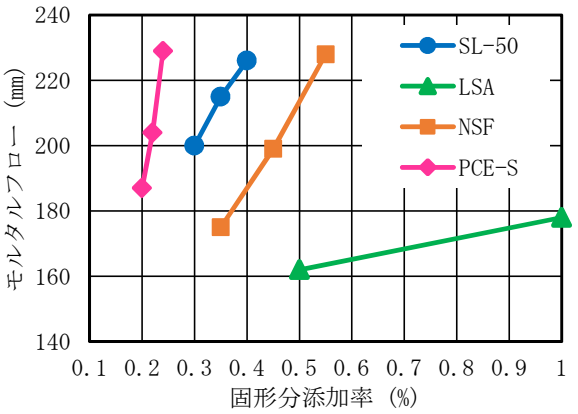
空気量の測定結果を**図－7** に示すが，LSA の空気連行性が高いのに対し，SL-50 や SL-25 は空気連行性をほとんど持たなかった。所定の流動性を発揮するための固形分添加率が異なり，一概に結論付けることはできないが，疎水性骨格を持つリグニンスルホン酸に対し親水性の PEG を導入することで，分散剤の親水親油バランスが改変され，空気連行性が変化したと理解できる。詳しいメカニズムの解明には，各分散剤の液性やセメントへの吸着量測定等が有効と思われる。



図－6　モルタルフロー（W/C=52.5%）



図－7　空気量（W/C=52.5%）



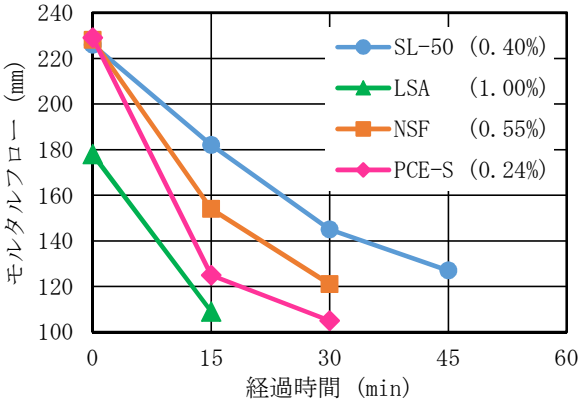
図－8　モルタルフロー　（W/C=45.0%）

4.2 モルタル試験（W/C=45.0%）

続いて W/C=45.0%で試験を実施した。この評価領域ではセメント量が増加しているため，立体反発基 PEG を有しない分散剤はモルタルの流動性が発現しづらい。モルタル試験でのモルタルフロー，その経時変化，凝結試験の結果をそれぞれ**図－8**，**図－9**，**表－4** に示す。この試験においては，AE 剤を使用せず，モルタル中の空気量が 0～1.0%になるように消泡剤の量を調節してモルタル評価を行った。その結果，LSA はほとんど流動性を発現しないのに対し，SL-50 は W/C=45.0%の試験においても PCE-S に匹敵する流動性を発現することがわかった。また予想外にも，SL-50 は時間経過後も流動性を保持し続けることがわかった。SL-50 の固形分添加率が PCE-S よりも多かったことも要因の 1 つと考えられるが，カルボキシル基を持たない SL-50 は PCE よりもセメントへの吸着性が弱いため，緩やかに流動性能を発現した可能性が示唆される。

凝結試験結果を**表－4** に示すが，興味深いことに SL-50 は，ポリカルボン酸やリグニンスルホン酸よりも凝結特性に優れ，二次製品用の分散剤として用いられるナフタレンスルホン酸並みの硬化性を持っていることがわかった。この理由としては，PEG 変性リグニンがセメント中のカルシウムをキレート捕捉し得るカルボキシル基をほとんど有していないことが考えられるが，詳細な機構については今後調査する必要がある。

紙面の関係上，本稿では割愛したが，W/C=45.0%で実施したコンクリート試験においても，PEG 変性リグニンである SL-50 は凝結遅延性が小さいことが確認できた。また 20℃で 24 時間気中養生した硬化コンクリートの供試体圧縮強度(JIS A 1108 に準拠)もポリカルボン酸系と同等以上の強度を発現し，脱型後の供試体の表面に特段の痘痕は見られなかった。



図－9　モルタルフローの経時変化（W/C=45.0%）
（括弧内は分散剤の添加率）

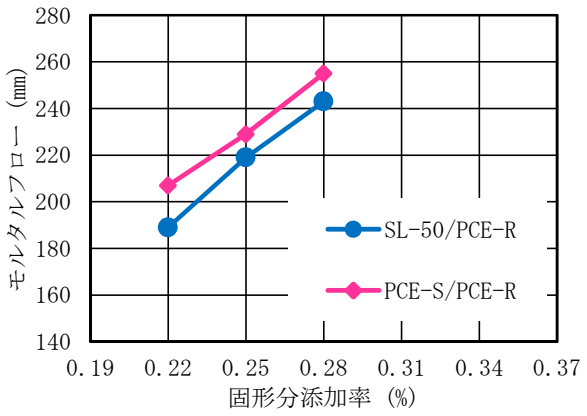
表－4　モルタル断熱温度変化による凝結試験

サンプル	添加率	フロー値	凝結時間
SL-50	0.30%	200mm	10:29
LSA	0.70%	162mm	20hr 以上
NSF	0.45%	199mm	10:15
PCE-S	0.22%	204mm	13:17

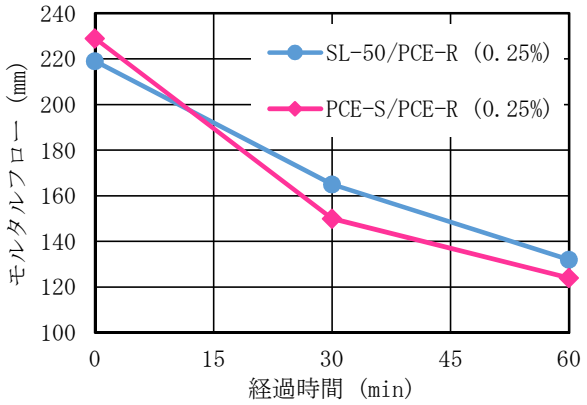
4.3 他の分散剤との相性（W/C=45%）

レディーミクストコンクリート等に分散剤を添加する際には，単一の分散剤のみではなく，他の分散剤や遅延剤，状態改善剤などと混合した化学混和剤として使用する。そこで開発した分散剤と，流動性を保持するタイプのポリカルボン酸 PCE-R を 60%と 40%の比率で併用した場合のモルタル流動性を評価した。結果を**図－10**，**図－11** に示す。PCE-R と併用することによって，SL-50 はPCE-S とほとんど同等のモルタルフローとその経時変化特性を示すことがわかった。SL-50 と PCE-S のモルタルフロー差は，分散剤単独使用時よりも，流動保持タイプのポリカルボン酸 PCE-R との併用時のほうが大きく

縮まったことから，SL-50 は PCE-S よりもセメント粒子への吸着が緩慢で，SL-50 併用時に PCE-R が相対的に早くセメントに吸着し，流動性を発現するタイミングがより早くなった可能性が示唆される。



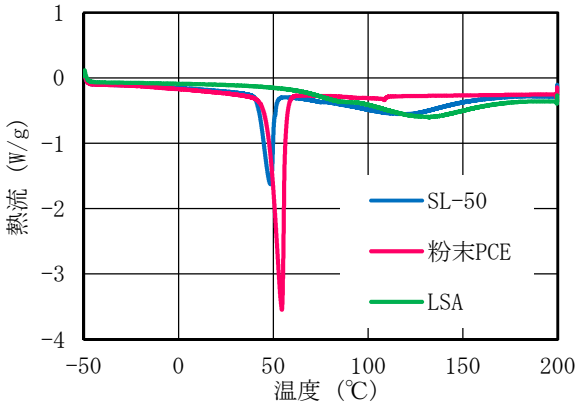
図－10　他基剤併用でのモルタルフロー
（評価分散剤/PCE-R=60/40）



図－11　他基剤併用でのモルタルフローの経時変化
（評価分散剤/PCE-R=60/40，括弧内は分散剤の添加率）

4.4 粉末分散剤への適用可能性

ポリカルボン酸系の分散剤は，ポリマー融点が約 30℃～50℃と低く，噴霧乾燥などの粉末化装置で直接乾燥させることが困難である。また別の乾燥手法を用い粉末化した場合でも，親水性である PEG やカルボン酸の影響により潮解やブロッキングを起こすため，使用の際に問題が生じ得る。一方で今回開発した SL-50 は，リグニンに由来する剛直な化学構造（芳香族環）を有するため，親水性の PEG を有しているにもかかわらず，噴霧乾燥にて容易に粉末品を得られる可能性がある。**図－12** にその示差走査熱量測定(DSC)チャートを示すが， SL-50 は市販粉末 PCE と同様に 50℃付近に融点を示す吸熱ピークを有するものの，そのピークが小さいことから，熱容量が小さいことがわかる。そのため，溶液状の PEG 変性リグニンをそのまま高温で噴霧乾燥できる可能性が示唆された。



図－12　DSC チャート

4.5 粉末分散剤の調整とその特性

液状である SL-50，LSA，NSF は，スプレードライヤ（プリス社製：型番 TR120）により入口温度 180℃，出口温度 110℃の条件で連続的に噴霧乾燥され，粒子径が 50～100μm(メジアン径 d50)，含水率 5%未満の粉末を得た。ポリカルボン酸については，同等の粒子径を有する市販の粉末ポリカルボン酸を用いた。**表－5** に粉末分散剤の吸湿率と溶解性を測定した結果を示すが，粉末 SL-50 は吸湿率が低く，溶解性が良好であった。これは SL-50 の疎水的な化学骨格と両親媒性に由来すると考えられ，貯蔵安定性に優れた粉末分散剤として利用可能であることがわかる。

表－5　粉末混和剤評価サンプルと溶解性

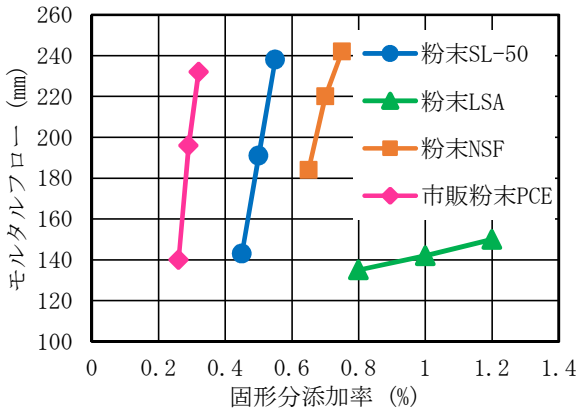
	吸湿率	溶解性
粉末 SL-50	6%	40sec
粉末 LSA	19%	70sec
粉末 NSF	4%	300sec
市販粉末 PCE	18%	170sec

※吸湿率：温度 20℃，湿度 50%，1 日後の重量増加率
※溶解性：水 100g に粉末 2g が完全溶解するまでの時間

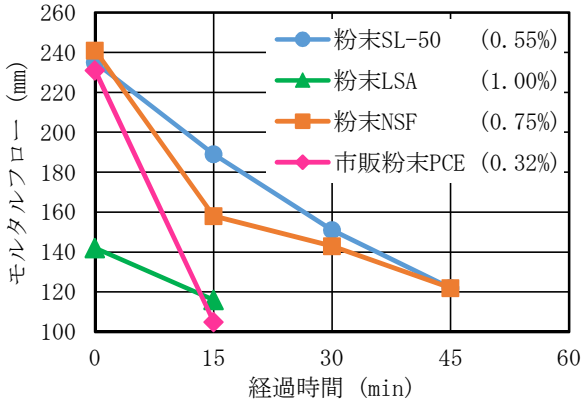
4.6 プレミクス用セメント分散剤としての利用

粉末分散剤はこれまでプレミクスモルタルや補修用モルタルの分散剤，レディーミクストコンクリートの流動化剤として利用されている。また近年，ベースコンクリートに対する施工現場での付加価値化を指向し，後添加用化学混和剤の利用が検討されている [8]。とりわけコンクリートの単位水量を維持したい場合や簡便な投入が好まれる場合には，粉末形態での分散剤や添加剤が好まれる。そこで今回，PEG 変性リグニンの粉末品がプレミクスモルタルに対して流動化作用を有するか試験した。

プレミクスモルタル試験は，スランプロスの増大が発生しやすい W/C=50%，環境温度 40℃の高温条件で実施した。結果を**図－13**，**図－14** に示す。PEG 変性リグニンである SL-50 は，市販粉末 PCE よりもモルタル流動性に劣るものの，その流動保持性は高温環境にもかかわらず極めて良好であった。従って，PEG 変性リグニンはモルタルの流動化作用を発現し，それを保持する粉末分散剤としても好適に利用できることがわかった。



図－13　モルタルフロー（プレミクス試験）



図－14　モルタルフローの経時変化（プレミクス試験）

5. まとめ

リグニンスルホン酸に対し PEG を付加反応した PEG 変性リグニンを開発し，モルタル試験にてリグニンスルホン酸，ナフタレンスルホン酸，ポリカルボン酸と比較を行った。本研究の範囲で得られた知見を以下に示す。

(1) PEG 変性リグニンは，リグニンスルホン酸が利用できないセメント高配合条件でも流動性を発現し，立体反発基 PEG の導入は流動性の増大に寄与する。

(2) PEG 変性リグニンの分散性を有効に発現させるためには，リグニンスルホン酸に反応させる PEG が一定の鎖長を有するものが好ましく，これはリグニンスルホン酸の嵩高さに由来すると考えられる。

(3) PEG 変性リグニンは，リグニンスルホン酸の特徴である空気連行性をほとんど有さず，凝結時間も短いため，二次製品などの早期硬化が要求される分散剤として利用が可能である。この作用機序については，今後解明を進める。

(4) PEG 変性リグニンは，初期分散タイプのポリカルボン酸よりも相対的にセメント粒子への吸着が遅いと予想され，モルタル調製直後の初期流動性のみでなく，時間経過後の流動性も発揮する。

(5) PEG 変性リグニンのポリマー融点は，ポリカルボン酸と同等であったものの，熱容量が小さいため，噴霧乾燥により簡便な粉末化が可能である。

(6) PEG 変性リグニンの粉末化物は水への溶解性に優れ，粉末分散剤として利用する場合でも，モルタルの流動性を発現し，その流動性を所定時間保持する。

参考文献

1) 名和豊春，：セメント化学の将来を展望する，セメント・コンクリート，Vol.1, No.863, pp.4, 2019

2) 住友林業株式会社「街を森にかえる環境木化都市の実現へ，木造超高層建築の開発構想 W350 計画始動」 http://sfc.jp/information/news/2018/2018-02-08.html （閲覧日：2019 年 12 月 27 日）

3) 田中敏嗣：廃棄物・副産物のセメント製造における使用とコンクリート用混和材の有効活用における課題，コンクリート工学，Vol.52, No.5, pp.476, 2014

4) 前川宏一：循環型社会に適合したフライアッシュコンクリートの利用促進に向けて，コンクリート工学，Vol.48, No.6, pp.476, 2010

5) 岡田和寿：コンクリート用化学混和剤の作用機構と近年の技術，セメント・コンクリート，Vol.8, No.870, pp.1, 2019

6) Lou H., et al.: Preparation of Lignin-Based Superplasticizer by Graft Sulfonation and Investigation of the Dispersive Performance and Mechanism in a Cementitious System, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol.52, pp.16101, 2013

7) Murray L., et al.: Lignopolymers as viscosity-reducing additives in magnesium oxide suspensions, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.459, pp.107, 2015

8) 平野修也，西祐宜：後添加用化学混和剤の利用とその効果，セメント・コンクリート，Vol.1, No.863, pp.42, 2019