

論文 増粘剤の吸着特性がモルタル物性に及ぼす影響

泉 達男*¹・田所敬章*²・村原 伸*²・水沼 達也*³

要旨：セメントに対する増粘剤の吸着特性は、モルタルの粘性だけでなく流動性にも大きな影響を及ぼす。例えば、高流動コンクリートに求められている高流動性と分離抵抗性（高粘性）を増粘剤添加系で同時に満足するためには、セメントに対する非吸着性と共に増粘剤分子量の最適化、増粘剤と分散剤との相互作用を考慮することが重要である。非吸着型増粘剤を用いた場合に高流動性と高粘性を両立できるのは、増粘剤添加によって、1)セメントに対する分散剤吸着量低減、2)セメント粒子のゼータ電位低下、3)セメント粒子の凝集、などの分散作用を阻害する挙動が起こらないためであると考えられる。
キーワード：高流動コンクリート、吸着性、非吸着型増粘剤、粒度分布、相互作用

1. はじめに

増粘剤は水中コンクリートだけでなく、高流動コンクリートにおける材料分離低減剤として注目されるようになってきている。特に高流動コンクリートにおいては、単に粘性をコンクリートに付与するだけでなく、同時に高い流動性を維持することが要求されている。

本研究は、高流動コンクリートに用いられた場合の増粘剤によるモルタル物性への影響を解明することを目的としたものである。実験は二重円筒型レオメーターを用いて、増粘剤を添加したモルタルのレオロジー特性およびフロー値を測定し、1)増粘剤のセメントに対する吸着特性、2)増粘剤の分子量、3)増粘剤と分散剤との相互作用などの観点から流動性に対する影響について検討した。さらに、酸化チタンを用いたモデル実験を行い、粒度分布やゼータ電位の見地から非吸着型増粘剤の流動発現機構について考察した。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合条件

増粘剤の流動性およびレオロジー特性はモルタルで評価した。使用材料の物性を表-1に示

表-1 使用材料の物性

セ	メ	ン	ト	普通ポルトランドセメント (比重 3.16、比表面積 3,400 cm ² /g)
細	骨	材		紀ノ川産川砂 (比重 2.57、粗粒率 2.89)
増	粘	剤		非吸着型：グリコール系合成高分子、吸着型：天然多糖類(ホリサッカイト [®])
分	散	剤		メラミン系 (固形分 35%)、ナフタレン系 (固形分 40%)

*1 花王(株)和歌山研究所 グループリーダー (正会員)

*2 花王(株)和歌山研究所 研究員

*3 花王(株)和歌山研究所 室長 (正会員)

尚、本実験では分散剤添加量はセメント重量に対する製品見掛け添加量、増粘剤添加量は水重量に対する固形分添加量として示す。また、本研究における非吸着型増粘剤とは、0.5 wt%増粘剤水溶液にセメントを水セメント比（以後W/Cと略す）100%の条件で加え、手で5分間攪拌したペーストを3,000rpmで15分間遠心分離して測定した吸着量が0.01 mg/g未満である増粘剤とし、同様にして求めた吸着量が0.01 mg/g以上の増粘剤は吸着型増粘剤と定義した。

2.2 実験方法

2.2.1 モルタル試験

モルタル実験はW/C=40%、細骨材セメント比1.56の条件で行った。モルタルは、モルタルミキサにセメント、細骨材、水（メラミン系分散剤、増粘剤を含む）を投入し、低速回転（63 rpm）で1分間、高速回転（126 rpm）で2分間練り混ぜて調製した。流動性の評価はコーン（100 φ×50 mm）にモルタルを詰め、コーンを引き上げた後のモルタルの広がり（静置フロー値）を測定して指標とした。モルタルのレオロジー特性は、内円筒回転型レオメーター（外筒φ27 mm、内筒φ14 mm、試料高さ65 mm）を用いて練り上がり直後に測定した。レオロジー曲線は、内筒を100 sec⁻¹まで50秒で指数的に上昇・下降させて測定した上昇時のせん断ひずみ速度条件（0～10 sec⁻¹）における見掛けの塑性粘度および見掛けの降伏値を求めた。

2.2.2 分散剤/増粘剤併用系での吸着量の測定

W/C=100%の条件でメラミン系分散剤を2.8%添加し、手で5分間攪拌してセメントペーストを調製した。ペーストを3,000 rpmで15分間遠心分離した上澄液中の分散剤量および増粘剤量を紫外線吸収スペクトル（UV）、有機炭素量分析（TOC）によって測定し、添加量との差から算出した値をセメントに対する吸着量とした。

2.2.3 増粘剤・分散剤を添加した水溶液粘度の測定

水溶性高分子を模擬セメント上澄水（セメント上澄水と同じイオン組成水溶液）に溶解し、B型粘度計で100 cpになる様に水溶液を調製した。この水溶液に分散剤を添加して10%分散剤水溶液とし、B型粘度計を用いて水溶液粘度を測定した。

2.2.4 濃厚系粒度分布の測定

酸化チタン80 g、水120 g（メラミン系分散剤および増粘剤を溶解）を混ぜ、5分間手で攪拌してスラリーを調製した。このスラリーをサンプルとして濃厚条件下で粒度分布（PEM KEM 8000、PEM KEM 社製）を測定した。

2.2.5 ゼータ電位の測定

酸化チタン40 g、水60 g（メラミン系分散剤を含む）に所定量の増粘剤を添加し、1分間手で攪拌してスラリーを調製した。このスラリーを上澄水（増粘剤を添加する前と同じ組成のスラリーを遠心分離<3,000rpm/15分>して得られた上澄水）に少量展開したサンプルを用いて電気泳動法（PEM KEM 3000、PEM KEM 社製）にてゼータ電位を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 増粘剤特性が流動性に及ぼす影響

増粘剤のセメントに対する吸着特性は、モルタルの流動性に大きな影響を及ぼす。特にセメントに対して吸着しない増粘剤（以後、非吸着型増粘剤と称す）は、従来の吸着型増粘剤とは異なった挙動を示す[1]、[2]。W/C=40%、メラミン系分散剤（以後、メラミン系と略す）を

5.5%添加した条件で、セメントに対する吸着量の異なる6種類の増粘剤を添加し、モルタルのレオロジー特性および流動性を調べた結果を図-1に示す。図-1で見られる様に増粘剤の吸着特性と流動性との間に明確な相関性が存在し、非吸着型増粘剤の場合、モルタルに高い粘性を付与しても流動性が低下しないことをこれまで報告してきた[2]。この性状を考察するため、セメントペーストに増粘剤を徐々に添加した時の分散剤と増粘剤の吸着量を測定した(図-2)。吸着型増粘剤の添加と共に増粘剤吸着量が線形的に増加するが、分散剤の吸着量は逆に減少する傾向が認められた。これはセメント表面上の吸着サイトが増粘剤の吸着によって占有された

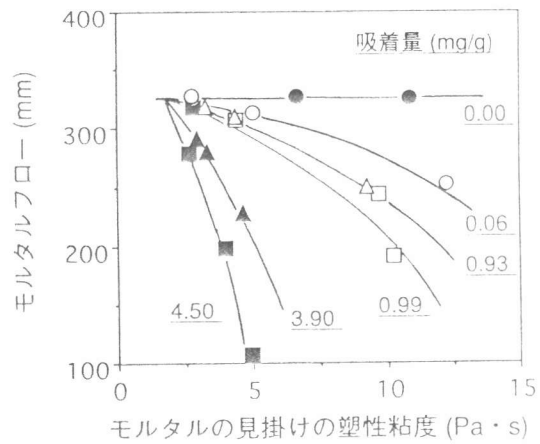


図-1 増粘剤の吸着特性による流動性への影響

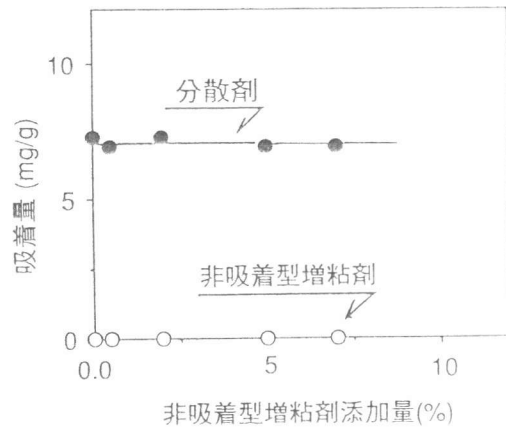
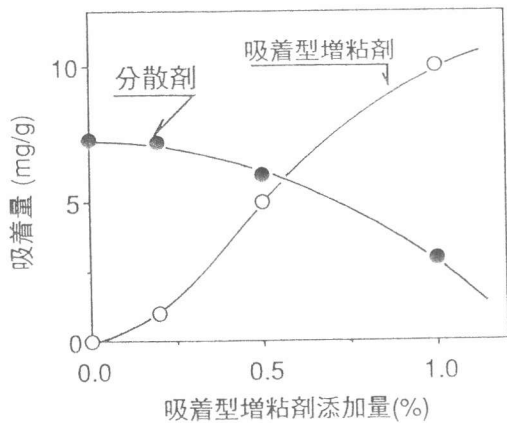


図-2 分散剤と増粘剤のセメントへの吸着量

ため、分散剤の吸着量が減少したものと考えられる。このセメントに対する分散剤吸着量の減少が、流動性の低下をもたらした因子と推察される。一方、非吸着型増粘剤は分散剤のセメントに対する吸着挙動を阻害しない為、モルタル粘性が上昇しても分散剤吸着量は増粘剤添加量に関係なく一定になり、流動性が維持されるものと考えられる。

増粘剤を添加したモルタルの特性は、吸着特性以外にも、1)増粘剤の分子量、2)分散剤との相互作用の大きさによっても変化する。同じ分子構造を有する非吸着型増粘剤の場合でも、分子量によってモルタルの流動性がかなり異なる

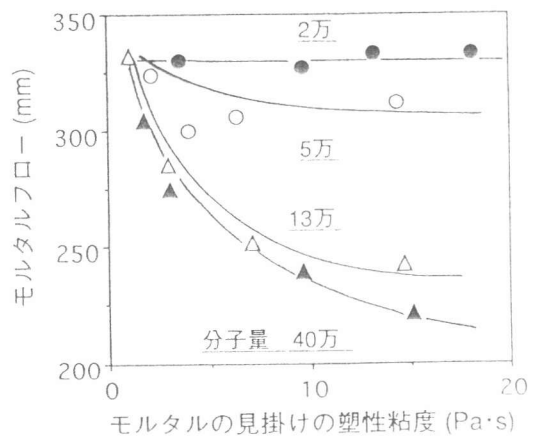


図-3 増粘剤の分子量による流動性への影響

、増粘剤の分子量が10万を超える
 量の増大に伴い、著しい流動性の
 した(図-3)。これは水溶性高分
 能と関連していると考えられる。
 の機能は、一般に分子量の増大に
 →増粘→凝集と変化する。本実験
 着型増粘剤の場合、分子量10万
 ら凝集に機能が変化したため、モ
 性が低下したものと思われる。

粘剤との相互作用(相性と同義)
 はよく知られているものの、明確
 分かっていないのが現状である。

剤と併用する分散剤の種類を変え
 流動性を測定した結果を図-4に
 果、メラミン系ではモルタル粘度
 動性の低下は殆ど見られなかった
 ン系分散剤(以後、ナフタレン系
 合、顕著な流動性の低下が認めら
 剤の挙動の違いについて分散剤吸
 っ考えてみた。分散剤2.8%の条
 量を変えたモルタルにおける分
 じた結果を図-5に示す。メラ
 粘剤の添加量に関係なく、セメ
 着量が一定であるのに対し、ナ
 著しい吸着量の低下が見られた。

用の強さについて調べるため、100cpに調整した増粘剤水溶液に一定量の分
 場合の水溶液粘度を測定した結果を表-2に示す。表-2より、分散剤の種類に
 液粘度が増大する傾向があるものの、ナフタレン系を添加するとメラミン系に比
 ることが分かった。この顕著な増粘は、増粘剤とナフタレン系との間にかなり強
 生し、分子同志のからみによってネットワーク構造が形成したことを示唆してい
 粘性状は、増粘剤の分子量とも関連性がある。分子量の増大と共に更に顕著な増
 レン系で認められ、分子量
 るとゲル化が生じ、粘度測
 た。

ン系では殆ど増粘剤の分子
 系なく一定の粘度を示し、
 作用が極めて小さいことが
 剤との相互作用が小さいに
 メラミン系の場合でも流動
 (図-3)のは、増粘剤分子

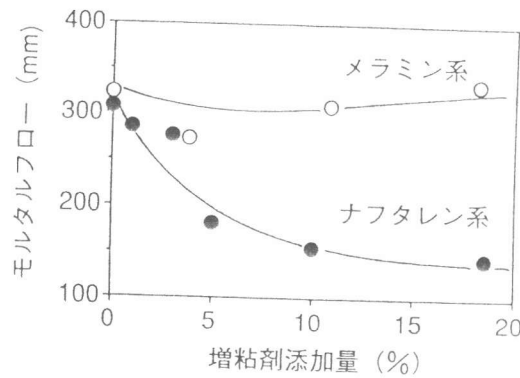


図-4 分散剤と増粘剤の相互作用

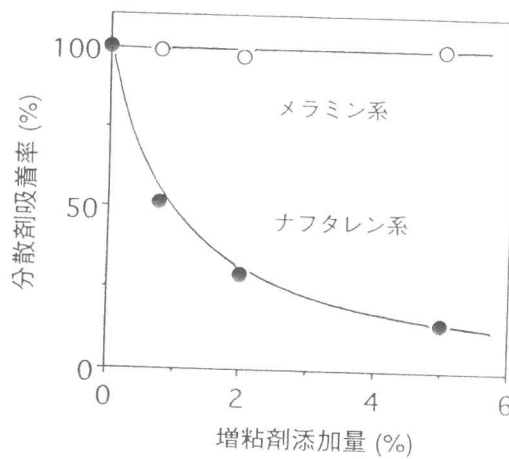


図-5 相互作用による分散剤吸着量への影響

表-2 分散剤/増粘剤水溶液粘度 (軸:cp)

分散剤	非吸着型増粘剤の分子量		
	2万	20万	200万
ナフタレン系	1220	5500	測定不可
メラミン系	190	166	144

同志の相互作用（凝集性）によるものであることが改めて確認された。

ここで、これら2つの分散剤の相互作用の大きさが異なる原因について考えてみた。両者の分子構造には類似点が多い。基本的な分子骨格（ナフタレン環、トリアジン環）はいずれも芳香族化合物に属し、しかも同じ官能基（スルホン酸ナトリウム）を有したホルマリン縮合物である。ただ、縮合形態（分子骨格の結合形態）に違いがあり、ナフタレン系の場合 ナフタレン環を CH_2 で結合しているのに対し、メラミン系ではトリアジン環を NHCH_2NH で結合している。この結合形態の違いが、分子全体の運動性（柔軟性や剛直性）に影響を及ぼす。実際に分子モデルを組んで調べてみると、トリアジン環は自由に回転できるが、ナフタレン環は殆ど回転ができないことが分かった。この様な分散剤分子の剛直性が増粘剤との相互作用の大きさに影響していると推察している。相互作用を引き起こす因子は多岐に富んでおり、分子の剛直性だけで全ての相互作用を説明することは困難である。例えば、メチルセルロース（以後MCと略す）とナフタレン系との相互作用が強い（相性が良くない）ことは、一般によく知られている。しかし、分散剤の対イオンをナトリウムからカルシウムに変えるだけで、水溶液中で両者の相互作用の強さに大きな違いが現れてくる。ナフタレン系分散剤のナトリウム塩とカルシウム塩について、それぞれMC（水溶液粘性：40cp）と混合し、10%分散剤水溶液を調製して粘性を測定した。その結果、ナトリウム塩では2,310cpであるのに対し、カルシウム塩では420cpしか増粘せず、明らかに相互作用の大きさの違いが認められた。

以上の結果から、分散剤と増粘剤との相互作用は、分散剤分子の剛直性および対イオンの種類によって変化することが確かめられた。しかし、これ以外の要因の存在も十分考えられるため、さらに数多くのケースについて検討していく必要がある。

3.2 増粘剤の吸着特性が粒度分布およびゼータ電位に及ぼす影響

非吸着型増粘剤によるモルタルの流動性に及ぼす影響をさらに考えるため、粒度分布およびゼータ電位について検討した。水による希釈作用の影響を排除するため、粒度分布は濃厚系で測定した。測定は超音波の減衰現象を利用した粒度分布測定器を用いた。この機器の原理は、特定の波長の超音波が選択的に一定の大きさの粒子によって減衰されやすい性質に基づいている。また、セメント粉体は水和反応による影響を受けやすいため、粉体として酸化チタンを用いた。実験結果を図-6に示す。図-6より、分散剤だけを添加した場合、分散作用によって酸化チタンの粒度分布は小粒径側にシフトした。この酸化チタンスラリーに吸着特性の異なる増粘剤を添加

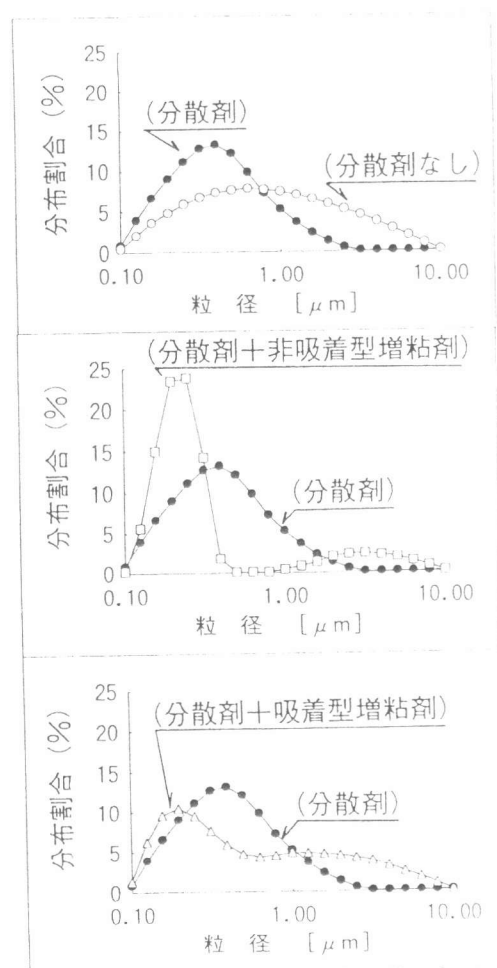


図-6 増粘剤による酸化チタンの粒度分布への影響

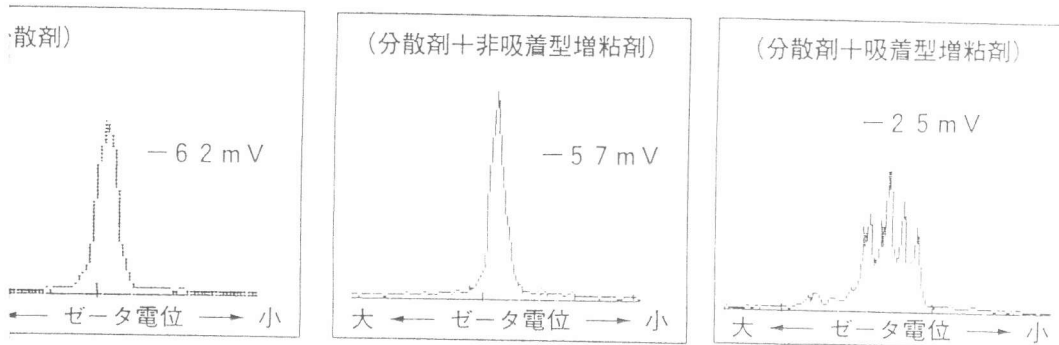


図-7 増粘剤によるゼータ電位への影響

非吸着型増粘剤では粒度分布はさらに小粒径側にシフトした。粉体に吸着しない水溶性高分散性の安定化に関する現象は朝倉らによって見出されており、枯渇効果[3]と呼ばれる。この様な非吸着型増粘剤による粒子の微細化作用も枯渇効果の一種と考えられる。一方、増粘剤では粒度分布が大粒径側に大きくブロード化し、凝集が進んでいることが確認できた、ゼータ電位への影響についても同様に酸化チタンスラリー系で測定した。吸着型増粘剤、ゼータ電位の絶対値が極端に低下すると共にゼータ電位分布のブロード化が起こって凝集が起こりやすい状況にあることが分かった。一方、吸着型増粘剤では、殆どゼータ電位値および分布への影響は認められなかった。

剤を添加した酸化チタンスラリーを用いて、粒度分布およびゼータ電位について検討した非吸着型増粘剤は分散剤による分散作用（粒子の微小化、ゼータ電位の増大）を阻害してことが分かった。この様な非吸着型増粘剤の性質が、モルタルに粘性を付与しても流動性しないという挙動を生み出していると思われる。

まとめ

剤を添加したモルタル系で高粘性と高流動性を同時に維持するためには、増粘剤のセメントに対する吸着特性だけでなく、増粘剤分子量、および分散剤との相互作用についても一定のを満たす必要がある。

チタンスラリーを用いたモデル実験の結果、吸着型増粘剤はゼータ電位の低下およびゼータ電位分布のブロード化を促すため、粒度分布のブロード化（凝集）が起こり、流動性が低下ものと考えられる。一方、非吸着型増粘剤の場合、分散剤の分散作用（セメントへの吸着、セメントのゼータ電位の増大、粒子の微小化）を阻害しないため、流動性を損なわずにモルタル粘度を付与できるものと考えられる。

参考文献

- 泉 達男、山室穂高、村原 伸、水沼達也：高流動コンクリートのレオロジー特性に関する研究、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.16、No.1、pp.177-182、1994
- 山室穂高、泉 達男、水沼達也、角田裕三：増粘剤の吸着特性がモルタル物性に及ぼす影響、土木学会第49回年次学術講演会講演概要集、V-108、pp.216-217、1994
- S. Asakura and F. Oosawa, J. Chem. Phys., 22, 1255, 1954