

# 論文 スルホン酸系混和剤の添加方法がペーストの流動性及び ESA 法によるゼータ電位に及ぼす影響

沢木 大介\*1・内川 浩\*2・羽原 俊祐\*3

要旨：スルホン酸系混和剤を同時添加または後添加した場合のセメントへの吸着量とセメント粒子のゼータ電位及びセメントペーストのフローを同じ水セメント比で測定し、それらの経時的関係を明らかにした。後添加の場合、同時添加より注水直後の吸着量は少なく、ゼータ電位は低く、フローは大きい。この現象はナフタレンスルホン酸系混和剤において顕著であり、時間の経過とともに吸着量は増大し、ゼータ電位は低下したが、フローの低下は小さかった。これらの結果は、既報[1][2]で示したナフタレンスルホン酸系混和剤を後添加した場合の流動性改善の機構が正しいことを確認するものである。

キーワード：スルホン酸系混和剤, 添加方法, 吸着量, ESA法, ゼータ電位, 流動性

## 1. はじめに

セメント粒子に対する有機混和剤の吸着量は、セメント粒子のゼータ電位及びセメントペーストの流動性と密接に関係することが知られている[3][4]。しかし吸着量の値は、測定操作上の理由から、従来は流動性を測定したセメントペーストと異なる水セメント比で測定されていた。また吸着量及びゼータ電位は、練り混ぜ直後のデータしか報告されておらず、それらの経時変化を追跡した報告は見当たらない。

本報告は、実際のコンクリートに対応する水セメント比のセメントペーストでの混和剤の吸着量とセメント粒子のゼータ電位及びペーストの流動性との経時的関係を明らかにすることを目的とし、従来の方法より低い水セメント比での混和剤吸着量の測定方法を開発し、ナフタレンスルホン酸系混和剤及びメラミンスルホン酸系混和剤を練り混ぜ水に混ぜて添加（同時添加）または一定時間練り混ぜ後に添加（後添加）したセメントペーストについて、セメント及び水和セメント粒子への混和剤の吸着量を測定し、ゼータ電位及びフロー値との関係を検討した。

## 2. 試料及び実験方法

### 2.1 試料

セメントは、表-1に示す普通ポルトランドセメントを用いた。有機混和剤は、表-2に示すナフタレンスルホン酸系高性能減水剤(NS)及びメラミンスルホン酸系高性能減水剤(MS)を用いた。混和剤の添加量は、セメントに対し固形分で1.2重量%とした。

### 2.2 実験方法

#### (1) セメントペーストの調製

吸着量、ゼータ電位及びフロー測定用のセメントペーストは、水セメント比を0.3とし、20℃で、

\*1 秩父小野田(株)中央研究所セメントコンクリート技術センター解析グループ(正会員)

\*2 秩父小野田(株)常任顧問、工博(正会員)

\*3 秩父小野田(株)中央研究所基礎第1グループ、工博(正会員)

表-1 普通セメントのキャラクター

化学組成 (%)								f-CaO (%)	ブレン比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O		
22.1	5.3	3.1	65.2	1.2	2.1	0.43	0.23	0.5	3,350

表-2 有機混和剤のキャラクター

	主成分	重量平均分子量	固形分含有量 (%)	Na含有量 (%)
NS	ナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物	1,350	40	2.9
MS	メラミンスルホン酸塩のホルマリン縮合物	110,000	22	2.0

セメントに混和剤を添加した水を加え、練り混ぜ、調製した。また混和剤後添加の場合は、蒸留水で30秒間混練した後、混和剤を所定の濃度になるように添加した。練り混ぜの方法は、前報[1][2]の通りとした。

#### (2) セメントの混和剤吸着量の測定方法

注水後5分、60分及び120分における混和剤の吸着量を測定した。測定方法の詳細は、後述する。

#### (3) ゼータ電位の測定方法

ゼータ電位は、水セメント比0.3程度の試料の測定も可能である Electrokinetic Sonic Amplitude(ESA)方式ゼータ電位測定装置[5]により、注水後5分、60分及び120分において測定した。

#### (4) 流動性の測定方法

注水後5分、60分及び120分の15打フローを、前報[1][2]の方法に従い、JIS R 5201『セメントの物理試験方法』に定める装置を用いて測定した。

### 3. 混和剤吸着量測定方法の検討

#### 3.1 希釈倍率の選択

混和剤の吸着量は、セメント粒子などの固相に混和剤を吸着させた後、吸引ろ過や遠心分離などにより固相と溶液を分離し、溶液中に残った混和剤量を求め、添加量からこれを差し引くことにより求められる。実用の水セメント比で調製したセメントペーストは、ろ過により混和剤濃度を測定するのに十分な量の溶液を採取することは困難であるため、従来は、通常、ろ過が容易で十分な量の溶液を採取できるよう、実際のペーストよりはるかに高い水セメント比で調製したセメント分散溶液を測定試料としていた。

本報告では、より実態に近いペースト中での混和剤吸着量を測定するため、セメントペースト試料は実際のコンクリートに対応する水セメント比で調製し、このセメントペーストに蒸留水を加え、未吸着の混和剤を抽出測定した場合、その測定値が信頼性のあるものであるか否かを検討した。

希釈された溶液中の混和剤濃度をもとに希釈前のセメントペースト液相中の混和剤濃度を求めるには、希釈により、セメントペースト液相中における未吸着の混和剤が完全に溶出されること、

希釈によりセメントペーストに吸着した混和剤が脱着しないことが必要条件である。

予備試験の結果、ろ過が可能な最小希釈倍率は1.5であったので、1.5以上の範囲で希釈倍率とセメントペースト液相中の混和剤濃度( $C_A$ )との関係を、後述する方法により求めた。測定結果を図-1に示す。 $C_A$ は、NS、MSともに、希釈倍率が1.5から20まではほぼ一定値を示し、それを超えると高くなった。希釈倍率が20を超えると、セメント粒子に吸着した混和剤の一部が脱着することを示すものと思われる。希釈倍率1.5における $C_A$ の値が元のセメントペースト(希釈倍率1)の液相中の実際の混和剤濃度( $C_{A0}$ )を示すという保証はないが、希釈倍率- $C_A$ 曲線の傾向及び希釈倍率1.5は水セメント比0.95に相当することから考えて、 $C_A$ の値で、実用水セメント比のセメントペースト液相中の混和剤濃度としても、大きな誤りはないものと思われる。

以上のことから、 $C_A$ 測定における希釈倍率は、ろ過が容易な20倍とした。

### 3.2 測定操作

図-2に測定操作をフローチャートで示す。2.2に記載の方法で調製した所定材齢のセメントペーストから、一定量を分取し、所定量の蒸留水を加え希釈する。希釈した懸濁液の一定量を分取し、吸引ろ過により固相を孔径0.45 $\mu$ mのメンブランフィルターを用いて分離する。ろ液の一定量をメスフラスコに分取し、蒸留水を加えて定容とする。これを試料液として、混和剤濃度 $C_{Adil}$ (%)を測定する。希釈前のペースト液相中の混和剤濃度 $C_A$ (%)は、ペースト調製に用いたセメントの重量を $C$ (g)、水の重量を $W$ (g)、分取したセメントペーストの重量を $P$ (g)、蒸留水を加え希釈したペーストの重量を $P_{dil}$ (g)とすると、吸引ろ過したろ液を定容とする際の希釈倍率 $f$ 及び $C_{Adil}$ から、式(1)により求められる。

セメントの単位重量当たりの混和剤吸着量(mg/g)は、 $C_A$ と練り混ぜ水に加えた混和剤の濃度 $C_{Adil}$ (%)とから、式(2)により求められる。

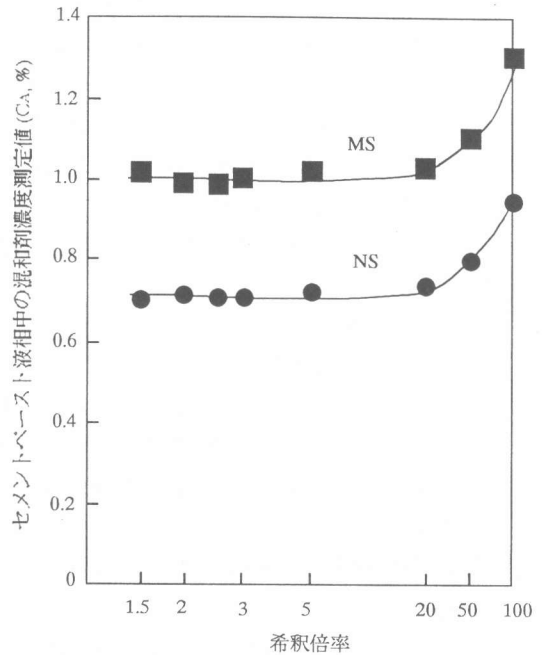


図-1 希釈倍率とセメントペースト液相中の混和剤濃度測定値との関係

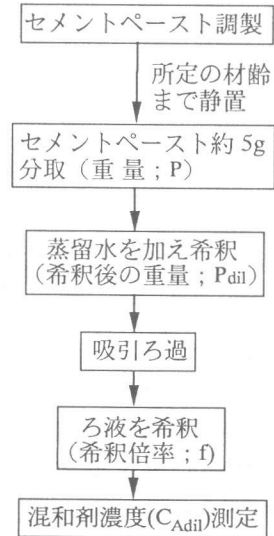


図-2 吸着量測定のプロフローチャート

$$C_A = C_{Add} \times f \times (P_{dil} - P \times C / (C \cdot W)) / (P \times W / (C \cdot W)) \quad (1)$$

$$\text{吸着量} = (C_{Add} - C_A) \times W / C \times 10 \quad (2)$$

試料液中の混和剤濃度 $C_{Add}$ は、NSでは295nmの、MSでは218nmの吸光度を紫外分光光度計(UV)により測定することにより求める[6]。吸光度は、NSの場合は約0.8以下で、MSの場合は約1.7以下で、混和剤濃度と直線関係が成立する[6]ので、ろ過した溶液の分取量及びそれを定容とする際の希釈倍率 $f$ は、吸光度が上記の範囲に入るように調整する。

#### 4. 結果と考察

##### 4.1 混和剤の吸着量

フレッシュセメントペースト中のセメントの混和剤吸着量の経時変化を図-3に示す。

注水5分後の吸着量は、同時添加の場合、NSはMSより多く、添加量(12mg/g セメント)に対する吸着量の割合は、NSでは約90%であるが、MSでは約75%であった。後添加すると、吸着量は、同時添加より減少する。

吸着量は時間の経過と共に増加し、液相中に存在する未吸着の混和剤が、次第に吸着していくことを示す。

吸着量に及ぼす添加方法の影響は、MSでは小さいが、NSでは顕著である。後添加の場合、注水5分後のNSの吸着量は、同時添加より2mg/gも少ないが、材齢にともなう吸着量の増加が大きく、注水後120分では、同時添加に近い値を示す。

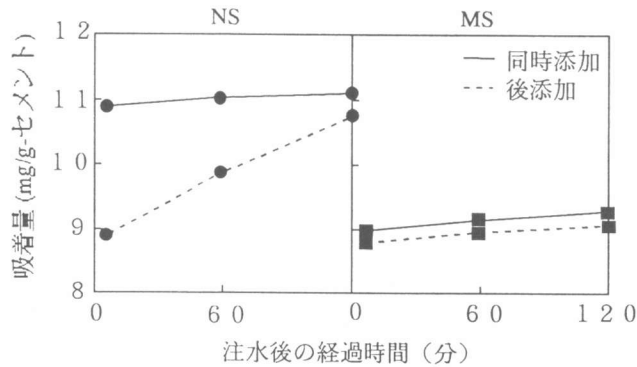


図-3 フレッシュセメントペースト中のセメント及びセメント水和物の混和剤吸着量の経時変化(W/C=0.3, 20°C)

##### 4.2 ゼータ電位

フレッシュセメントペースト中のセメント粒子のゼータ電位の経時変化を図-4に示す。

注水5分後のゼータ電位は、混和剤を添加しない場合は-5mVであるが、混和剤を添加すると低下(絶対値は増加)する。吸着量の多いNSを添加した方がゼータ電位は低く(絶対値は大きく)、NSとMSでは、吸着量の多寡とゼータ電位の絶対値の大小は一致する。後添加の場合は、吸着量は同時添加の場合より少ないにもかかわらず、ゼータ電位の絶対値は大きい。

ゼータ電位は、NS後添加の場合以外は、注水後の経過時間が長いほど増加(絶対値は減少)する。混和剤の吸着量は時間の経過にともない増加するものの、増加幅はわずかであり、吸着した混和剤が水和物の生成等により固相のバルク内に埋没するため、ゼータ電位の絶対値が低下するものと

考えられる。

NS後添加の場合は、初期の吸着量が少ないため、添加した混和剤は液相中に多量に残存し、これが次第にセメント及びセメント水和物粒子に吸着していくため、時間の経過と共に、ゼータ電位が低下（絶対値は上昇）するものと考えられる。

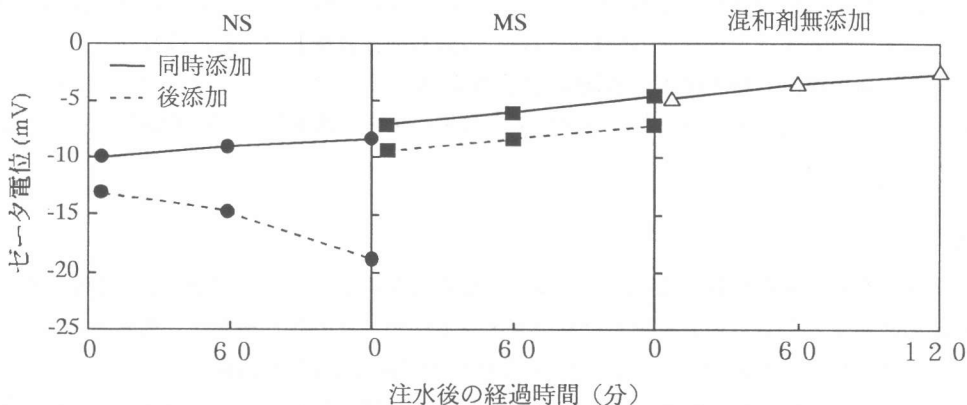


図-4 ESA 法により測定したフレッシュセメントペースト中のセメント及びセメント水和物粒子のゼータ電位の経時変化 (W/C = 0.3, 20°C)

#### 4.3 セメントペーストのフロー

フレッシュセメントペーストのフロー値の経時変化を、図-5 に示す。

注水5分後のフロー値は、混和剤を添加すると増加し、混和剤の吸着量が多く、ゼータ電位の低いNS添加の場合、その値は大きい。また混和剤後添加の場合の方が、同時添加の場合よりフロー値は大きい。

NS後添加の場合、注水直後でも、フロー値は同時添加より約150mmも大きく、材齢120分においてもなお250mm以上の値を示す。

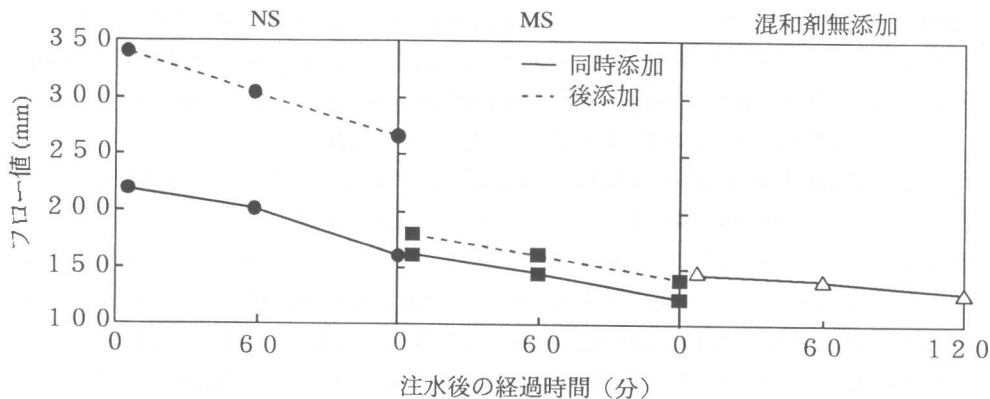


図-5 フレッシュセメントペーストのフローの経時変化 (W/C = 0.3, 20°C)

前報[1][2]において、著者らは、ナフタレン系混和剤を後添加すると、同時添加の場合より間隙

質相への混和剤吸着量が大幅に低減するため、セメントへの総吸着量は低減するが、エーライトへの吸着量が増加するためゼータ電位は低下する(絶対値は増加する)ことを示し、これが混和剤後添加による流動性改善の理由であると述べた。また混和剤を後添加した場合、初期の吸着量が少ない分、液相中に多量の混和剤が遊離して存在し、それらが時間の経過と共にセメント及びセメント水和物粒子に次第に吸着するため、時間の経過に伴うフローのロスが小さいことも述べた。同一水セメント比のセメントペースト試料についての混和剤吸着量とゼータ電位及びフロー値との間の経時的関係を検討した本報告の結果は、混和剤添加におけるフレッシュペースト、モルタル及びコンクリートの流動性及びフローロス改善の機構に関する前報[1][2]の結論が正しいことを確認するものである。

## 5. 結論

スルホン酸系混和剤を同時添加または後添加した場合のセメント及びセメント水和物粒子への混和剤の吸着量とそれらのゼータ電位及びセメントペーストのフローを同じ水セメント比のセメントペーストについて測定し、それらの経時的関係を検討し、以下の結論を得た。

- 1) 後添加の場合、同時添加の場合より注水直後の吸着量は少なく、ゼータ電位は低く(絶対値は大きく)、フロー値は大きい。この現象はナフタレンスルホン酸系混和剤において顕著であった。ナフタレンスルホン酸系混和剤後添加の場合、時間の経過とともに吸着量は増大し、ゼータ電位は低下した。このことは、フロー値の低下が小さいこととよく対応する。
- 2) ナフタレンスルホン酸系混和剤後添加の場合の顕著な流動性改善は、間隙質相への過大な不均一吸着が抑制され、セメント及びセメント水和物粒子への総吸着量は減少するが、エーライトへの吸着密度が増加するため、ゼータ電位は低下する(絶対値は増加する)ためであり、またフローロスの改善は初期の吸着量の減少による液相中に存在する遊離混和剤量の増加と、時間の経過に伴う新たな混和剤の液相からの供給に基づくとする前報[1][2]の結果を確認するものである。

## 参考文献

- [1]内川 浩, 沢木大介, 羽原俊祐: フレッシュセメントペーストの流動性に及ぼす有機混和剤の種類と添加方法の影響、コンクリート工学論文集、Vol. 5, No. 2, pp. 11-19, 1994. 7
- [2]Uchikawa, H., Sawaki, D. and Hanehara, S.,: Influence of Kind and Added Timing of Organic Admixture on the Composition, Structure and Property of Fresh Cement Paste, CEMENT and CONCRETE RESEARCH, Vol. 25, No. 2, pp. 353-364, 1995
- [3]内川 浩, 羽原俊祐, 沢木大介, 白坂徳彦: 初期材令におけるセメントと有機混和剤との相互作用、コンクリート工学論文集、Vol. 4, No. 1, pp. 91-102, 1993. 1
- [4]Uchikawa, H., Hanehara, S., Shirasaka, T. and Sawaki, D.: Effect of Admixture on Hydration of Cement, Adsorptive Behavior of Admixture and Fluidity and Setting of Fresh Cement Paste, CEMENT and CONCRETE RESEARCH, Vol. 22, pp. 1115-1129, 1992
- [5]Uchikawa, H., Hanehara, S. and Sawaki, D.: The Role of Steric Repulsive Force in the Dispersion of Cement Particles in Fresh Paste Prepared with Organic Admixture, CEMENT and CONCRET RESEARCH, 印刷中
- [6]内川 浩, 宇智田俊一郎, 小川賢治: 紫外吸光分析による有機混和剤の吸着量の測定、小野田研究報告、Vol. 35, No. 1, pp. 64-68, 1983