

論文 流動性に関する相性現象が少ない新ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤

山田一夫^{*1}, 松久真人^{*2}, 金田由久^{*3}, 羽原俊祐^{*4}

要旨: コンクリート液相中の硫酸イオン濃度はポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤のセメントへの吸着に影響を与え, 硫酸イオン濃度の変動がポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の分散能力変動の原因となる。本研究では, 硫酸イオン濃度の変動による吸着への影響が少なく, 分散能力の変動も少ない減水剤構造について検討した。その結果, 側鎖が長い分子が硫酸イオン濃度の影響を受けにくく, 主鎖の構造にも影響されることが分かった。

キーワード: ポリカルボン酸, 硫酸イオン, 吸着, 分子構造, 分子量, 流動性

1. はじめに

近年, 高強度コンクリート, 高流動コンクリートなどの高性能コンクリートには, ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤が必須の材料となっている。ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤はその優れた減水能力と流動性保持能力が特徴であり, 最近では多くの種類の市販品がある。

これら最新の減水剤であっても, 一つの問題点として, フレッシュコンクリートの流動性の制御が難しいことが上げられる。使用材料, 例えばセメントに限ってみてもその種類, 生産メーカー, 製造ロットなどによって流動性は変化する可能性があり, さらに練り混ぜ条件や環境によっても流動性は変動することが知られており, 「セメントと減水剤の相性」と言われている。

既に, この「相性」について多くの研究がある¹⁻¹¹⁾。最近の研究では, ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤はセメント粒子表面に平衡的に吸着しており, 練り混ぜ水中の硫酸イオンの存在がその吸着平衡を脱離側に移動させるとする報告もある¹²⁾。硫酸イオン濃度に大きな影響を及ぼすのはセメント中の硫酸アルカリ量である

ことから, 硫酸アルカリが重要であると考えられている場合も多い^{3, 4)}。

ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤のセメントとの相性現象についての理解は深まり, コンクリート液相中の硫酸イオン濃度が重要であることが分かり, 作用機構の理解も進展した。次のステップとしては, 実用的にポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用したコンクリートの流動性をいかに制御するかということである。

前述の結果からは, 液相中の硫酸イオン濃度を制御すればよいということになる。しかし, コンクリートの液相中の硫酸イオン濃度は温度や材齢によっても変化し, 硫酸イオン濃度を一定に制御することは容易ではない^{9, 13-15)}。

そこで, 液相中の硫酸イオンにその分散性が影響を受けにくいポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤が望まれる。本報告では, 種々のポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用い, 硫酸イオンの添加がポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤添加セメントペーストの流動性へおよびす影響を調べ, 硫酸イオン濃度の変動に強い減水剤構造を見出す手がかりを得ることを目的とした。

*1 太平洋セメント(株)佐倉研究所セメント化学グループ主任研究員 理修 (正会員)

*2 太平洋セメント(株)佐倉研究所コンクリート用混和材料グループ副主任研究員 工修 (正会員)

*3 太平洋セメント(株)佐倉研究所コンクリート用混和材料グループ副主任研究員

*4 太平洋セメント(株)佐倉研究所セメント化学グループリーダー 工博 (正会員)

表-1 セメントのキャラクター

	化学成分 (mass%)											ブレン比表面積 (cm ² /g)
	Ig.loss	Insol	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	f.CaO	
NPC	2.2	0.1	20.9	4.7	2.9	64.7	1.3	2.0	0.31	0.49	0.4	3250

2. 実験

2.1 材料および配合

セメントとしては市販の普通ポルトランドセメント (NPC) を用いた。そのキャラクターを表-1 に示す。

ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤 (PC) としては、ポリオキシエチレン側鎖を有するメタクリル酸系共重合物の試作品を使用した。試作品の化学構造について分子量と側鎖の長さを評価した。分子量はポリオキシエチレンを標準試料とした寸法排除クロマトグラフィ (SEC, 使用カラム Shodex OHpack SB806M, 溶離液 NaNO₃-50mM) により測定し、数平均分子量を計算した。側鎖長さについては核磁気共鳴分析 (NMR) を用い推定した。側鎖長さについては、基本構造であるオキシエチレンの繰返し数で示した。

表-2 に測定結果を示す。分析結果によると、側鎖長さが一定で、分子量が異なるものが4種類および側鎖長さが異なるものが1種類であった。

硫酸イオン濃度を変化するために硫酸アルカリを用いた。添加した硫酸アルカリとしては、Na₂SO₄ (特級試薬) を用いた。

2.2 流動性の評価

流動性はセメントペーストを用い、20℃ 80%RH 下にて評価した。ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の添加量はセメントの 0.8 wt% (市販の溶液)、水セメント比は 30 %, 練り混ぜ量はセメント 500 g/バッチとした。ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤は練り混ぜ水に溶解させ使用した。練り混ぜはホバートミキサを用い、1 分間低速で混合後、3 分間高速で混合した。硫酸アルカリを添加する場合は、練り混ぜ水にあらかじめ溶解添加した。

表-2 混和剤のキャラクター

混和剤の種類	分子量	側鎖鎖長さ
	(数平均)	オキシエチレン繰返し数
PC1	10624	23
PC2	17702	40
PC3	13055	23
PC4	9157	23
PC5	7643	23

流動性は JASS 15 M103-3.5 に従い、練り混ぜ直後の引抜きフロー (f) を測定した。流動性の指標としては相対フロー面積比 (Γ) を式 (1) により計算した。

$$\Gamma = f^2/50^2 - 1 \quad (1)$$

2.3 セメントペースト液相分析

流動性評価と同じセメントペーストから遠心分離 (13.5G, 1 分) により液相を抽出し、減水剤吸着量を分析した。練り混ぜ水中の減水剤濃度を全有機炭素測定器により定量し、練り混ぜによる減少量をセメントへの吸着量とした。

2.4 分子構造シミュレーション

ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤分子の立体構造を把握するため、分子動力学に基づくコンピュータシミュレーションを行った。ソフトウェアは EWS 上の Molecular Science Inc.製 Insight II を使用した。計算対象は、ポリオキシエチレンを側鎖とするメタクリル酸系高分子とした。側鎖のポリオキシエチレンの長さがオキシエチレンの繰返し数 20、分子中に含まれる側鎖数を 6、重合させるモノマー数 (主鎖重合度) を 19 とし、総分子量約 7000 の分子について、真空中で安定な構造を計算した。

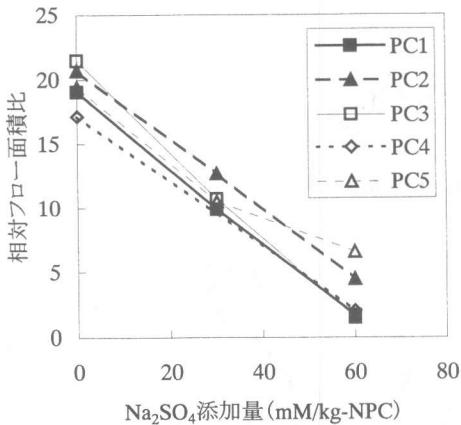


図-1 ポリカルボン酸系高性能AE減水剤添加セメントペーストの流動性に及ぼす硫酸塩の影響

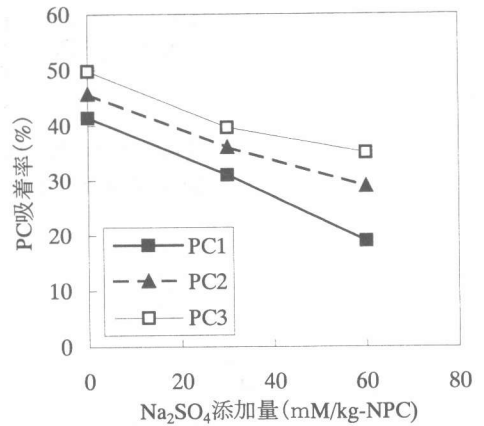


図-2 硫酸塩の添加が減水剤吸着率に及ぼす影響

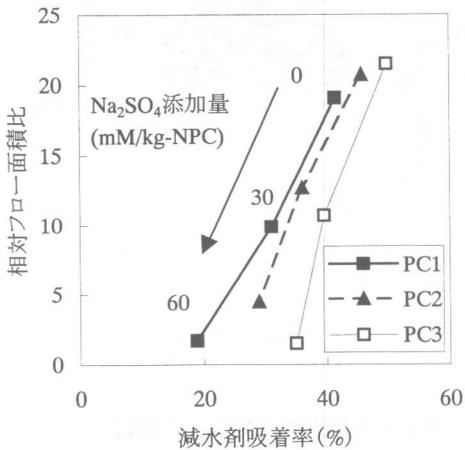


図-3 硫酸塩の添加が減水剤吸着率とペーストの流動性の関係に及ぼす影響

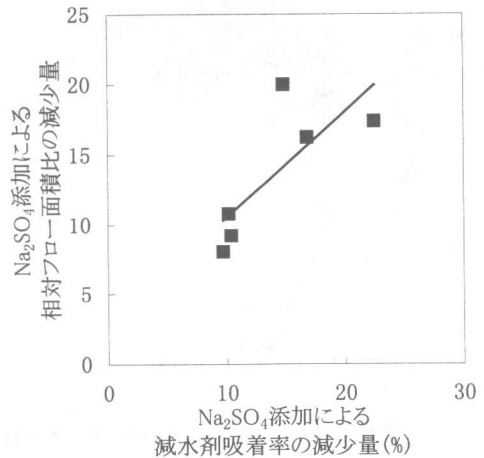


図-4 硫酸塩の添加による減水剤吸着率と流動性の変動の関係

3. 結果と考察

3.1 流動性に及ぼす Na₂SO₄ の影響

図-1 に Na₂SO₄ を添加した場合のセメントペーストの流動性変化を減水剤毎に示す。全体的には、Na₂SO₄ 添加量の増加に従い、直線的に相対フロー面積比は低下した。その低下の程度は、減水剤種類により異なった。

ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の硫酸イオンによる分散性の低下と、減水剤分子のセメント粒子への吸着量の硫酸イオンによる減少が対応するという報告¹²⁾がある。そこで、いくつかの水準について、Na₂SO₄ の添加による減水剤の吸着率変化を評価した。その結果を図-2

に示す。Na₂SO₄ の添加により、直線的に吸着率は減少した。吸着率の Na₂SO₄ 添加による低下の程度も、流動性の低下と同様に、減水剤種類により異なった。

図-3 に減水剤吸着率と相対フロー面積比の間の関係に Na₂SO₄ 添加が与える影響を示す。Na₂SO₄ 添加による変動は、相対フロー面積比と減水剤吸着率関係において直線的であった。このことから、予想通り、Na₂SO₄ 添加により減水剤吸着率が減少し、これに従い流動性も低下したものと考えることができる。

また、この関係から、Na₂SO₄ 添加による流動性の減少の大小は、Na₂SO₄ 添加による吸着

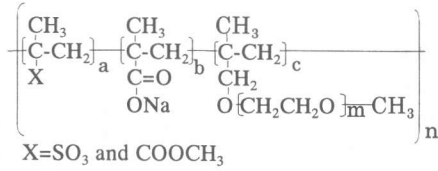


図-5 メタクリル酸系減水剤の分子構造

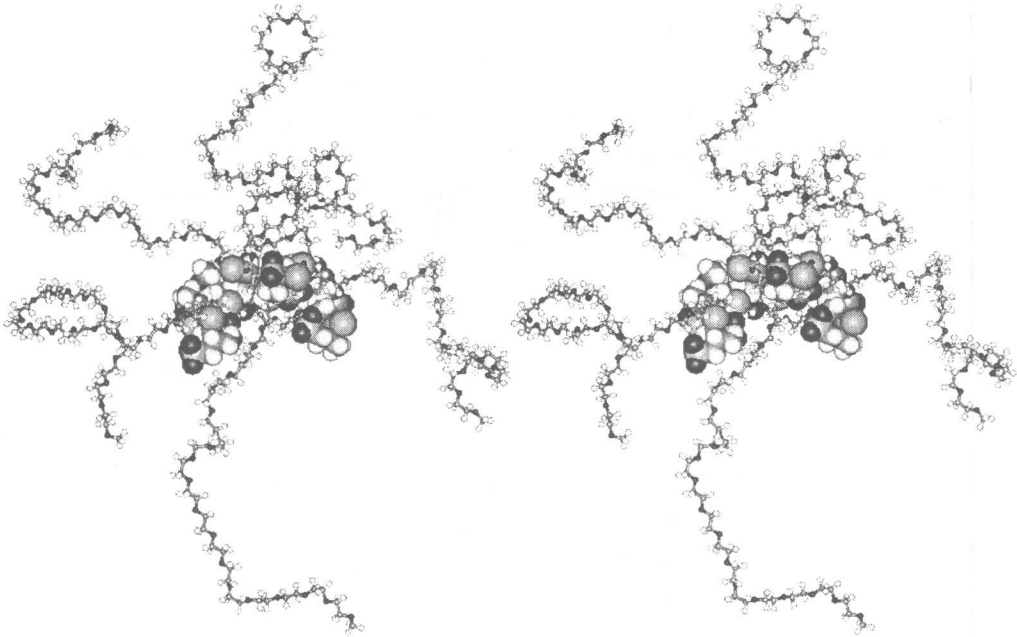


図-6 コンピュータシミュレーションによるメタクリル酸系減水剤の立体構造

率の変動に対応していると考えられる。そこで、Na₂SO₄ 添加による吸着率の変動と相対フロー面積比の変動の関係を調べた。その結果を図-4 に示す。この結果から、ばらつきはあるものの Na₂SO₄ 添加による減水剤吸着率の減少量が大きいほど流動性の減少量も大きいことが分かる。すなわち、Na₂SO₄ 添加によりセメント粒子から脱離する減水剤の量は減水剤種類により異なるが、その脱離の程度によりペーストの流動性の低下は決まると考えられる。

3.2 減水剤立体構造のシミュレーション

減水剤毎に Na₂SO₄ 添加により流動性が低下する量が異なったが、このことは減水剤構造を最適化することで、硫酸イオン濃度の影響を受け難い減水剤を分子設計することができる可能

性を示していると考えられる。そこで、分子構造と Na₂SO₄ 添加によるポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤添加セメントペーストの流動性変化の関係について考察する。

ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤はカルボキシル基がセメント表面への吸着部位であると考えられている⁷⁾。分子の吸着を考えるために、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤分子の立体構造を分子動力学を考慮したコンピュータシミュレーションにより調べた。解析した減水剤の基本化学構造を図-5 に示す。解析対象はメタクリル酸共重合体を主骨格としたポリオキシエチレン側鎖を含む高分子分である。コンピュータシミュレーションの結果の一例を図-6 に示す。図では理解しやすいように、主鎖の部分の

原子についてはファンデルワールス半径を示し、側鎖の部分の原子については線で示した。図-6はステレオ図であり、左図を左目で、右図を右目で見ることにより立体感を得ることができる。

図-6によると、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤分子は、主鎖を中心に側鎖をあらゆる方向に自由に伸ばしていた。側鎖は均一に広がるのではなく、ランダム的うねっており、場所によっては絡み合うような構造も取りうるようである。主鎖に関しても直線状とはならず、うねりをもって伸びた構造であった。

太田¹⁶⁾は、側鎖と主鎖の長さの比率を変化させたポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤をもちい、溶液中の塩濃度変化によりどのようにポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤が液相中で寸法変化するかについて、多角度光散乱検出器を用いて評価したデータを示した。この検討では、主鎖比率のより大きいものが液相中のイオン濃度変化により大きく寸法を変化させた。この結果はこの分子構造の主鎖の収縮が大きく側鎖の収縮は小さいということを示している。

液相中のイオン濃度変化による主鎖の広がりが増える原因としては、主鎖に含まれるカルボキシル基のかい離度が変化する可能性が考えられる。そこで、分子シミュレーションにおいて、主鎖中のカルボキシル基のかい離度を変化させて、主鎖の広がりを比較した。

カルボキシル基のかい離度を 100%とすると主鎖長さ（エネルギー的にありえる 5,000,000 個の回転異性体分子から各々の主鎖の末端距離を求め、主鎖の回転二乗半径の平方根を計算した）は 1.76nm となり、かい離度を 0%とすると 1.69nm であった。カルボキシル基がかい離れたほうが主鎖の広がりが大きい結果となった。本検討は真空中での計算結果であり、水中での分子の寸法変化に関して定量的なことは言えないが、液相中のイオン濃度変化により、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤分子中のカルボキシル基のかい離度の変化が生じ、主鎖長さが変化している可能性は十分あると考えられる。

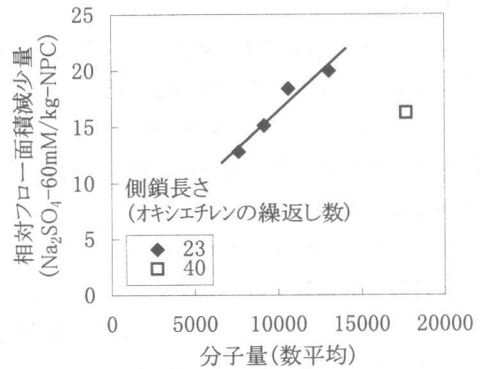


図-7 分子量と硫酸塩添加による流動性低下の関係

3.3 減水剤分子構造と硫酸アルカリによる流動性低下の関係

以上より、分子寸法に関しては、硫酸アルカリが増えるなどしてイオン濃度などが増加した場合には主鎖が収縮する可能性があることが分かった。流動性に関しては、液相中の硫酸イオン濃度が増加する場合には減水剤分子の吸着が阻害されることが分かった。硫酸アルカリによる分子収縮と吸着阻害の因果関係は明らかではないが、主鎖中のカルボキシル基で吸着が起きていると考えるならば、主鎖の長さが減水剤の吸着に関係している可能性があると思われる。

本検討で用いた減水剤の構造詳細は不明であり、主鎖長さなどを計算することはできないが、側鎖長さが一定の水準を含むことから、その代わりに分子量を考えた。分子量と NPC-1kg 当り Na₂SO₄-60mM 添加した場合の相対フロー面積比の低下量の関係を調べた。その結果を図-7に示す。両者は正の相関を示し、分子量が大きいものほど流動性低下量が大きかった。この傾向を外挿して予測すると、側鎖長さが長いものが硫酸イオンの影響を受け難いと予想できる。

主鎖の構造詳細が不明であり、本検討ではこれ以上の考察はできないが、液相中のイオン濃度による減水剤のセメント粒子への吸着には、分子構造中の主鎖の構造と側鎖の長さが重要であると考えられる。今後、さらに減水剤構造を解析することが作用機構の明確化に必要である。

4. まとめ

コンクリート液相中の硫酸イオン濃度の影響を受け難いポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の分子構造について、セメントペーストを用い、硫酸アルカリ添加による流動性低下と減水剤分子構造を結び付けて検討した。

その結果、硫酸アルカリ添加による減水剤吸着量の減少が相対フロー面積比の減少と対応していた。硫酸アルカリ添加による減水剤吸着量の減少は側鎖長さが長い場合に少なかった。また、減水剤の主鎖の構造とも関連があることが予測された。

謝辞：本研究に用いた減水剤は竹本油脂（株）第三事業部高橋智雄氏により提供していただいた。ここに記して感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 服部健一, 岡田英三郎, 水沼達也: 普通ポルトランドセメントの性質と高性能減水剤による分散, セメント技術年報, No.38, pp.122-125, 1984
- 2) Tagnit-Hamou, A and Aitcin, P.C.: Cement and superplasticizer compatibility, World Cement, pp.38-42, Aug., 1993
- 3) 山口修, 他: 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
- 4) 松久真人, 他: セメントのキャラクターが β -ナフタレンスルホン系またはポリカルボン酸系分散剤を添加したセメントペーストの流動性に及ぼす影響, JCI 年次論文報告集, Vol.20, No.2, pp.76-72, 1998
- 5) 浅上修, 五十嵐秀明, 米田俊一: 早強セメントの流動性に影響を及ぼす因子に関する検討, セメント技術大会講演要旨, No.52, pp.2-3, 1998
- 6) 名和豊春, 他: 高性能減水剤添加系におけるセメントの流動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.20, No.2, pp.25-30, 1998
- 7) 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 Res., Vol.25, No.2, pp.353-364, 1995
- 8) 山田一夫, 本間健一, 羽原俊祐: 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
- 9) 岡村隆吉, 他: 練混ぜ温度が高ピーライトセメントの流動特性に及ぼす影響, コンクリート工学論文集, Vol.6, No.2, pp.127-137, 1995
- 10) 大野晃, 中村昌士: ポリカルボン酸系混和剤の高ピーライト系セメントに対する吸着挙動, セメント・コンクリート論文集, No.50, pp.892-897, 1996
- 11) Coppola, L. et al.: Influence of the sulfate level in the clinker phase on the performance of superplasticized concretes, Malhotra, V. M. (ed.), 5th Int. Conf. on Superplasticizers and Other Chem. Admixtures in Concrete, SP-173, ACI, pp.187-202, 1997
- 12) 山田一夫, 羽原俊祐, 松久真人: 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
- 13) 山田一夫, 本間健一, 羽原俊祐: セメントペースト液相組成の定量方法, 日本セラミックス協会年會講演要旨集, p.452, 1998
- 14) 山田一夫, 羽原俊祐, 本間健一: 風化によるセメントの水和活性の変化と偽凝結現象, コンクリート工学論文集, Vol.9, No.2, pp.91-99, 1998
- 15) 柳澤太一, 山田一夫, 羽原俊祐, 須藤俊吉: 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(投稿中)
- 16) 太田晃, 魚本健人: ポリカルボン酸系分散剤の分散作用機構に関する検討, セメント・コンクリート論文集, No.52, pp.138-143, 1998