

論文 ポリカルボン酸系分散剤の化学構造が流動性に及ぼす影響

飯場 栄二*1・木之下 光男*2・稲垣 順司*1・名和 豊春*3

要旨：グラフト鎖長の異なるグラフト共重合体(以下、共重合体という)を合成して、その化学構造がセメントの流動機構に及ぼす影響について検討した。その結果、共重合体のセメント分散性能はポリオキシエチレン鎖の長さにより大きな影響を受けることが分かった。即ち、グラフト鎖が長く主鎖の短い共重合体は練混ぜに必要とする時間が短く、直後の流動性が優れている一方、流動保持性は低下する傾向が見られた。また鎖長の異なるグラフト鎖を持つ共重合体は良好な流動性能と流動保持性能を有し、且つセメント粒子に対する吸着量が少なく凝結遅延性が少ないことが分かった。

キーワード：高性能AE減水剤, ポリカルボン酸, グラフト鎖, 流動性, 吸着, ゼータ電位

1. はじめに

近年、ポリエチレンオキシドをグラフト鎖とするポリカルボン酸系分散剤が高強度コンクリートや高流動コンクリートなどのハイパフォーマンスコンクリート用高性能AE減水剤として広く使用されている¹⁾。これらポリカルボン酸系分散剤は共重合体から成り、その分子量、分子量分布、グラフト鎖の長さ、構成成分の組成比率など分子骨格のバランスを変化させることにより分散性能の異なる減水剤を合成することができる。そのため各用途に最適な高性能AE減水剤を提供するためには、これら減水剤の化学構造と分散作用の関係性を明らかにする必要がある。

本研究では、分子設計によりポリオキシエチレン鎖長を変化させ、グラフト鎖長の異なる4種類の共重合体を合成し、これら共重合体の化学構造が普通ポルトランドセメントの流動性に及ぼす影響について調べることを目的とした。モルタルの練混ぜ時間とその流動性及び流動保持性、分散剤添加量と流動性の関係、セメント粒子への吸着量、ゼータ電位、初期水和の発熱速度等の基礎的な性質の把握について検討を行った。また、異

なる種類のセメントを用いた時の共重合体の挙動についても調査を行った。

2. 実験概要

2-1 使用材料

(1)高性能AE減水剤

共重合体は図-1に示すように末端スルホン基を有する水溶性のポリカルボン酸基含有多元ポリマーであり、その組成比率を表-1に示した。本実験ではその分子モデルとしてエチレンオキサイド(EO)の付加モル数(n)が23モル、45モル、68モルから成る3種類の共重合体(それぞれP1, P2, P3と略記)及びEOの付加モル数の異なる2

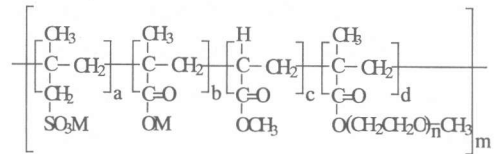


図-1 グラフト共重合体の化学構造

表-1 グラフト共重合体の組成比率(mol%)

単量体 a	単量体 b	単量体 c	単量体 d
2~10	40~70	3~18	5~30

*1 竹本油脂(株)第三事業部開発研究グループ研究員 工修 (正会員)

*2 竹本油脂(株)第三事業部開発研究グループリーダー 工博 (正会員)

*3 北海道大学大学院助教授 社会基盤工学専攻 工博 (正会員)

表-2 使用セメントの物性

セメントの種類	鉱物組成(%)				ブレン値 (cm ² /g)	密度 (g/m ³)
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF		
普通(OPC)	52	23	9	9	3250	3.16
低熱(LHC)	32.5	50.9	2.4	7.6	3490	3.22

種類の側鎖(45 モルと 23 モル)を有する共重合体(P4)を合成して用いた。

また、一般に水溶性高分子はその分子量と機能の発現性に密接な関連がある²⁾ことが知られており、本実験では分子量をコントロールして 4 種類のいずれの共重合体もその質量平均分子量がほぼ一定の範囲内(43000~47000)に入るものを合成し、固形分濃度を 30%に調製した分散剤水溶液として用いた。また、比較に用いたナフタレン系分散剤(NS)及びメラミン系分散剤(MS)は代表的な市販品(高性能減水剤)を用いた。

(2)セメント(C)

セメントは普通ポルトランドセメント(OPC)及び低熱ポルトランドセメント(LHC)を用いた。これらセメントの鉱物組成及び物理的性質を表-2 に示す。

(3)細骨材(S)

モルタルテストに於ける細骨材は大井川産系川砂(比重=2.63, FM=2.77)を使用した。

2-2 試験方法

(1) モルタルの流動性

5L 容量のモルタルミキサにセメント、砂、水(共重合体を含む)を投入し、温度 20℃、湿度 80% の条件下で所定時間練り混ぜた(S/C=2.0, W/C=0.40)。その後、JIS R 5201 の方法に準じてフロー試験を行い、フローコーンを引き上げた後のモルタルの拡がり値を測定し、そのフロー値の大小で流動性を評価した。流動性の経時変化は 20℃で所定時間、静置したものをサンプリングして測定した。なお、この試験における共重合体(分散剤)の添加量は、その水溶液のセメント質量に対する質量百分率で示した。

(2)セメントペーストの流動性

20℃、湿度 80%の条件下、共重合体を溶解させた練混ぜ水とセメントとから成るセメントペ

ースト(W/C=0.30)を所定時間練り混ぜた後、JASS 15 M103-3.5 の方法に準じてフロー試験を行った。なお、以下のセメントペーストを用いた試験では共重合体の添加量はセメント質量に対する固形分換算値の質量百分率で示した。

(3)吸着量の測定

共重合体を溶解させた練混ぜ水にセメントを加え(W/C=0.30)、20℃温度下、3 分間練り混ぜた後、遠心分離により液相部分を分離し、その液相中に存在する共重合体の濃度を高速液体クロマトグラフィー(島津製作所社製)で測定した。カラムは Shodex OHPak SB-802.5HQ、溶離液 100mM NaNO₃ aq.を用いて定量した。吸着量は吸着前後における液相中の共重合体溶存量の差から算出した。

(4)ゼータ電位の測定

セメント 10mg を予め所定量の共重合体を溶解させた水溶液 100g に加えた後、超音波振動により分散させ、電気泳動法(PEN KEM 社製 LAZZER ZEE METER Model 501)によりゼータ電位を測定した。

(5)水和発熱速度の測定

吸着量測定と同じセメントペーストを所定時間練り混ぜた後、双子型伝導微少熱量計(東京理工社製)を用いて 20℃において水和発熱速度を測定した。

3. 実験結果及び考察

3-1 初期流動性に及ぼす練混ぜ時間の影響

図-2 に普通ポルトランドセメントを用いたモルタルの練混ぜ時間とその流動性の関係を示す。練混ぜ時間を 1 分とした時、長いグラフト鎖を有する共重合体(P3→P2→P1)ほど優れた流動性を示した。一方、練混ぜ時間を更に長くすると短い練混ぜ時間で最も優れた流動性を示した共重

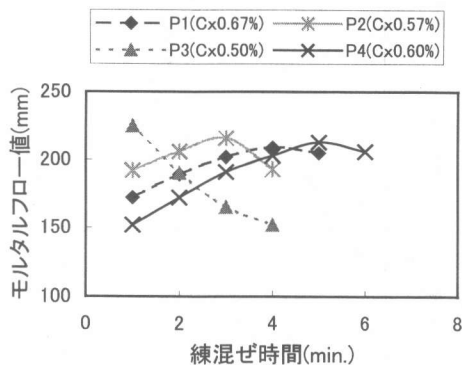


図-2 練混ぜ時間と流動性の関係

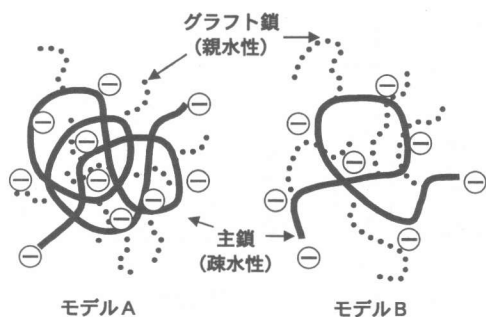


図-3 グラフト共重合体の分散モデル

合体P3において流動性が低下する傾向が認められた。また、長さの異なるグラフト鎖を有する共重合体P4は本実験において練混ぜに必要とする時間が最も長くなった。

共重合体は分子内にアニオン基としてカルボキシル基とスルホン基を持つ水溶性の高分子電解質であり、通常、水溶液中ではランダムコイル構造をとって広がるが、セメント分散液のような無機塩の存在する環境下では溶解性が低下して糸まりのように縮まると考えられる³⁾。ここで図-3に示すようにセメント分散液中ではグラフト鎖長が短く相対的に主鎖の長い共重合体P1(モデルA)は、無機塩の影響を大きく受けて糸まり構造を取り、アニオン基を内側に向けて縮まり易いと考えられ、セメント粒子に吸着して配列するまでにある程度時間を必要とすると考えられる。一方、長いグラフト鎖長を有する共重合体P3(モデルB)は主鎖が短い分、複雑な糸まり状になりにくいと推測され、そのためセメント粒子に対する吸着・配列が速く、練混ぜに必要とする時間が

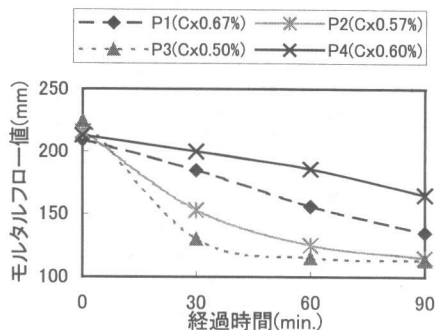


図-4 流動性の経時変化

相対的に短くなるものと推察される。

3-2 流動性の経時変化

上述の練混ぜ時間の影響を考慮して共重合体P1においては4分間、P2は2分間、P3は1分間、P4は5分間練り混ぜ、モルタルフローを測定した。図-4に練混ぜ直後のフロー値とその後、30分、60分、90分放置した時のフロー値の結果を示す。P1、P2、P3の比較ではグラフト鎖長の長い共重合体ほど少ない添加量で練り混ぜ後に所定の流動性が得られるが、流動保持性が低下する傾向が見られた。一方、長さの異なるグラフト鎖を有する共重合体P4はそれらと比較して最も優れた流動保持性を示した。本実験で見られたような流動保持性能の差には共重合体がセメント粒子に吸着し、配列するまでの速度の差が大きく影響しているものと考えられる。即ち、グラフト鎖長の短いP1は拡散し、吸着・配列するまでの時間が長いため、時差吸着が引き起こされ、結果的に初期の流動発現性は小さいが、流動性の低下が少なくなるものと考えられる。

3-3 混和剤添加量と流動性の関係

図-5に共重合体の添加量とセメントペーストの流動性の関係を示す。これによると普通ポルトランドセメント及び低熱ポルトランドセメントのいずれのセメントにおいてもグラフト鎖が長いものほど、所定の流動性を得るのに必要な共重合体添加量が少なくなる傾向があることが分かった。坂井⁴⁾や吉岡⁵⁾らは立体障害効果による全ポテンシャルエネルギーの理論的な計算を行っており、それによるとグラフト鎖長が長くなるに

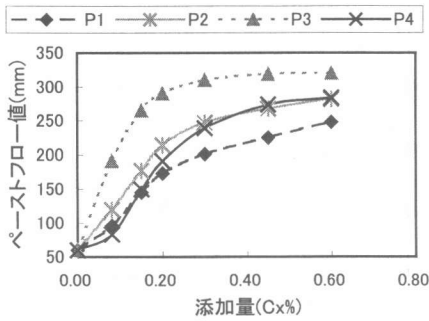


図-5 分散剤添加量とセメントペースト (OPC) の流動性

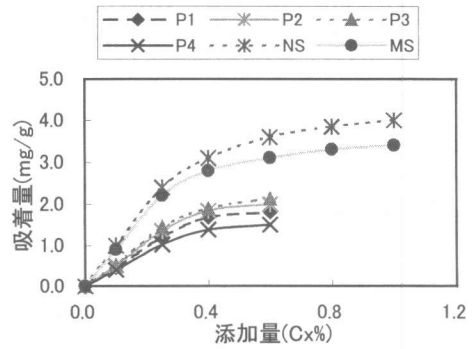


図-7 セメント粒子(OPC)に対する 分散剤吸着量

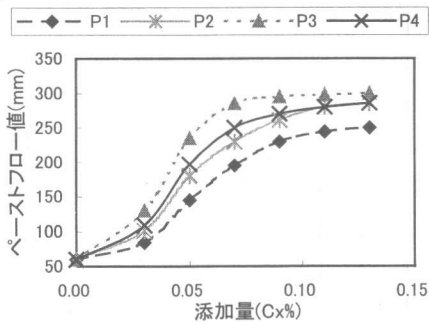


図-6 分散剤添加量とセメントペースト (LHC) の流動性

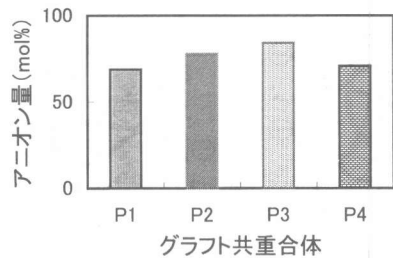


図-8 グラフト共重合体のアニオン量の比較

従い、反発力が発生する粒子間距離が長くなる、即ち分散性能が向上するとしている。今回の結果は、この説に合致するものと考えられる。

また、図-6に見られるように低熱ポルトランドセメントを使用した場合の共重合体の添加量は普通ポルトランドセメントの時と比較して1/4～1/2程度で同等な流動性が得られることが分かった。この結果はセメントの性能と分散剤の性能との組み合わせによる相乗効果⁶⁾として把握することができる。

3-4 セメント粒子への分散剤の吸着

図-7に各共重合体の普通ポルトランドセメント粒子への等温吸着線を示す。グラフト鎖長の比較では、長いグラフト鎖よりも短いグラフト鎖を有する共重合体の方が吸着量が若干少なくなる傾向が見られた。また、本実験において長さの異なるグラフト鎖を持つP4が最も少ない吸着量を示し、興味ある結果が得られた。このようにセメ

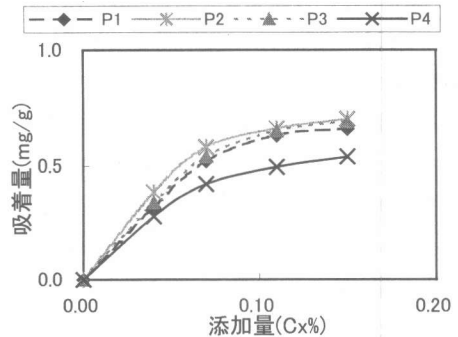


図-9 セメント粒子(LHC)に対する 分散剤吸着量

ント粒子に対する共重合体の吸着量を左右する因子としては共重合体自身の化学構造の相違が大きく寄与しているものと考えられる。即ち、今回の実験結果は図-8に示すように共重合体中に含まれるアニオン量(カルボキシル基とスルホン基の含み量)と相関が見られ、アニオン量が少ない共重合体ほどセメント粒子に対する吸着量が

低くなる傾向が見られた。

一方、セメントの種類を低熱ポルトランドセメントに変えた場合、**図-9**に示したように普通ポルトランドセメントに対する吸着量と比較して全体的に吸着量の値が小さくなる傾向が認められた。中村⁷⁾らはセメント構成化合物へのポリカルボン酸系分散剤の吸着量に関して詳細に検討を行っており、 C_3A 及び C_4AF への吸着量が C_3S に比べて多いことを明らかにしている。また、名和⁸⁾らはNS系高性能減水剤のセメント鉱物への吸着速度について報告しており、それによると接水のごく初期に C_3A 、 C_4AF への優先的な吸着が起り、その後で C_3S への吸着が始まるため、セメントの大半を占める C_3S や C_2S への吸着量は C_3A や C_4AF などの間隙相の吸着量に依存するとしている。今回の実験においても C_3A 含有量の少なく、 C_2S 量の多い低熱セメントにおいて同様の傾向が見られ、良く一致した結果となっている。

3-5 表面電位と流動性の関係

従来、NS系やMS系分散剤のような線状高分子はDLVO理論により、それらがセメント粒子表面に吸着することによってセメント粒子の表面近傍がマイナスの電荷を帯び、粒子同士が互いに静電反発することによって分散すると説明されている⁹⁾。一方、ポリオキシエチレン鎖を側鎖として有する共重合体では親水基であるポリオキシエチレングラフト鎖を分散媒の水溶液中に伸ばし、アニオン基をセメント粒子に向けて吸着することにより、静電反発力よりも立体障害効果による寄与が大きく、セメント粒子を安定に分散すると考えられている。今回の実験において**図-10**に見られるように共重合体のゼータ電位は $-15\sim-20\text{mV}$ となり、NS系やMS系高性能減水剤の電位と比較して絶対値は小さいが、比較的大きな値となった。このことはこれら共重合体の分散作用としては立体障害効果の寄与も大きい、一方で静電反発力による効果も無視できないことを示唆していると考えられる。

また、**図-11**に低熱ポルトランドセメントを用

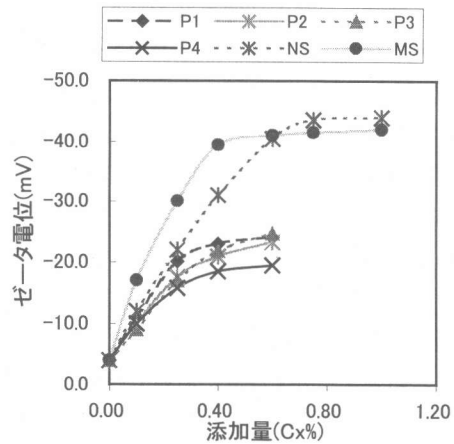


図-10 普通ポルトランドセメントにおける分散剤添加量とゼータ電位の関係

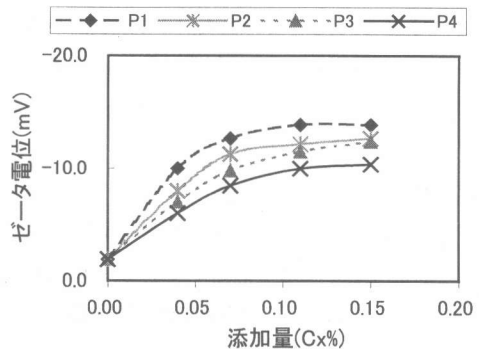


図-11 低熱ポルトランドセメントにおける分散剤添加量とゼータ電位の関係

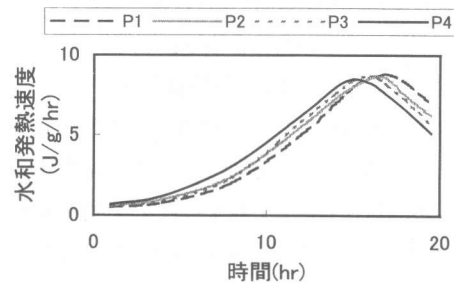


図-12 分散剤の種類と水和速度の関係

いた時のゼータ電位の測定結果を示す。これより普通ポルトランドセメントで得られた値と比較すると、吸着量が少ないことと関連してのゼータ電位の絶対値は小さくなる結果が得られた。

3-6 水和反応に及ぼす影響

普通ポルトランドセメントを用い、共重合体の

添加量を一定にした条件下でセメントペーストの水和発熱速度を測定した。その結果をそれぞれ図-12に示す。これよりグラフト鎖長の長い共重合体の方が初期の水和発熱速度が速く、凝結遅延性が少ない傾向が見られた。更にグラフト鎖の長さが異なるP4が最も凝結遅延性が低いことも明らかとなった。この結果はアニオン量が最も少なく、セメント粒子への吸着量が最も少ないP4の化学構造状の特徴である考えられる。

以上の結果より分子設計において適切な長さのグラフト鎖を選択しアニオン量を最適化することにより、初期の流動性能とその保持性能の向上を図ることが可能であり、且つ凝結遅延性も低減できることが分かった。その観点から異なる長さのグラフト鎖を有する共重合体P4は性能バランスの取れた分散剤として有効であると考えられる。

4. まとめ

ポリオキシエチレングラフト鎖長の異なる共重合体を用いてその化学構造がセメントの流動性に及ぼす影響について調べた結果、以下のような知見が得られた。

- (1)グラフト鎖長の長い共重合体(P3)ほど練混ぜに必要とする時間は短く、練混ぜ直後に優れた流動性を示すが、流動保持性は逆に低下した。一方、グラフト鎖長の短い共重合体(P1)は、逆に練混ぜ時間は長くなるが、流動保持性は優れていた。この原因としてはセメント分散液中での無機塩の影響を受ける高分子電解質としての共重合体の広がり形態及びセメント粒子に対する吸着・配列の速さなどが大きく関与しているものと考えられる。
- (2)グラフト共重合体はゼータ電位がNS系やMS系と比較して小さいが、静電反発力による効果も無視できず、立体反発力との相乗効果により、セメント粒子を分散安定化していると考えられる。特にグラフト鎖の長い共重合体では吸着・配列直後の立体反発力が大きく、そのため優れたセメント分散性能を示すが、その分散状態が安定に

保たれる時間はグラフト鎖長の短い共重合体に比べて短い傾向を示した。

- (3)長さの異なるグラフト鎖を持つ共重合体P4は、流動性能と流動保持性能の双方においてバランスの優れた性質を有し、しかもセメントに対する吸着量が少ないため、凝結遅延性が小さいことが分かった。

参考文献

- 1)木之下光男:コンクリート用化学混和剤の最近の技術開発動向, セメント・コンクリート, No. 608, pp. 12-21, 1997. 10
- 2)Uchikawa, H.:Function of Organic Admixture Supporting High Performance Concrete, RILEM Proceedings PRO 5, pp.69-96, 1999.3
- 3)篠田耕三:溶液と溶解度, 第3版, 丸善, pp.133-134, 1991
- 4)坂井悦郎, 大門正機:粒子間ポテンシャルの計算による高性能AE減水剤の作用機構, セメント・コンクリート, No.595, pp.13-22, 1996.9
- 5)吉岡一弘, 坂井悦郎, 大門正機, 北原文雄:セメント粒子の分散に及ぼす高性能減水剤の立体障害効果の役割, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.16, No.1, pp.335-340, 1994
- 6)Kinoshita, M., Suzuki, T., Soeda, K. and Nawa, T.:Properties of Methacrylic Water-Soluble Polymer as a Superplasticizer for Ultra High-Strength Concrete, 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures, SP-173, pp.143-162, 1997
- 7)中村昌士, 長岡誠一, 和田芳明, 春日忍:ポリカルボン酸系高性能AE減水剤のクリンカー鉱物への吸着特性, セメント・コンクリート論文集, No.49, pp.26-29, 1995
- 8)名和豊春:高ビーライト系セメントの現状, コンクリート工学, Vol.34, No.12, pp.16-25, 1996.12
- 9)服部健一:特殊減水剤の物性と高強度発現機構, コンクリート工学, Vol.14, No.3, pp.12-19, 1976.3