

論文 高性能 AE 減水剤の分散保持作用に関する定量評価

菅保 匠^{*1}・枝松良展^{*2}・大内雅博^{*3}

要旨: 水セメント容積比とポリカルボン酸系高性能AE減水剤の添加量を変化させたモルタルの流動性から、高い自己充填性が得られる低水セメント比の範囲において、高性能AE減水剤の粒子分散効果の経時変化を定量的に表す手法を提案した。本研究で用いた高性能AE減水剤の粒子分散効果は、高添加量の領域では練上り時よりも60~120分にかけて増加する傾向にあった。これは、単位表面積当たりの見かけ吸着量が練上り時よりも増加することが一因と考えられた。ただし、経時90~120分では、単位表面積当たりの見かけ吸着量が減少しても粒子分散効果は低下しないことから、粒子分散効果の経時変化には吸着した量以外の作用も考慮する必要がある。

キーワード: 高性能AE減水剤, ポリカルボン酸, 粒子分散効果, 経時変化, フロー, 漏斗

1. はじめに

コンクリート構造物の高耐久化が望まれている中で、施工の影響を受け難い自己充填コンクリートの適用は、材料面からの有効な一手法であると考えられる。自己充填コンクリートは、コンクリートの広がり度合いを表す変形性と材料分離抵抗性に影響を及ぼす粘性を、練上りから打込み終了時まで所要の範囲に満足させることが必要であり、これには、高性能AE減水剤(以下、SPと称する)の適用が不可欠である。経過時間で生じるコンクリートの変形性の低下および粘性の増大は、SPの粉体粒子を分散させる効果(以下、粒子分散効果と称す)が大きく影響を及ぼすが、粒子分散効果の経時変化はSPの種類で相違する場合があります。その評価方法および粒子分散効果の保持のメカニズム(以下、分散保持作用と称する)を明らかにすることが、今後、SPの粒子分散効果の保持性をより向上させるために重要であると考えられる。

既に著者らは、SPの粒子分散効果の経時変化に関して、高い自己充填性を有すると考えられる低水セメント比の配合に銘柄の異なる3種類のポリカルボン酸系SPを用いて、モルタルフローから得られる相対フロー面積比(以下、 Γ_m と称す)と漏斗

の流下時間から得られる相対漏斗速度比(以下、 R_m と称す)の比を用いることで、SP毎に定量的な評価が可能なることを示した¹⁾。

本研究では、さらにこの手法をポリカルボン酸系SPの添加量と水セメント容積比を数点組み合わせさせた Γ_m と R_m の経時変化に適用し、任意の結合材に対するSPの粒子分散効果の経時変化に関する評価方法を提案するものである。これによって、高い自己充填性が得られる低水セメント比の領域において、SP毎に粒子分散効果の経時変化を表現することが可能になると考えられる。また、SPの粒子分散効果の経時変化の現象を、セメント粒子への見かけ吸着量およびセメント粒子の比表面積の経時変化から解析し、ポリカルボン酸系SPの分散保持作用について考察するものである。

2. 実験概要

使用材料、モルタルの配合および実験方法を表-1に示す。使用したセメント、細骨材およびSPは、それぞれ低熱ポルトランドセメント(以下、C)、陸砂(以下、S)、ポリカルボン酸系である。このうちSPは、図-1に示す様なポリエチレンオキサイドの側鎖を有するポリアクリル酸ポリマー

*1 ㈱エヌエムビー 中央研究所 混和剤開発第2グループ 博士(工学) (正会員)

*2 住友大阪セメント(株) セメントコンクリート研究所 博士(工学) (正会員)

*3 高知工科大学専任講師 工学部 社会システム工学科 博士(工学) (正会員)

表-1 使用材料, モルタルの配合および実験方法

| | | | | | | | | | | |
|------------------------|---|---|--|---------------------------------|----------|---------------------------------|------------------|------------------|-------------------|--|
| 細骨材 | 種別 | 表乾密度 | 吸水率 | 粗粒率 | 0.15mm以下 | 表面水率 | モルタル中の細骨材容積比 | | | |
| | 陸砂 | 2.59(g/cm ³) | 1.94% | 2.69 | 8% | 0.20% | 0.40 | | | |
| セメント | 種別 | 密度 | 比表面積 | | | C ₃ S | C ₂ S | C ₃ A | C ₄ AF | |
| | 低熱 | 3.24(g/cm ³) | ブルーノ: 3340(cm ² /g), BET: 0.78(m ² /g) | | | 23% | 56% | 3% | 11% | |
| SP添加量と水セメント容積比の組合せ | Cx1.0% | 0.91, 0.89, 0.87 | | Cx1.5%: 0.84, 0.81, 0.78 | | Cx2.3%: 0.795, 0.78, 0.76, 0.74 | | | | |
| | Cx1.15% | 0.87 | | Cx1.7%: 0.81, 0.795, 0.78, 0.76 | | ※水セメント質量比は22.8~28.1%に相当する | | | | |
| | Cx1.3% | 0.87, 0.84, 0.81 | | Cx2.0%: 0.78, 0.76, 0.74 | | | | | | |
| 練混ぜ方法 | S+C (低速: 30秒), 1次水 (低速: 120秒), 2次水+SP (低速: 120秒)の順にそれぞれ練り混ぜた。 ・ミキサ: ASTM C 305に準拠するもの ・1次水/セメント=76.4Vol.% ・試験温度20℃ ・練混ぜ量1.5リットル ※水セメント容積比0.74, 0.76は1次水の量以下になるため, 1次水/セメントをそれぞれ0.74, 0.76で練り混ぜた。 | | | | | | | | | |
| 相対フロー面積比(Γm) | | $((\text{フロー値})^2 - (\text{フローコーンの直径}=100\text{mm})^2) / (\text{フローコーンの直径}=100\text{mm})^2$ | | | | | | | | |
| 相対漏斗速度比(Rm) | | 10(秒) / 漏斗の流下時間(秒) | | | | | | | | |
| SPの見かけ吸着量 | 遠心分離(1800rpm, 10分間, 最小回転半径6.7cm, 最大回転半径11.3cm)を2ないし3回繰り返してモルタルから抽出したろ液に含まれる全有機炭素量を全有機炭素計で測定し, 全添加量から差し引いてセメント1gあたりに換算した量を単位セメント質量当たりの見かけ吸着量(mg/gと表示)とした。また, BET法によって得たセメントの比表面積で除した値を単位表面積当たりの見かけ吸着量(mg/m ² と表示)とした。 | | | | | | | | | |
| セメント粒子の比表面積 | モルタルをアセトンと混合して水和を停止させ, 40℃, R.H. 30%で24時間乾燥させた試料をガス流動式比表面積装置で測定した(N ₂ とHeの混合ガス, BET1点法)。測定前の予備乾燥条件は, 40℃(大気中)で1時間とした。 | | | | | | | | | |
| 液相中の無機イオン濃度 | SPの見かけ吸着量を求める際に得たる液をイオンクロマトグラフィで測定し, それをモル濃度に換算した。 | | | | | | | | | |

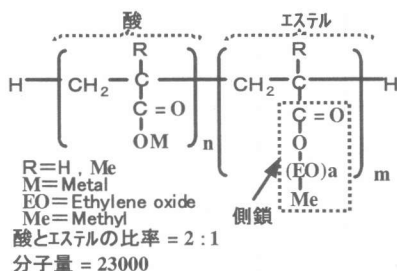


図-1 ポリカルボン酸ポリマーの基本分子構造

を用いた。モルタルの配合は, セメント質量の1.0~2.3%(以下, Cxと表示)のSP添加量に対して水セメント容積比を各々3~4点変化させ, 練上り直後(以下, 0分と称する), 60分, 90分および120分静置させた場合について, モルタルフロー, 漏斗流下時間, SPの見かけ吸着量, セメント粒子のBET比表面積, 液相中の各種イオン濃度(Na⁺, K⁺, SO₄²⁻)の測定を行った。このうち, モルタルの変形性の指標としてフロー値を Γm に, モルタルの粘性を表す指標として漏斗の流下時間を Rm にそれぞれ換算した。

3. SPの粒子分散効果の経時変化に関する評価方法

水粉体容積比一定でSP添加量を変化させた場合, Γm と Rm の間には式(1)の曲線関係が得られ, 図-2

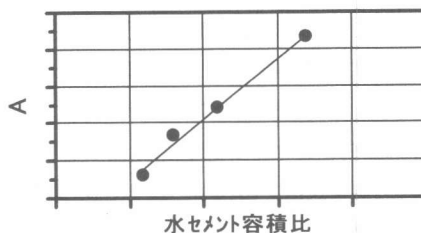


図-2 水セメント容積比とAの関係

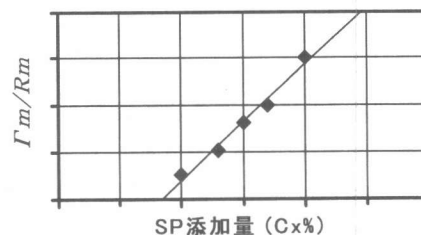


図-3 SP添加量と $\Gamma m/Rm$ の関係

のように水粉体容積比が大きいほど係数Aが増大する直線関係にあること。また, SP添加量一定で水粉体容積比を変化させた場合には式(2)の直線関係が得られ, 図-3のようにSP添加量の増加に伴い $\Gamma m/Rm$ が増大することから, $\Gamma m/Rm$ をSPの粒子分散効果の指標と見なすことが可能となる²⁾。

$$Rm = A \cdot \Gamma m^b \quad (1)$$

$$Rm = D \cdot \Gamma m \quad (2)$$

ただし, Aは水粉体容積比の大きさで定まる係数, DはSP添加量の大きさで定まる係数

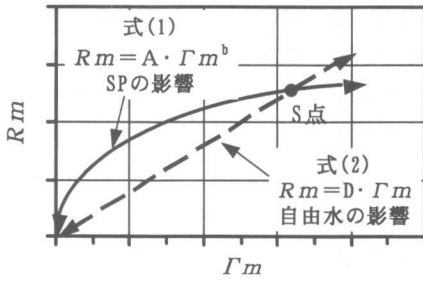


図-4 SPと自由水の作用の相違

さらに、SP無添加モルタルにおける Γm と Rm の経時変化の関係が式(2)の直線上を原点に向かって移動することから、式(1)、(2)の関係が時間の経過で変化するモルタルの流動性にも適用可能であることが明らかとなっている¹⁾。すなわち、図-4に示すように、ある変形性と粘性を有するモルタル(S点)が時間の経過で式(1)の曲線上を移動する場合、SP添加量を変化させた場合と同義であることからSPの粒子分散効果の増減によって生じているとみなせ、式(2)の直線上にあれば水粉体容積比の変化と同様であることから、見かけ上、流動性に寄与する(自由)水量の増減によって生じていることになる。

本研究では、SP添加量毎に水セメント容積比を3~4点変化させて得られる式(2)の関係から、経過時間毎に係数Dを求め、 $\Gamma m/Rm$ で表したSPの粒子分散効果の経時変化を図-3の様なSP添加量との関係で定量的に表すことを試みた。この手法を採用することにより、任意の結合材に対するSPの分散保持効果の評価が可能になるものと考えた。

4. 実験結果および考察

4.1 SPの粒子分散効果の経時変化

表-1に示したSP添加量と水セメント容積比の組合せにおける Γm と Rm の経時変化の関係を図-5に示す。図中の矢印で示したように、時間の経過で両者の関係は原点に向かい収束する傾向にある。高添加量ほど0分時に比べて60分以降の方が Γm は増大する傾向にあるが、 Rm はいずれの添加量においても単調に低下した。

図-5に示した Γm と Rm の経時変化の関係をSP添加量毎に式(2)の直線式で整理し、図-3の様な

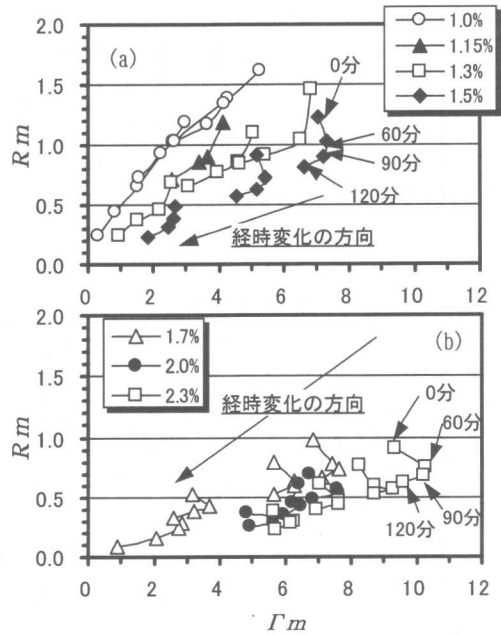


図-5 Γm と Rm の経時変化の関係

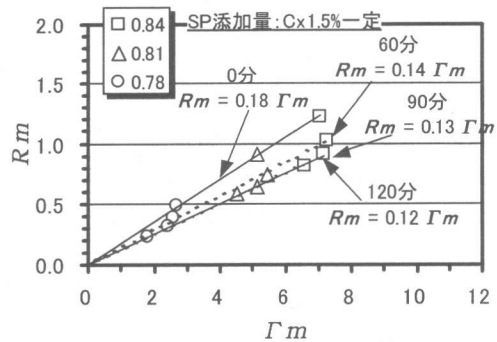


図-6 直線式(2)の適用

SP添加量と $\Gamma m/Rm$ の関係を経過時間毎に求めた。一例として、SP添加量Cx1.5%の場合を取り上げる。図-5(a)中のCx1.5%の経時変化の關係に、原点を通る式(2)の近似直線を経過時間毎に引くと、 Γm と Rm の關係が図-6の通り、おおむね直線上に位置してくる。直線式(2)の傾きを経過時間毎に求めると、0、60、90、120分ではそれぞれ0.18、0.14、0.13、0.12となり、徐々に小さくなる傾向にある。言い換えれば、 $\Gamma m/Rm$ が増大しており、時間の経過で粒子分散効果が向上していると判断することができる。他の添加量に対してもCx1.5%の場合と同様に整理した結果、本研究で用いたポリカルボン酸系SPの粒子分散効果の経時変化は、添加量毎

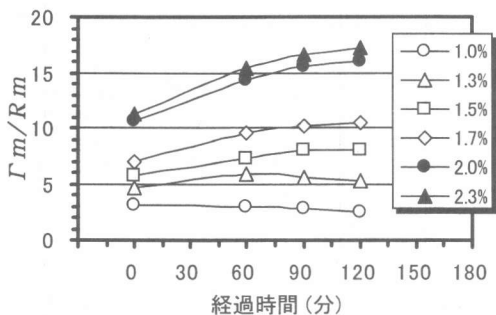


図-7 Γ_m/R_m の経時変化

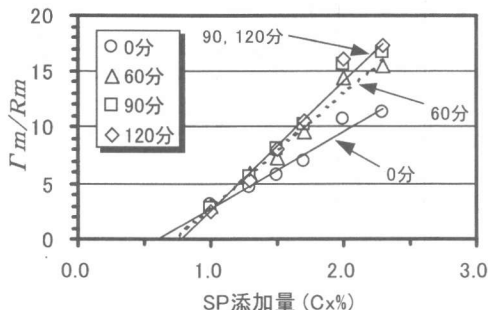


図-8 経過時間毎に表した
SP添加量と Γ_m/R_m の関係

に図-7 のようになった。これより、低添加量では練上りから 120 分まで粒子分散効果はほぼ一定であるが、高添加量では練上り時よりも 60 分以降で粒子分散効果は増加する傾向にあることが認められた。

この結果をSP添加量と Γ_m/R_m の関係で表し、経過時間毎に近似直線を引くと(図-8)、練上り時に比べて 60~120 分の方がX軸との切片および傾きのいずれも増大する傾向にあった。すなわち、本研究で取り上げたSPでは、時間の経過した方が粒子分散効果を発揮し始めるのに要するSP添加量は増加し、SP添加量当たりには得られる粒子分散効果も高まることになる。このような手法を取ることによって、SPの粒子分散効果の経時変化が定量的に表せ、主成分や分子構造の異なるSP毎に、分散保持性の評価が可能になるものと思われる。

4.2 単位表面積当たりの見かけ吸着量の経時変化

ポリカルボン酸系SPの粒子分散作用は、主に、セメント粒子表面に吸着することで生じる立体障害反発力³⁾で説明されている。本研究で提案した

SPの粒子分散効果の指標である Γ_m/R_m は立体障害効果の反発エネルギーと何らかの関係があるものと考えられ、反発エネルギーに影響を及ぼす因子の経時変化を把握すれば、本実験で用いたSPの粒子分散効果の経時変化に対して説明が可能になるものと思われる。坂井らが示したNapperの立体障害効果の反発エネルギー(V)の計算式を以下に示す。

$$V = 2\pi N_A \omega^2 (V_2^2/V_1)(1/2 - X_1) aSkT + 2\pi L \nu akT(2/3 - \delta/2 - \delta^3/6 + \delta \ln \delta) \quad (3)$$

式(3)のうち、第1項中の ω は粒子に対するSPの単位表面積当たりの吸着量であり、第2項中のLはSPの吸着膜厚である。単位表面積当たりの吸着量および吸着膜厚が増加するほど反発エネルギーが増大することになり、両者の経時変化の挙動がSPの分散保持性に影響を及ぼすものと考えられる。ただし、実際にセメント粒子表面に吸着した膜厚を測定するのは現段階では難しいため、まず、単位表面積当たりの見かけ吸着量の経時変化を求め、本研究で用いたポリカルボン酸系SPの粒子分散効果の現象説明を試みた。検討したモルタルの配合は、本実験で用いたSPの粒子分散効果の経時変化が添加量によって相違したことから、Cx1.0, 1.7, 2.3%を取り上げ、練上り時のモルタルの変形性が $\Gamma_m=5$ 程度となるよう、水セメント容積比をそれぞれ0.91, 0.795, 0.74(質量比で28.1, 24.5, 22.8%)に設定した。

単位セメント質量当たりのSPの見かけ吸着量およびBET法によって求めたセメント粒子の比表面積の経時変化を図-9, 10に示す。見かけ吸着量は、いずれの添加量においても時間の経過で徐々に増加した。0分時の吸着量は2.3%より1.7%の方が多いが、経時60分以降は添加量が多いほど吸着量も多くなる結果であった。BET比表面積は、いずれの水セメント容積比においても時間の経過で徐々に増加した。0分時の比表面積は0.74よりも0.795の方が大きい、経時60分以降では低水セメント容積比ほど比表面積が増加した。

これらの結果から、単位表面積当たりの見かけ吸着量の経時変化を算出すると、モルタルの配合

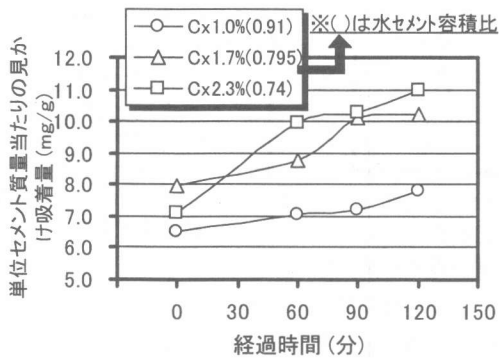


図-9 単位セメント質量当たりの見かけ吸着量の経時変化

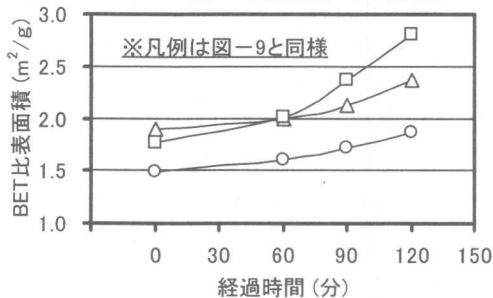


図-10 BET比表面積の経時変化

毎に図-11 のようになる。見かけ吸着量を単位表面積当たりで表すと、経時変化の傾向は添加量毎に異なり、C_x1.0%ではおおむね一定値であったのに対し、C_x1.7%では90分まで、C_x2.3%では60分まで、それぞれ単位表面積当たりの見かけ吸着量が増大し、それ以降で減少した。

単位表面積当たりの見かけ吸着量と $\Gamma m/Rm$ の関係を表すと図-12に示すようになる。これより、C_x1.7%は経過時間90分まで、2.3%は60分まで、それぞれ単位表面積当たりの見かけ吸着量が増加するほど $\Gamma m/Rm$ は増大しており、本研究で用いたSPの粒子分散効果が高添加量の領域において時間の経過で増加するのは、練上り時に対する単位表面積当たりの見かけ吸着量の増加が一因として挙げられる。しかし、C_x1.7%の経過時間120分、2.3%の90~120分では、見かけ吸着量が減少しているにも拘わらず $\Gamma m/Rm$ には低下が認められないことから、単位表面積当たりの見かけ吸着量以外の要因も作用していることになる。

4.3 ポリカルボン酸系SPの分散保持作用に関する考察

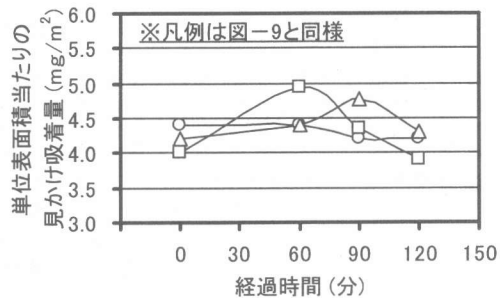


図-11 単位表面積当たりの見かけ吸着量の経時変化

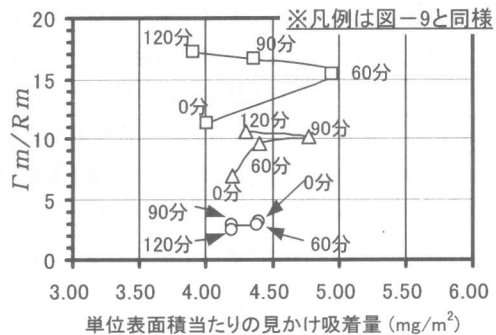


図-12 単位表面積当たりの見かけ吸着量と $\Gamma m/Rm$ の関係

単位表面積当たりの見かけ吸着量のみでは、本研究で用いたSPの粒子分散効果の経時変化を説明できないことから、式(3)に則り、吸着膜厚の影響に関して考察を行った。ポリカルボン酸ポリマーの様な鎖状分子は、溶液中に存在する場合、ブラウン運動によって絶えず形を変えており⁴⁾、水との接触をできるだけ多くしようとして、分子は広がった形態を取ることになる。溶液中での分子の広がりを経過時間によって異なる場合、同じようにセメント粒子表面に吸着しても、より広がった分子の方が吸着膜厚は大きくて、反発エネルギーも増大することになると考えられる。また最近では、液相中の無機イオン濃度が高いと、ポリカルボン酸ポリマーの分子鎖が収縮する現象も報告されている^{5, 6, 7)}。本研究で提案した評価方法は、水セメント容積比を数点変化させることで式(2)の直線関係を求めていることから、同じ変形性に調整すると、SP添加量が多いほど組み合わせる水セメント容積比が小さくなる。水セメント容積比の低下に伴い液相中のイオン濃度は高くなる傾向

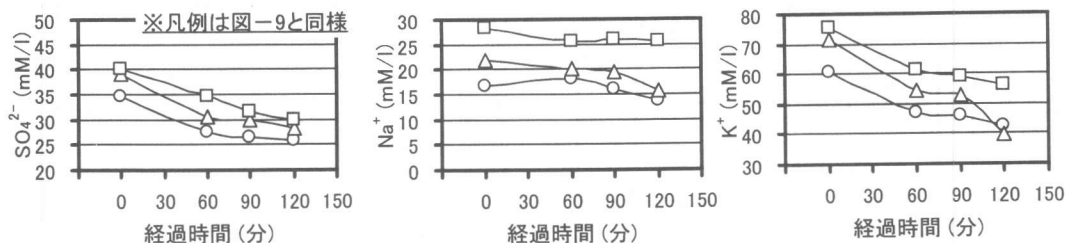


図-13 各無機イオン濃度の経時変化

にあり⁸⁾、本研究においても図-13に示すように、水セメント容積比が小さいほど練上り時の各無機イオン(Na^+ , K^+ , SO_4^{2-})濃度が高くなることを確認した。また、いずれも時間の経過で減少傾向にあり、特に K^+ 、 SO_4^{2-} で顕著であった。

以上のことから、高添加量において経過時間90～120分で単位表面積当たりの見かけ吸着量が減少しても粒子分散効果が低下しないのは、高添加量の領域ほど練上り時に比べて吸着膜厚の増加度合いが大きくなるためではないかと考えられる。低水セメント比ほど練上り時の液相中の無機イオン濃度が高く、0分では本来発揮されるべき粒子分散効果は得られないが、時間の経過で各イオン濃度が低下して分子鎖が広がることで、セメントの単位表面積当たりに吸着した量以上に粒子分散効果が向上したのではないかとと思われる。今回は、吸着膜厚に及ぼす無機イオン濃度の影響に関して定性的な推測のみにとどまった。今後、より詳細な検討を行い、この妥当性を検証していきたい。

5. まとめ

SPの粒子分散効果の経時変化を定量的に表す手法を提案し、本研究で用いたSPの分散保持作用に関して考察を加えた結果、以下の知見が得られた。

- (1) SP添加量と水セメント容積比を変化させた Γ_m と R_m の経時変化の関係から、高い自己充填性が得られる低水セメント比の領域において、任意の結合材に対するSPの粒子分散効果の経時変化に関する評価方法を提案した。
- (2) 本研究で用いたSPの粒子分散効果は、低添加量では練上りから120分までほぼ一定値を示し、高添加量では練上り時よりも60分時以

降で増加傾向にあった。

- (3) SPの粒子分散効果の経時変化は、経時60～90分までは単位表面積当たりの見かけ吸着量の挙動と一致するが、90～120分では見かけ吸着量が減少しても粒子分散効果は低下しないため、他の影響を考慮する必要がある。
- (4) SPの単位表面積当たりの見かけ吸着量の他に、液相中に存在する無機イオンの濃度によってSPの吸着膜厚が変化する可能性を挙げ、SPの分散保持作用の考察を行った。

参考文献

- 1) 菅俣 匠ほか：ポリカルボン酸系高性能AE減水剤の粒子分散作用に関する一考察，コンクリト工学年次論文報告集，Vol.21，No.1，pp.129-134，1999
- 2) 大内雅博ほか：自己充填コンクリト用高性能減水剤の効果の定量評価法，コンクリト工学年次論文報告集，Vol.20，No.2，pp.355-360，1998
- 3) 坂井悦郎ほか：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・コンクリト，No.595，pp.13-22，1996.9
- 4) 田所宏行：高分子の構造，化学同人，1976
- 5) 太田 晃ほか：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・コンクリト論文集，No.52，pp.138-143，1998
- 6) 山田一夫ほか：混和剤の吸着現象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，コンクリト工学年次論文報告集，Vol.20，No.2，pp.73-78，1998
- 7) 加藤弘義ほか：ポリカルボン酸系高性能AE減水剤を添加したセメントペーストの流動性に及ぼす硫酸イオンの影響，セメント・コンクリト論文集，No.52，pp.144-151，1998
- 8) 飯塚正則ほか：高性能AE分散剤の作用機構とその応用，GBRC，58，pp.21-28，1990.4