

セメント粒子の分散性に及ぼす ポリカルボン酸ポリマーの分子構造の影響

菅俣 匠¹・日比野 誠²・大内雅博³・岡村 甫⁴

¹正会員 博士(工学) (株)エヌエムビー 中央研究所 (〒253-0071 神奈川県茅ヶ崎市萩園 2722)

²正会員 博士(工学) 長岡技術科学大学助手 環境・建設系 (〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1)

³正会員 博士(工学) 高知工科大学講師 工学部社会システム工学科 (〒782-8502 高知県香美郡土佐山田町)

⁴フェロ-会員 工博 高知工科大学教授 工学部社会システム工学科 (〒782-8502 高知県香美郡土佐山田町)

分子構造の異なるポリカルボン酸ポリマーを用いて、練混ぜ時間を延長した場合における高性能AE減水剤の粒子分散効果の相違およびその要因の明確化を目的に検討を行った。モルタルの相対フロー面積比と相対漏斗速度比の比で表した高性能AE減水剤の粒子分散効果は、添加量を増やすと直線的に増加するが、分子構造によっては添加量を増やしてもセメントへのみかけ吸着量は変わらずに、液相中に残存している量だけが增加するものも認められた。練混ぜ時間の延長で生じる高性能AE減水剤の粒子分散効果の低下は、添加量を減少させて得られる残存量の減少に一致するものと、さらに低下するものに区分できた。この現象は、分子構造によるセメント粒子への吸着速度の相違が一因であることを示した。

Key Words: mixing time, flow, funnel, molecule structure of polycarboxylate-based superplasticizer

1. はじめに

コンクリートは、比較的安価で国内で入手の容易な材料を用いて、任意の強度、形状および寸法の構造物をつくれるという点で、社会基盤施設を構築するためには最適な構造材料の1つである。このうち、コンクリートの施工性や硬化後の耐久性の向上を目的にコンクリート用化学混和剤が広く使用されているが、近年のコンクリート構造物の大型化や施工の合理化に伴って化学混和剤の担う役割は、ますます高まっているといえる。特に、岡村・小澤らによって開発された自己充填コンクリートは、練上りから打込み終了時までのフレッシュ時には高流動性と高材料分離抵抗性の2つが基本性能として要求されており、この本質的に異なる両者をバランス良く設定するには、高性能AE減水剤の適用が不可欠である。

1980年代後半に市販された高性能AE減水剤は、年々その研究の進歩とともに品質の改良がなされており、現在では主成分毎に、ナフタレンスルホン酸系、メラミンスルホン酸系、ポリカルボン酸系、アミノスルホン酸系の4種類に区分できる。

高性能AE減水剤が市販された初期にはナフタレン系のものが主流であったが、現在ではポリカルボン酸系のものが多くなってきている。この理由は、

ナフタレン系やメラミン系の高性能AE減水剤に比べて所要の流動性を得る添加量が少なくて済むだけでなく、分子構造も容易に変えやすく、その結果、粉体粒子を分散させる効果(以下、粒子分散効果と称す)やその保持性もさらに改善できるためであると考えられる^{1), 2)}。高性能AE減水剤を添加した自己充填コンクリートの流動性や流動保持性は、使用する粉体の種類³⁾や環境温度の違い⁴⁾、練混ぜ方法による影響⁵⁾等、種々の条件によって相違することが指摘されている。今後、更なる性能の向上には、これら各条件における粉体粒子を分散させる作用機構の明確化が重要であると思われる。

既に著者らは、1種類のポリカルボン酸系高性能AE減水剤を取り上げ、練混ぜ時間の延長でモルタルの流動性が低下する主要因は、高性能AE減水剤の粒子分散効果が徐々に低下するためであることを述べた⁶⁾。練混ぜでセメントの水和反応生成物が増加して比表面積が増大することになり、単位セメント表面積当たりの高性能AE減水剤の吸着量が減少するため、粒子分散効果が低下することを示した。

本研究では、練混ぜ時間を延長した場合に生じる高性能AE減水剤の粒子分散効果の変化に関して、ポリカルボン酸ポリマーの分子構造毎に定量評価を行った。また、同じだけ練混ぜ時間を延長しても分子

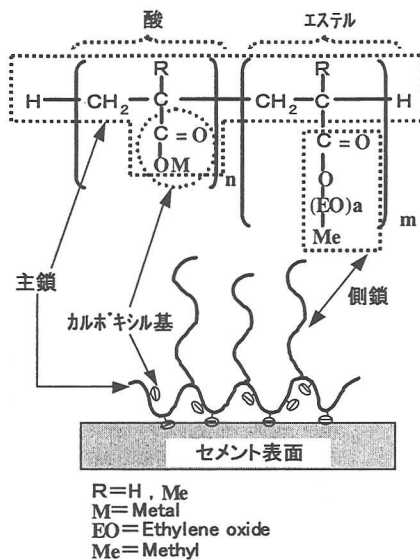


図-1 ポリカルボン酸ポリマーの分子構造とモデル図

構造によって粒子分散効果の低下度合いに差が生じる要因を明確にする目的で、セメント粒子の比表面積の増加に対する高性能AE減水剤の吸着量の増加度合いから考察を行い、分子構造による吸着速度の影響に関して論じた。

2. ポリカルボン酸系ポリマーの粒子分散作用

本研究で用いたポリカルボン酸系ポリマーは(図-1)、主鎖であるポリアクリル酸にポリエチレンオキサイドのグラフト鎖(以下、側鎖と称する)がついたものである。本文では、アクリル酸の部分に酸、エチレンオキサイドをエステル化した部分をエステルと称する。ポリマーが水に溶解するとカルボキシル基の解離によってアニオン(陰イオン)の部分が現れ、セメント粒子表面の陽イオンと結合してセメント粒子表面に負の電荷を与える。ただし、ゼータ電位の大きさはナフタレン系の高性能AE減水剤に比べて非常に小さく¹⁾、静電反発力による粒子の分散はほとんど期待できない。一方、側鎖のエチレンオキサイドは、液相中に向かって広がっていると考えられており、浸透圧効果およびエントロピー効果で表せる立体障害反発力でセメントの凝集を抑制することができる。立体障害反発力は、吸着した分子の膜厚にも影響を受けることから、側鎖が長いほど、つまり図-1中の係数aが大きいほど有効であることも明らかとなっている¹⁾。また、ポリカルボン酸ポリマーは分子構造が他の分散剤よりも容易に変えやすく、

表-1 分子構造と分散・分散保持性の関係

ポリマーの特性	主鎖の長さ	側鎖の長さ	側鎖の密度
低分散性・短経時保持性	長	短	大
高分散性	短	長	小
高分散保持性	より短	長	大

表-2 ポリカルボン酸ポリマーの合成条件

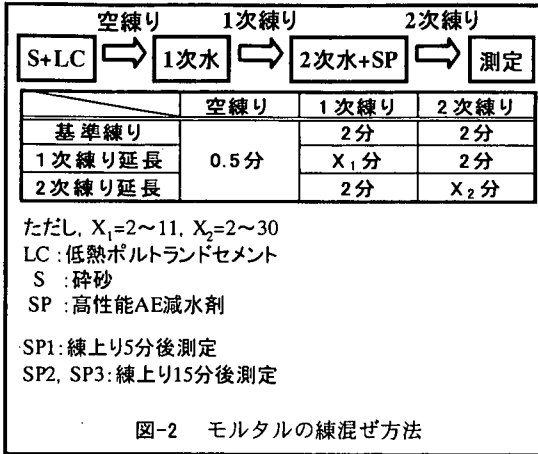
ポリマーの種類	主鎖の長さ	側鎖の長さ	酸とエステルの比率	分子量
a	長	短	2:1	36000
b	短	長	3:1	28500
c	短	長	2:1	23000

酸とエステルの比率すなわち図-1中の係数nとmの比を変えることで特性が異なってくる²⁾。酸の比率が高いとカルボキシル基の量が多いためセメントに吸着しやすく、より少ない添加量で高分散性が得られる。逆にエステルの比率が高いと側鎖の量が多いため、相対的にカルボキシル基の量が少なくなって吸着し難く、液相中に残存している量が多い。よって、酸の比率が多いものと比べれば、同一添加量における分散性は劣ることになる。ただし、この残存しているポリマーが時間の経過とともに徐々にセメントに吸着していくことになり、結果として、分散保持性が高くなるとされている。

表-1に、分子構造と分散・分散保持性の関係を示す。これによれば、主鎖の分子量が小さくて側鎖が長く、その間隔が広いと高分散性が得られる。また、側鎖が長くてその間隔が狭いポリマーは、分散保持性が良好になる²⁾。

立体障害反発力は、吸着膜厚の他に吸着量にも依存していることから、高性能AE減水剤の粒子分散効果の指標として、セメントへの吸着性状に着目することは有効な手法であると思われる。高性能AE減水剤の添加量を増すと吸着量とともに分散性も増加することが、静電反発力や立体障害反発力の説明をより明確にしている。

また最近、粒子表面に吸着しない高性能AE減水剤でも分散や凝集効果を示すデプレッション効果理論という考え方が注目されている。粒子同士が近づくと、その間に存在する未吸着の高性能AE減水剤が粒子間から排除され、粒子間と溶液中に生じた濃度差を均一にするために粒子間に斥力を発生させるのがデプレッション分散であるとされている⁷⁾。このデプレッション効果は理論的にはまだ確立されていないが、名和らは、ナフタレン系の高性能減水剤を添加したセメントペーストの流動性の温度依存性が、



セメントに未吸着のポリマーによるデプレッション効果で生じていると報告しており、その存在も提示されている⁸⁾。

3. 実験概要

使用した粉体は低熱ポルトランドセメントおよび石灰石微粉末、細骨材は砕砂、混和剤はポリカルボン酸系高性能AE減水剤である。本研究では、自己充填性の高いコンクリートのモルタル部分を対象としているため、低水セメント比の領域で普通ポルトランドセメントよりも高流動性を付与し易い低熱ポルトランドセメントを取り上げた。ポリカルボン酸系高性能AE減水剤は、表-2 に示した a~c のポリマーを用いた。表-2 に示した各ポリマーを表-1 の関係から比較すると、a ポリマーに対して b ポリマーは主鎖が短くて酸の比率が高く、かつ側鎖が長いことから高分散性が得られる。同様に c ポリマーは a ポリマーに比べて、酸とエステル比率は同じであるが、側鎖が b ポリマーと同程度で長く、かつ、主鎖が b ポリマーよりもさらに短いことから高分散保持性の特徴を有している。

本研究では、ポリカルボン酸系高性能AE減水剤の分子構造の影響を把握するため、以下の3種類の高性能AE減水剤を用いて各実験を行った。

- (1) SP1: a ポリマーを用いた場合
- (2) SP2: SP1 と同じ添加量で所要のモルタルの流動性が得られるように、b ポリマーと c ポリマーを混合して用いた場合
- (3) SP3: c ポリマーを用いた場合

ここで、SP2 を SP1 と同一添加量になるポリマーの構成比に設定したのは、練混ぜ時間の延長に対する粒子分散効果の保持度合いが SP 添加量の多少の影響

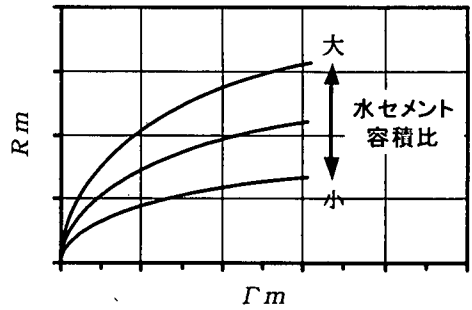


図-3 モルタルの変形性と粘性の関係に及ぼす水セメント容積比の違い

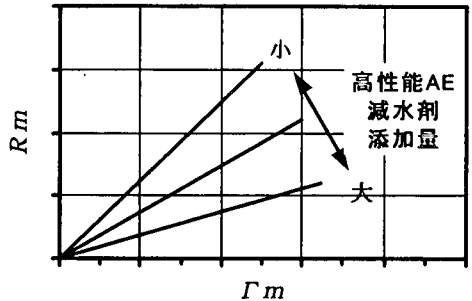


図-4 モルタルの変形性と粘性の関係に及ぼす高性能 AE 減水剤の添加量の影響

響ではなく、分子構造によるセメント粒子への吸着速度の影響で比較できるのではないかと考えたためである。

モルタルの配合は、適当量の粗骨材と混合すると十分な自己充填性を持つコンクリートが得られるように、SP1 を添加した場合、水セメント容積比 0.84、SP2、SP3 の場合では 0.87、モルタル中の細骨材容積比はいずれも 0.40 とし、高性能AE減水剤添加量はそれぞれ SP1 と SP2 がセメント質量に対して 1.4% (以下、Cx1.4% と表示)、SP3 が Cx1.7% を標準とした。

練混ぜ方法は図-2 に示す練混ぜ水の分割方式を採用し、空練り 30 秒、1 次練りと 2 次練りを各 2 分とする方法を基準として (以下、基準練りと称す)、1 次練りだけを 11 分まで延長した場合と、2 次練りだけを 30 分まで延長した場合について行った。すなわち、同じ時間だけ練り混ぜても、高性能AE減水剤添加前の非常に硬い状態の「練り」を延長した場合と、もう一方は、高性能AE減水剤添加後の非常に軟らかい状態の「混ぜ」を延長した場合の極端な練混ぜ方法を設けることで、練混ぜによる高性能AE減水剤の粒子分散効果の相違が明確に表せると考えた。

練り上がったモルタルは、変形性および粘性が安定化する時間を設けて、練り後 SP1 添加では 5 分後、SP2 および SP3 添加では 15 分後に各々測定を行

表-3 使用材料および実験方法

細骨材	種別	表乾比重	吸水率	粗粒率	0.15mm以下		
	砕砂	2.60	1.94%	3.04	8%		
セメント	種別	比重	ブレン比表面積	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
	低熱	3.24	3410 (cm ² /g)	25%	56%	2%	12%
配合	水粉体容積比			モルタル中の細骨材容積比	練混ぜ量	細骨材の表面水率	
	SP1:0.84, SP2, SP3:0.87			0.40	1.5リットル	0.5~1.0%	
SP残存量	モルタルから遠心分離(10000rpm, 10分間, 約64km/s ²)で抽出したる液に含まれる全有機炭素量を全有機体炭素計で測定し, セメント1g当たりに換算して求めたものをセメントに吸着せずに液相中に残存している量(mg/gと表示)とした。 また, SP残存量を全添加量から差し引いたものを見かけの吸着量(mg/gと表示)として求めた。						
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し, 脱水後40℃, R.H. 30%で恒量乾燥させ, 75μmのふるい目を通じた試料をガス流動式比表面積装置で測定した。						

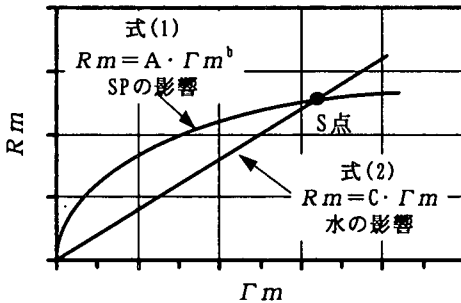


図-5 水と高性能 AE 減水剤の作用の相違

った。なお、1次水量は小澤らの報告を参考に⁹⁾、低熱ポルトランドセメントのペーストフロー値から得られる相対フロー面積比(Γ_p)が-3になる水セメント容積比である64.2%の量に設定した。

測定項目は、以下の4項目である。

- ・モルタルフロー
- ・モルタルのV漏斗流下時間
- ・モルタル液相中の高性能 AE 減水剤残存量
- ・セメント粒子の比表面積

このうち、モルタルの変形性を表す指標としてフロー値を相対フロー面積比(以下、Γ_m)に、モルタルの粘性を表す指標としてV漏斗流下時間を相対漏斗速度比(以下、R_m)にそれぞれ換算した¹⁰⁾。

既に著者らは、自己充填コンクリート用モルタルの変形性および粘性に関わる水と高性能AE減水剤の役割をそれぞれ独立して関係付ける方法であるΓ_mとR_mの関係(図-3, 4)が、練混ぜ時間を延長した場合にも適用可能であり、高性能AE減水剤の粒子分散効果をΓ_mとR_mの比(Γ_m/R_m)で定量的に表せることを見出ししている⁶⁾。すなわち、図-5に示すように、ある変形性と粘性を持つモルタル(図中S点)が練混ぜ時間の延長によって

- ・式(1)を通る線上を移動すれば高性能AE減水剤の粒子分散効果の相違による
- ・原点を通る直線式(2)上を移動すれば水量の相違

による
とみなせることを明らかにしており、本研究でも同様の手法を取ることにした。

使用材料および実験方法は表-3に示す通りである。

4. 実験結果および考察

(1) 高性能AE減水剤の粒子分散効果および吸着性状に及ぼす分子構造の影響

a) 高性能AE減水剤添加量変化時の粒子分散効果および吸着性状の相違

SP1~SP3の高性能AE減水剤添加量を変化させ、モルタルのフロー値およびV漏斗流下時間を測定した。このうち、フロー値を相対フロー面積比(Γ_m)に、V漏斗流下時間を相対漏斗速度比(R_m)にそれぞれ換算して、Γ_mとR_mの比で表した高性能AE減水剤の粒子分散効果(Γ_m/R_m)との関係を求めた。また、各添加量においてモルタル液相中に残存している高性能AE減水剤の量を測定し、添加量から差し引いた量をみかけの吸着量としてセメント質量に対する割合を求めた。高性能AE減水剤の添加量あるいは吸着量とΓ_m/R_mの関係を図-6に示す。

SP1は添加量を増加させると、ある量を境に2つの直線関係が得られる。すなわち、高性能AE減水剤の添加量を1.4%~2.2%まで変化させたΓ_m/R_mの増加割合は、1.2%以下の場合と比べると非常に小さい。SP2では、SP1と同様にCx1.6%以上で直線の傾きがゆるやかとなり、添加量当たりの分散効果が異なっていることを示している。なお、その際のΓ_m/R_mの絶対値は7であり、SP1の5.5程度と比較して大きい。また、SP3はCx1.2%~2.3%の範囲では、Γ_m/R_mに頭打ちの傾向は認められず、1つの直線関係が得られている。

いずれの高性能AE減水剤も、添加量の増加に比べて吸着量の増加が小さく、添加量の増加に伴いその

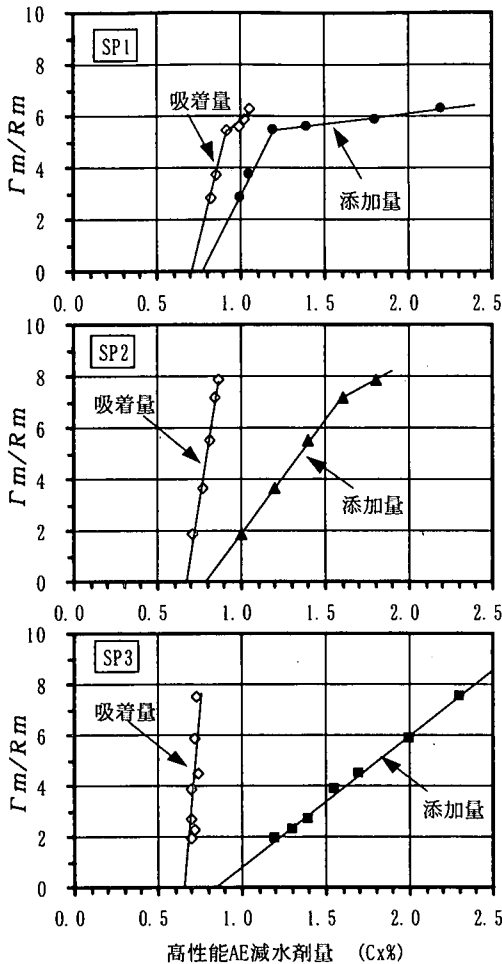


図-6 高性能AE減水剤量と $\Gamma m/Rm$ の関係

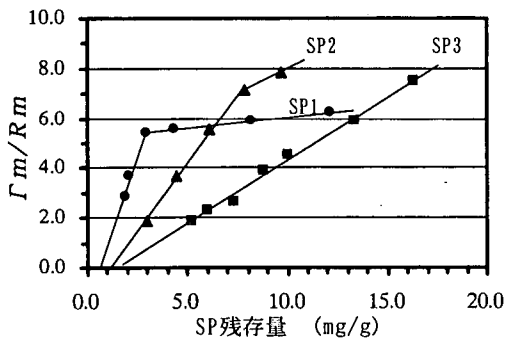


図-7 SP残存量と $\Gamma m/Rm$ の関係

差が大きくなる。すなわち、残存量が大きくなる増加している。特に、SP3では $Cx1.2\% \sim 2.3\%$ の間で吸着量の絶対値がほとんど変わらないことから飽和吸着に達しているものと考えられる。このことと、粒子分散効果が直線的に増加している現象を考慮すると、高性能AE減水剤の粒子分散作用としては、セメント粒子に吸着することによって生じる立体障害効果の

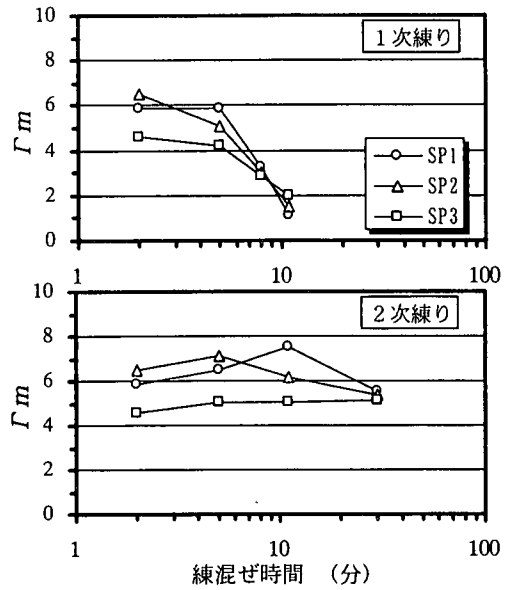


図-8 練混ぜ時間と Γm の関係

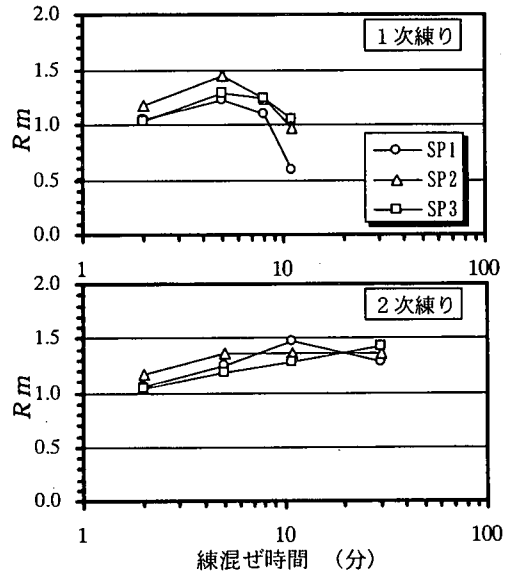


図-9 練混ぜ時間と Rm の関係

他に、デプレッション効果に代表されるような残存しているものの関与が示唆された。図-6の横軸を、添加量の代わりに高性能AE減水剤の残存量で置き換えると図-7のようになる。添加量を増加させれば残存量も増えるため、 $\Gamma m/Rm$ は残存量と正の関数で表すことができる。 $\Gamma m/Rm$ が頭打ちを示すまでは、同じ $\Gamma m/Rm$ を得る残存量はSP3が最も多く、SP1が最も少ない。SP1は $\Gamma m/Rm$ が頭打ちを示しても残存量だけは単調に増加するため、SP1とSP3の残存量が12~13mg/gの時に得られる $\Gamma m/Rm$ は6程度で、ほぼ同じ関係が得られることになる。

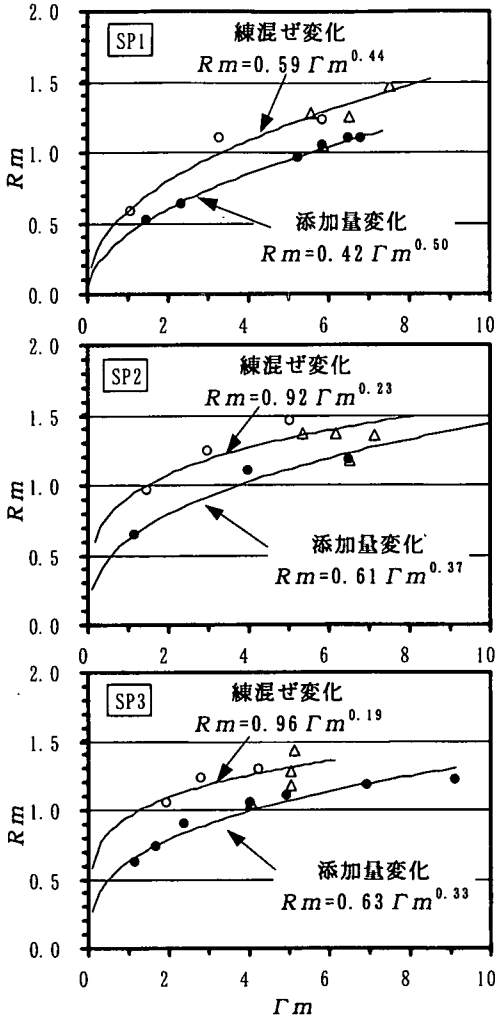


図-10 Γm と Rm の関係

b) 練混ぜ時間によるモルタルのフロー値および漏斗流下時間の变化

図-2 に示した練混ぜ方法から、1次練りのみの練混ぜ時間を2分~11分まで変化させて2次練りを2分行った場合と、1次練りは2分のままで2次練りのみ2分~30分まで変化させた場合の Γm および Rm の変化を図-8、9に示した。ここで、横軸の練混ぜ時間は総練混ぜ時間ではなく、1次練りあるいは2次練りのみの時間で表している。すなわち、1次練り5分の点は、1次練りを5分行った後に2次練りを2分行って、SP1では静置状態で5分後、SP2、SP3では15分後にそれぞれ測定したものであり、以降の結果に関しても同様に表記した。

練混ぜ時間と Γm の関係では、いずれの高性能AE減水剤も1次練りでは練混ぜ時間の増加に伴い、ある練混ぜ時間以降で急激に Γm が低下したが、2次練りを30分まで延長しても Γm に大きな低下は認めら

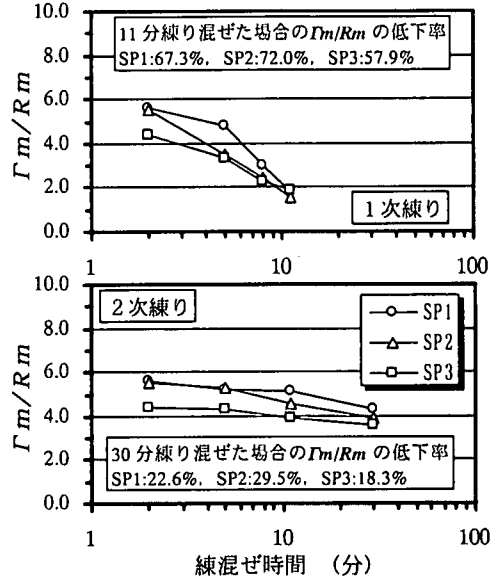


図-11 練混ぜ時間と $\Gamma m/Rm$ の関係

れなかった。

同様に練混ぜ時間と Rm の関係においては、いずれの高性能AE減水剤も1次練りを延長した場合には5分で最大値を得てその後低下する。2次練りを延長した場合には、いずれの高性能AE減水剤も2分練り混ぜた場合に比べて30分の方が Rm は大きい結果であった。

c) 練混ぜ時間による高性能AE減水剤の粒子分散効果の相違

図-8、9の結果から、SP1~SP3を添加したモルタルの Γm と Rm の関係を表すと図-10のようになる。基準練りで高性能AE減水剤添加量を変化させた場合と比較して、練混ぜ時間を延長した場合は図-5の係数Aを大きくした式(1)で表される線上にある。これは、基準練りに比べて水粉体容積比を大きくして高性能AE減水剤添加量を変化させた場合と類似している。従って、練混ぜ時間の延長によってモルタルの流動性が変化するのは、主に高性能AE減水剤の粒子分散効果の変化によって生じていることが認められた。

図-11に示すように、練混ぜ時間と高性能AE減水剤の粒子分散効果($\Gamma m/Rm$)の関係は、いずれの高性能AE減水剤も、1次練りでは練混ぜ時間の増加に伴い $\Gamma m/Rm$ は急激に低下する。2次練りを延長した場合には、いずれの高性能AE減水剤も低下度合いは1次練りを延長した場合に比べて小さい。基準練りに対する $\Gamma m/Rm$ の低下率を高性能AE減水剤間で比較すると、1次練りを11分まで延長した場合はSP1~SP3の順に67.3%、72.0%、57.9%であり、2次練り

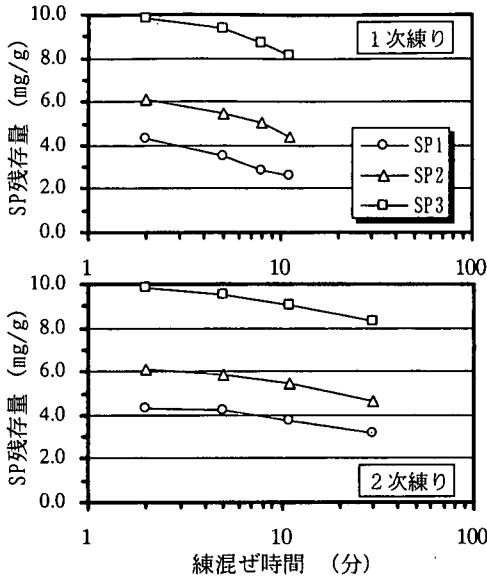


図-12 練混ぜ時間とSP残存量の関係

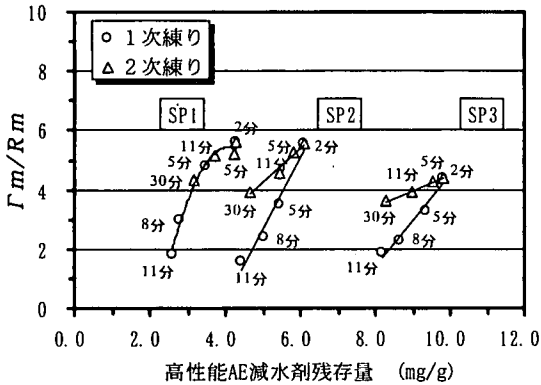


図-13 高性能AE減水剤残存量と Γ_m/R_m の関係

を30分まで延長した場合は22.6%, 29.5%, 18.3%であった。1次練り, 2次練りを延長した場合のいずれも, SP3の Γ_m/R_m の低下度合いが最も小さい傾向にあった。

d) 練混ぜ時間による高性能AE減水剤の吸着性状の相違

練混ぜ時間の延長による高性能AE減水剤の粒子分散効果の相違を高性能AE減水剤の特性と比較すると以下のように考えられる。

練混ぜによって粒子の分散化(ほぐれ)が進行すると, 水和反応生成物の増加に伴いセメント粒子の比表面積が大きくなる。仮に単位セメント質量に対する高性能AE減水剤の吸着量が基準練りと同じ場合, 結果的に単位表面積当たりの吸着量が基準練りに比べて減少するため, 粒子分散効果が低下することになる。高性能AE減水剤の粒子分散効果を基準練りと同じに保つには, 液相中に残存している高性能AE減

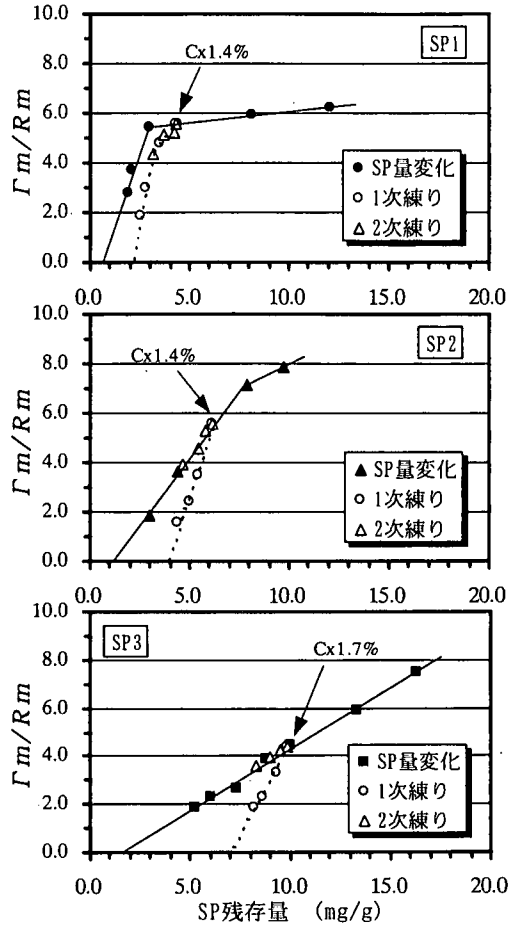


図-14 SP残存量と Γ_m/R_m の関係
(添加量変化と練混ぜ時間変化の比較)

水剤が比表面積の増加分と同じだけセメント粒子に吸着する必要があり, 残存量が多く取れるような分子構造を有するポリマーが望ましいと考えられる。

SP1~SP3の高性能AE減水剤の残存量は, 図-12に示すように練混ぜ時間が長くなるほど減少した。残存量の絶対値はSP3が最も多く, 添加量の等しいSP1とSP2では前者の方が少ない。分子構造によって液相中に残存する量が異なった。この結果と, 各練混ぜ時間における高性能AE減水剤の粒子分散効果(Γ_m/R_m)の結果(図-11)を照らし合わせると, SP3は最もセメントに吸着し難い分子構造を有しており, 液相中の残存量も多いことから, 練混ぜによる粒子分散効果の低下度合いが他の高性能AE減水剤よりも小さい傾向になったものと考えられる。

e) 高性能AE減水剤残存量と粒子分散効果の関係

練混ぜ時間を延長した場合に生じる, 高性能AE減水剤残存量と粒子分散効果の関係を図-13に示した。なお, 各点に記してある値は, 1次練りあるいは2次練りの練混ぜ時間である。SP1は1次練り, 2次

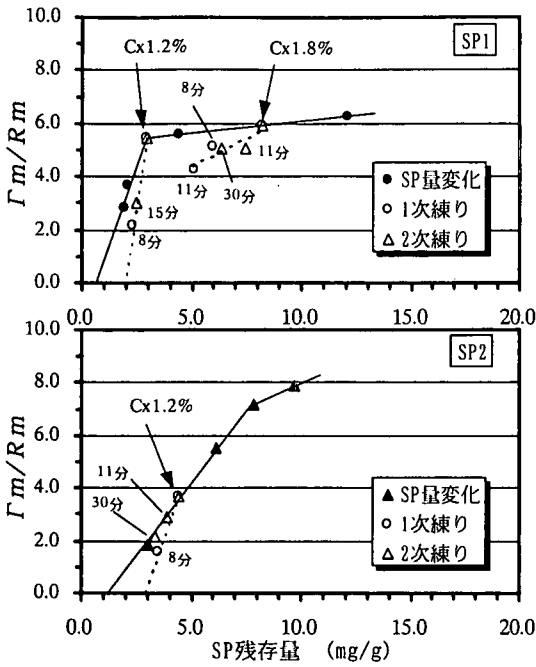


図-15 SP 残存量と $\Gamma m/Rm$ の関係
(他の添加量での比較)

練りの区別なく両者には一定の関係が認められ、残存量が多いほど $\Gamma m/Rm$ は増大するのに対し、SP2、SP3は残存量が多いほど $\Gamma m/Rm$ が大きい傾向にあるのはSP1と同じだが、1次練りと2次練りを延長した場合では同じ残存量に対する $\Gamma m/Rm$ の大きさが異なっている。すなわち、SP2、SP3のいずれも1次練りを延長した場合に比べて2次練りを延長した場合の方が同じ残存量で得られる $\Gamma m/Rm$ が大きくなった。

次に、図-13の練混ぜ時間を変化させた場合の高性能AE減水剤残存量と $\Gamma m/Rm$ の関係が、SP1～SP3で異なった原因に関して検討を加えた。図-7の高性能AE減水剤添加量を変化させた際の高性能AE減水剤残存量と $\Gamma m/Rm$ の関係に、図-13の練混ぜ時間によって変化した残存量と $\Gamma m/Rm$ の結果をプロットすると図-14のように図示できる。

SP1では1次練り、2次練りを延長した場合のいずれも、高性能AE減水剤残存量と $\Gamma m/Rm$ の関係は、次第に基準練りでSP1の添加量を変化させて得られる線上から外れる。この状態は、所要の粒子分散効果を得るSP1の量が、基準練りでSP1の添加量を変化させた場合に比べてより必要であることを示している。これに対し、SP2およびSP3を用いて1次練りの練混ぜ時間を延長した場合には、SP1と同様に高性能AE減水剤添加量を変化させた線上を外れるが、2次練りを延長した場合にはおおむね同線上に両者の関係が位置した。これは、SP2およびSP3の

2次練りでは、練混ぜ時間を延長しても残存量と $\Gamma m/Rm$ の関係が基準練りで高性能AE減水剤添加量を変化させた場合と同様であり、残存量の減少から予想される $\Gamma m/Rm$ が一致することを意味している。このことが、他の添加量で練混ぜ時間を同様に変化させた場合においても成立するかどうかを確認するため、SP1の添加量をCx1.2%およびCx1.8%に、SP2の添加量をCx1.2%として、残存量と $\Gamma m/Rm$ の関係を求めると、図-15のようになる。なお、練混ぜ時間はSP1のCx1.2%が基準練りの他に1次練りを8分まで延長した場合と2次練りを15分まで延長した場合に、Cx1.8%では基準練りの他に1次練りを8分、11分まで延長した場合と2次練りを11分、30分まで延長した場合に、SP2のCx1.2%では基準練りの他に1次練りを8分まで延長した場合と2次練りを11分、30分まで延長した場合を取り上げ、それぞれ図中に記した。

SP1を添加した場合はCx1.2%、1.8%のいずれも、練混ぜ時間の延長に伴って残存量と $\Gamma m/Rm$ の関係が基準練りでSP1の添加量を変化させた線上から徐々に外れた。これに対してSP2では、Cx1.2%においても1次練りを延長した場合は基準練りでSP2の添加量を変化させた線上を外れるが、2次練りを延長した場合はCx1.4%と同様に同線上に位置した。よって、SP1を用いて練混ぜ時間を延長した場合の残存量と $\Gamma m/Rm$ の関係は、1次練り、2次練り延長のいずれも練混ぜ時間が短い場合はSP1の添加量を変化させた線上付近にあるが、練混ぜ時間の延長により徐々に同線上を外れる。SP1の添加量がCx1.2%に比べて1.8%と多い方が、同線上を外れる練混ぜ時間は遅延する傾向にある。SP2、SP3では、1次練りを延長させた場合はSP1と同様に高性能AE減水剤添加量を変化させた線から外れるが、2次練りの延長では同線上に位置し、残存量の減少から予想される $\Gamma m/Rm$ と一致することが認められた。

(2) 練混ぜ時の高性能AE減水剤の粒子分散効果に及ぼすセメント粒子の比表面積の変化

練混ぜ時間を延長した場合の残存量と $\Gamma m/Rm$ の関係が高性能AE減水剤間で異なった要因として、練混ぜ時間の延長に伴う単位表面積当たりの吸着量の相違を挙げ、セメント粒子の比表面積の増加率と高性能AE減水剤の吸着量の増加率の関係を比較して考察を加えた。

a) セメント粒子の比表面積の増加度合い

SP1とSP2を用いて、基準練りの他に1次練りを11分まで延長した場合と2次練りだけを30分まで延長した場合について、セメント粒子の比表面積の

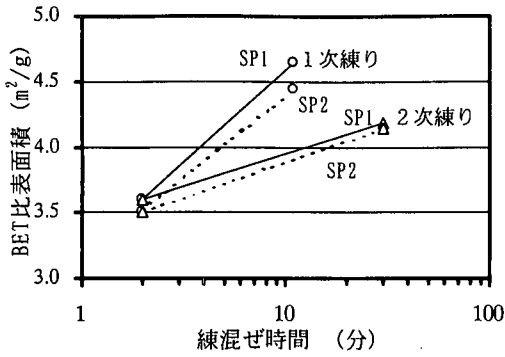


図-16 練混ぜ時間と BET 比表面積の関係

測定を行った結果を図-16 に示す。SP1 は練上り 5 分後、SP2 は練上り 15 分後の比表面積を測定しているが、練混ぜ方法が同じであれば、10 分間の静置時間の影響は小さく、SP1 と SP2 を用いたセメント粒子の比表面積に差はほとんど認められない。1 次練り 11 分の方が接水後の練混ぜ時間が短いにも拘わらず、2 次練り 30 分よりも比表面積が増大しているのは、練混ぜ時のモルタルの硬さに影響を受ける粒子の物理的な分散化がセメントの水和反応を促進して、相乗的に比表面積を増大させているためである。この結果から、本実験で使用している高性能 AE 減水剤に関しては、種類あるいは添加量が相違しても水和反応によって生じる比表面積の増加は同程度であるとみなして、1 次練り 11 分と 2 次練り 30 分の比表面積は SP1 と SP2 の平均値を用い、添加量毎にセメント粒子の比表面積と高性能 AE 減水剤の吸着量の変化を比較することにした。

b) 練混ぜ時間を延長した場合の高性能 AE 減水剤の粒子分散作用

1 次練り 11 分と 2 次練り 30 分における基準練りからのセメント粒子の比表面積と高性能 AE 減水剤の吸着量の増加率の関係を図-17 に示した。SP1 を Cx1.4% 添加した場合は、1 次練りだけを 11 分に延長した場合と 2 次練りだけを 30 分に延長した場合のいずれも、比表面積と吸着量の増加率が 1:1 の関係の直線と比較して吸着量の増加率が小さく、単位表面積当たりの吸着量が減少していることになる。Cx1.8% 添加した場合は、1 次練り 11 分、2 次練り 30 分のいずれも比表面積が増加した分だけ吸着量が増加しており、単位表面積当たりの吸着量は変化しないことになる。以下同様に、SP2、SP3 を添加した場合は、いずれの添加量においても 1 次練り 11 分では比表面積の増加に対して吸着量の増加率が小さく、単位表面積当たりの吸着量は減少しているが、2 次練り 30 分ではいずれの添加量においても比表面積の増加分だけ吸着量が増加し、単位表面積当

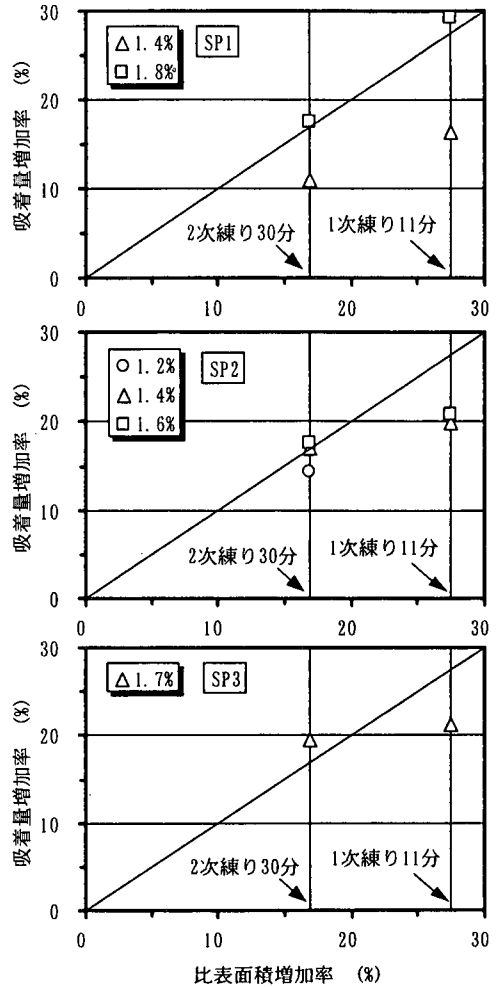


図-17 比表面積増加率と吸着量増加率の関係

たりの吸着量は同程度になった。

以上の結果と図-14、15 で認められた練混ぜ時間を延長した場合の残存量と $\Gamma m/Rm$ の関係が SP 間で相違した現象の比較を表-4 に示す。これより、SP1 の Cx1.8% の場合を除いて、基準練りよりも単位表面積当たりの吸着量が減少している場合は、添加量を変化させて得られる残存量の減少以上に $\Gamma m/Rm$ が低下している。また、基準練りと単位表面積当たりの吸着量が同程度の場合は、添加量を変化させて得られる残存量の減少と $\Gamma m/Rm$ の低下が一致した。練混ぜによる高性能 AE 減水剤の粒子分散効果の相違は、水和によって増加するセメント粒子の比表面積に対して液相中に残存している高性能 AE 減水剤がどれだけ吸着可能であるかが重要になるものと思われる。単位表面積当たりの吸着量の確保には、吸着速度が遅くて残存量が多く取れるような分子構造が有利である。

ただし、基準練りで添加量を変化させた場合と比

表-4 図-17と図-14, 15の現象の比較

SPの種類	SP添加量	練混ぜ	単位表面積当たりの吸着量の変化(図-17)	比較	SP残存量と $\Gamma m/Rm$ の関係(図-14, 15)
			(基準練りで添加量を変化させた場合と比べて)		(基準練りで添加量を変化させた場合と比べて)
SP1	Cx1.2% Cx1.4%	1次練り11分	×(単位表面積当たりの吸着量は減少)	=	×(添加量を変化させた場合よりも低下する)
		2次練り30分			
SP2	Cx1.8%	1次練り11分	○(単位表面積当たりの吸着量は同程度)	≠	×(添加量を変化させた場合よりも低下する)
		2次練り30分			
SP2	Cx1.2% Cx1.4%	1次練り11分	×(単位表面積当たりの吸着量は減少)	=	×(添加量を変化させた場合よりも低下する)
		2次練り30分	○(単位表面積当たりの吸着量は同程度)		
SP3	Cx1.7%	1次練り11分 2次練り30分	○(単位表面積当たりの吸着量は同程度)	=	○(添加量を変化させた場合と一致する)

べて、単位表面積当たりの吸着量が同じにも拘わらず残存量が減少した分だけ $\Gamma m/Rm$ は低下していることから、高性能AE減水剤の粒子分散効果がセメント粒子に吸着することで発揮される以外に、液相中に残存しているものも関与していると見て取ることができる。またあるいは、単位表面積当たりの吸着量が同じであっても、練混ぜ時間を延長すると、先に吸着した高性能AE減水剤が析出してくるセメント水和物に覆われることが予想され、その覆われた分だけ粒子分散効果が低下し、見かけ上、残存量の減少と一致しているとも考えられる。SP1を構成するaポリマーはb、cポリマーよりも側鎖が短いことからこの影響をより強く受けやすいことが推測でき、単位表面積当たりの吸着量が一定であったCx1.8%の場合でも、添加量を変化させて得られる残存量の減少以上に $\Gamma m/Rm$ が低下している一因とも考えられる。坂井らは、粒子間ポテンシャルに及ぼすエーライトの初期水和の影響を、高性能AE減水剤の吸着膜厚が水和により薄くなっていくとして計算しており、分散の距離が水和によってより接近する結果を示している¹⁾。実際に、セメント粒子表面に析出した水和物の厚さや吸着した高性能AE減水剤の膜厚を直接測定することは現段階では難しく、本実験での残存量の影響を明確に示すには至らなかった。同様に、SP3の添加量を変化させた場合に認められた、残存している高性能AE減水剤の分散への関与に関しても、ろ液の抽出の際には、セメント粒子に吸着している高性能AE減水剤はまったく脱着しないものと仮定した上での結果である。SP3を構成するcポリマーは側鎖の量が多いことから、セメント粒子表面に吸着するカルボキシル基の数も少なく、実際には吸着していることで分散効果を発揮していても、ろ液の抽出時に脱着して、結果として吸着していないものとして扱っている可能性もある。今後、高性能AE減水剤の吸着量の試験方法も含めた更なる検討が分散作用の解明に必要であり、高性能AE減水剤の性能のさらなる進歩にも不可欠であると考えられる。

5. まとめ

練混ぜ時間を延長した場合における、ポリカルボン酸系高性能AE減水剤の粒子分散効果を、各分子構造毎に相対フロア面積比(Γm)と相対漏斗速度比(Rm)の比($\Gamma m/Rm$)で定量的に表した。添加量を変化させた場合と練混ぜ時間を延長した場合の高性能AE減水剤の残存量と粒子分散効果の関係が高性能AE減水剤毎に相違する要因に関して、練混ぜ時の比表面積の増加に伴う高性能AE減水剤の吸着性状の変化を取り上げた結果、以下の知見が得られた。

- (1) ポリカルボン酸ポリマーのエチレンオキサイドの量およびグラフト鎖の長さを変えた3種類の高性能AE減水剤を用いて添加量を増加させると、 $\Gamma m/Rm$ で表した高性能AE減水剤の粒子分散効果はいずれも直線的に増加するが、添加量を増やしても吸着量はほとんど変わらずに残存量だけが增加するものもあり、残存している高性能AE減水剤も粒子の分散に寄与している現象が得られた。
- (2) 各高性能AE減水剤を添加したモルタルのいずれも、高性能AE減水剤添加前の硬練りである1次練りを延長すると Γm や Rm は急激に低下するが、高性能AE減水剤添加後の軟練りである2次練りを延長した場合には Γm と Rm の低下はほとんど生じないか、逆に練り混ぜるほどやや増加する傾向にあった。
- (3) 高性能AE減水剤の粒子分散効果を Γm と Rm の比で表すと、いずれの高性能AE減水剤の $\Gamma m/Rm$ も硬練りの1次練りを延長すると急激に低下する。軟練りの2次練りを延長すると、 $\Gamma m/Rm$ は僅かに低下するだけで、1次練りに比べると低下度合いが非常に小さい。
- (4) いずれの高性能AE減水剤の残存量も練り混ぜるほど単調に減少するが、残存量の絶対値を同

じ添加量で比較すると、ポリカルボン酸ポリマーの分子構造によって大きく異なる。

- (5) 練混ぜ時間の延長に伴う粒子分散効果の低下は、1次練り延長の場合、いずれの高性能AE減水剤も添加量を変化させて得られる残存量の減少から予想される値よりも大きい。2次練りを延長すると、1次練りの延長と同様の傾向にあるものと添加量を変化させて得られる残存量の減少から予想される値にほぼ一致するものと区分された。
- (6) 基準練りからのセメント粒子の比表面積と高性能AE減水剤の吸着量の増加率の関係を比較すると、おおむねいずれの高性能AE減水剤も、1次練りを11分に延長した場合には、比表面積の増加に比べて吸着量の増加率が小さい。2次練りを30分に延長した場合には、比表面積の増加率と吸着量の増加率が同程度であった。
- (7) 同じ残存量で得られる高性能AE減水剤の粒子分散効果が1次練りの延長と2次練りの延長で相違するのは、基準練りに対する単位表面積当たりの吸着量の差が一因であると考えられる。

参考文献

- 1) 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.
- 2) Ohta, A., Sugiyama, T., and Tanaka, Y.: Fluidizing Mechanism and Application of Polycarboxylate-Based Superplasticizers, 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical

Admixtures in Concrete, pp.359-378, 1997.

- 3) 芳賀孝成, 青木 茂, 三浦律彦, 近松竜一: 地下連続壁コンクリートの超高強度化に関する基礎研究, 土木学会第46回年次学術講演会, V, pp.648-649, 1991.9.
- 4) 田中秀輝, 坂田 昇: 高流動コンクリートの流動性保持に関する一考察, 土木学会第45回年次学術講演会, V, pp.204-205, 1990.9.
- 5) 新開千弘, 古屋信明, 斉藤哲男, 近松竜一: マスコンクリート用高流動コンクリートの練りませ性能について, 土木学会第47回年次学術講演会, V, pp.556-557, 1992.9.
- 6) 菅俣 匠, 日比野 誠, 大内雅博, 岡村 甫: 練混ぜ時における高性能AE減水剤の粒子分散効果に関する定量的評価, 土木学会論文集, No.634/V-45, pp.255-267, 1999.11.
- 7) 古澤邦夫: 高分子の吸着と分散安定化作用, 高分子, 40巻, pp.786-789, 1991.
- 8) 名和豊春, 大久保 正弘, 江口 仁: 高性能減水剤を添加したモルタルおよびセメントペーストの流動性に及ぼす温度の影響, 第45回セメント技術大会講演集, pp.116-121, 1991.
- 9) 小澤一雅, 枝松良展, 竹内博幸: モルタル試験による自己充填コンクリートに用いる粉体の評価, セメント・コンクリート論文集, No.48, pp.322-327, 1994.
- 10) 岡村 甫, 前川宏一, 小澤一雅: ハイパフォーマンスコンクリート, 技報堂出版, 1993.9

(1999.10.12 受付)

EFFECTS OF THE MOLECULAR STRUCTURE OF POLYCARBOXYLATE POLYMERS ON THE CEMENT PARTICLE DISPERSIBILITY

Takumi SUGAMATA, Makoto HIBINO, Masahiro OUCHI and Hajime OKAMURA

The particle dispersion effect of superplasticizers(SP) containing polycarboxylate polymers of different molecule structure was examined under the conditions of extended mixing time. The particle dispersion effect of SP, represented by the ratio of the relative flow area rate of the mortar to the relative funnel speed rate of the mortar, increases in a straight line as the dosage of SP increases. Depending on the molecule structure of the SP, the apparent adsorption to cement particles scarcely increases as dosage is increased; in other words, only the amount remaining in the liquid phase increases. The decrease in the particle dispersion effect of SP, as a result of mixing, can be divided into the following two types: 1) decrease corresponding with the remaining amount when the dosage of SP is decreased, and 2) a greater decrease in the particle dispersion effect compared to the decrease in remaining amount. The main factor responsible for this phenomenon is the influence of the molecular structure of the SP on the adsorption speed of the SP to the cement particles.