

V-22

高性能 AE 減水剤の立体障害効果に及ぼす高分子の化学構造
および水セメント比の影響

北海道大学工学部 学生会員 三吉 憲一
北海道大学大学院 正会員 名和 豊春

1. はじめに

近年、コンクリート施工の合理化、構造物の高層化、長大化等の建設業界を取り巻く環境の変化に伴い、高流動コンクリートや高強度コンクリートなどの高性能コンクリートに対する要求が高まっている。

一方、骨材資源の枯渇に伴い、近年では良質な骨材の供給が困難となりつつあり、コンクリートの単位水量が増大し、長期での耐久性が懸念されている。これらのコンクリートに対する要求は、水セメント比を限界まで低減したり、あるいは、同じ水セメント比での流動性を高め、単位水量を低減させることを必要とし、基本的には共に高い減水性を有する混和剤の開発が不可欠となる。

最近、化学構造が容易に変更でき、かつ高い減水性を有するポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤が開発され、これらの用途に幅広く使用されている。しかし、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いたコンクリートの流動性は、混和剤の銘柄すなわちポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の化学構造によって減水性が異なり[1]、さらに水セメント比によって最適な化学構造が異なることが指摘されている[2]。

このような諸条件の影響を排除し、安定した品質のコンクリートを製造するためには、配合理論や製造・管理システムの改造と並んで、高性能 AE 減水剤の性能向上を図る必要があり、このためには、その減水機構を解明することが重要である。高性能 AE 減水剤の減水機構については既に 2, 3 の研究がなされているが[3-5]、先に述べた混和剤の化学構造と水セメント比の影響についての理論的な検討はなされていない。

本研究は、このような背景に基づいて、化学構造が判明している 3 種類のポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いたセメントペーストの流動性に及ぼす水セメント比の影響を調べ、化学構造と水セメント比の関係を検討したものであり、その結果から立体障害理論に基づく高性能 AE 減水剤の減水機構についても考察を加えている。

2. 高性能 AE 減水剤の減水機構

2. 1 立体障害理論

コンクリートの減水効果は、セメント粒子の分散性を高めることによって得られる。なお、セメント粒子などの無機微粒子の分散安定性は、化学混和剤と呼ばれるセメント粒子表面に吸着した高分子の効果によってもたらされ、その作用は電気的反発力と立体的反発力によるものとされている。電気的反発力は、粒子の表面電位による電気二重層の重なり合いに起因するものであり、表面電位（ゼータ電位）の符号が同じで絶対値が大きいほど粒子は分散することになる。このタイプの混和剤としては、ナフタレンスルホン酸系高性能減水剤があり、セメント粒子のゼータ電位は -20mV 以下になる。しかし、セメントペースト中の溶液のイオン濃度が増すと、図 1 に示すようにゼータ電位の絶対値が小さくなり[6]、セメント粒子が凝集する。セメントペーストの溶液のイオン濃度は水セメント比が低下すると共に増大するため、高性能コンクリートのような低水セメント比で使用するコンクリートに電気的反発力によりセメント粒子を分散するタイプの混和剤を用いるのは限界があると言える。

一方、本実験で用いたポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤は、表面電位は -10mV 以下と小さく、その
Effects of the water to cement ratio of cement paste on the steric stabilization by superplasticizers with
different chemical structures
by Kenichi Miyosi and Toyoharu Nawa

分散安定化作用は混和剤分子内に有するグラフト鎖による立体障害反発力によるといわれている。この混和剤の立体障害効果は、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤のような高分子によって覆われたセメント粒子が接近し、高分子鎖の吸着層が重なり合うことによる高分子鎖の相互作用の増大（混合効果）から生じる。

いま、セメント粒子を球状粒子と仮定すると、混合効果による立体障害反発自由エネルギーは、Napper らによれば次式で与えられる[7]。

$$\Delta G_R^s = \frac{(2\pi)^{3/2}}{27} \langle r^2 \rangle_0^{3/2} \nu^2 (\alpha^2 - 1) \alpha S k T \quad (1)$$

ここに、 $\langle r^2 \rangle_0^{1/2}$ ：グラフト鎖平均両端間距離、 α ：グラフト鎖の膨張係数、 k ：ボルツマン定数、 ν ：単位面積当たりのグラフト鎖吸着数、 S ：吸着高分子セグメント密度分布の粒子間距離に関するパラメーター、 T ：絶対温度

異なる粒子半径 a, b の 2 つのセメント粒子間の全相互作用エネルギー (V_t) は、上式で示した立体障害反発自由エネルギーと London-van der Waals 引力エネルギーの和で与えられる。

$$V_t = \frac{2b}{a+b} \Delta G_R^s - \frac{Aab}{6(a+b) \langle r^2 \rangle_0^{1/2} \delta_0} \quad (2)$$

ここに、 A ：ハマーカー定数、 H ：粒子間距離 $\delta_0 : \delta_0 = H / \langle r^2 \rangle_0^{1/2}$

2. 2 計算に必要なパラメータの設定

一般に、ポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤は、ポリカルボン酸中のカルボン酸イオンがセメント粒子表面の Ca イオンと結合し、図 2 に示すように主鎖をセメント表面に吸着させグラフト鎖を溶液中に伸ばして吸着していると考えられる。このような吸着モデルにおける立体障害効果の全ポテンシャルエネルギーを先の (2) 式から計算するには、ハマーカー定数 (A)、：グラフト鎖の膨張係数 (α)、単位面積当たりのグラフト鎖吸着数 (ν)、吸着高分子セグメント密度分布の粒子間距離に関するパラメーター (S) を設定する必要がある。

ハマーカー定数 (A) は、服部らの 1.7×10^{-21} (J) を用いた[8]。また、グラフト鎖の膨張係数(α)は、次式に基づいて数値計算により求めた。

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_M \varphi_1 (1 - \theta/T) M \quad (3)$$

ここに、 θ ：シータ温度 $\theta = (\kappa_1 / \varphi_1)$ 、 φ_1 ：希釈によるエントロピーのパラメーター、 κ_1 ：希釈によるエンタルピーのパラメータ、 M ：分子量、 C_M ：(4) 式より求める係数

$$C_M = \left(\frac{27}{2^{3/2} \pi^3} \right) \left(\frac{\bar{v}_2^2}{N_A \bar{V}_1} \right) \left(\frac{M^2}{\langle r^2 \rangle_0^{3/2}} \right) \quad (4)$$

ここに、 $\bar{v}_2$ ：ポリマーの部分比容、 $\bar{V}_1$ ：溶媒のモル体積、 N_A ：アボガドロ数

単位面積当たりのグラフト鎖吸着数 (ν) は、和瀬田[9]らが求めた高分子の表面占有面積から、単位面

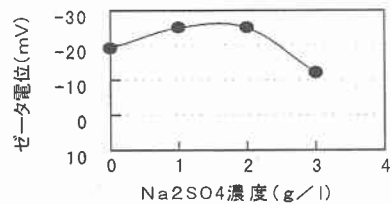


図 1 C₃S のゼータ電位に及ぼす硫酸ナトリウムの影響（高性能減水剤添加量 0.1%）

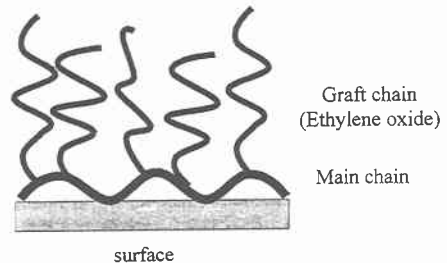


図 2 グラフト鎖の吸着形状

積当たりのグラフト鎖吸着数をもとめ、既往の研究[10]におけるセメント粒子の飽和吸着量と合致するように2倍とした値を用いた。さらに、吸着高分子セグメント密度分布の粒子間距離に関するパラメーター（S）は、Napper らが示した鎖の吸着状態が tail の場合の関係を、 δ_0 を用いて表した[7]。

$$S = \exp \left\{ -0.394845 - 2.43473 \times (\ln \delta_0) - 1.38274 \times (\ln \delta_0)^2 - 3.70087 \times (\ln \delta_0)^3 - 0.950023 \times (\ln \delta_0)^4 - 1.03007 \times (\ln \delta_0)^5 \right\} \quad (5)$$

2. 3 立体障害反発力に及ぼす混和剤の化学構造および水セメント比の影響

図3に、グラフト鎖付加モル数 n を 7, 34, 90 と変化した時の 2 粒子間の全ポテンシャルエネルギー曲線を示す。立体障害反発力による粒子の分散安定性は、全ポテンシャルエネルギー曲線の極小値 $V_{\min}$ で議論され、極小値 $V_{\min}$ が -10kT あるいは -5kT 以上で分散が安定するといわれている。これより、本論文では分散の安定条件として極小値 $V_{\min} = -5\text{kT}$ を採用することにする。

図3より、グラフト鎖長が長くなるにともない、極小値 $V_{\min}$ の絶対値は小さくなるのが分かる。これより、混和剤の化学構造が及ぼす影響として、グラフト鎖付加モル数 n が大きくなるほどセメント粒子の分散が安定し、かつ $n=90$ 以下の場合、極小値 $V_{\min}$ は -5kT 以下になり粒子は凝集し、流動性は低下するものと判断される。

一方、水セメント比の影響としては、粒子間距離の減少が先ず考えられる。すなわち、水セメント比の低下と共に粒子間の平均間隔距離は減少するため、ポテンシャルエネルギー極小の谷に落ち込む確率が増し、 $V_{\min}$ が -5kT 以下の場合粒子が緩やかな凝集構造を形成し始め、流動性が低下する。なお図3より、グラフト鎖長が長くなるにともない、立体障害反発力はより遠方から作用する。したがって、水セメント比が小さくなるにつれ、グラフト鎖長の影響が大きく現れグラフト鎖付加モル数 n が大きくなるほどセメント粒子の分散が安定し、セメントペーストの流動性が向上するものと判断される。

なお、無機微粉末の分散安定性は粒子半径の影響を受け、電気的反発力で凝集を防ぐ場合は小さな粒子が多いと凝集し易いことが知られている。図4に、粒子半径が異なるセメント粒子間の立体障害による全ポテンシャルエネルギーを示す。これより立体障害反発力は、電気的反発力とは逆に、大きい粒子の方が極小値 $V_{\min}$ が小さくなり凝集し易く、小さな粒子の方が分散し易いことが分かる。また、図5に示すように大きな粒子と小さな粒子との間の全ポテンシャルエネルギー曲線における極小値 $V_{\min}$ の絶対値は、大きな粒子同志よりも小さな粒子との方が小さくなり、分散

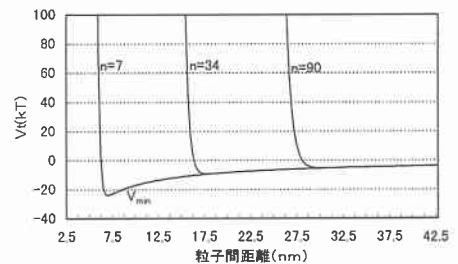


図3 全ポテンシャルエネルギー曲線

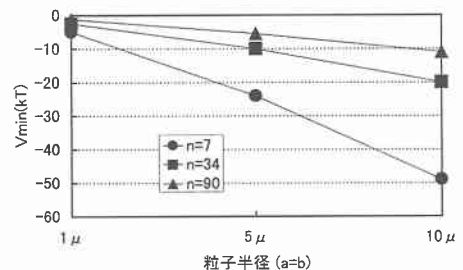


図4 粒子半径が同一の粒子間の極小値 $V_{\min}$

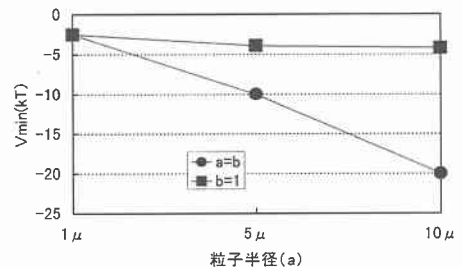


図5 粒子半径が異なる粒子間の極小値 $V_{\min}$ ($n=34$)

安定性が増すことが分かる。セメント中の粒子数は $1\mu\text{m}$ 以下の粒子数が断然多く、水セメント比の低下と共に $1\mu\text{m}$ 以下の粒子数が多くなる。したがって、立体障害反発力によりセメント粒子を分散させる場合は、水セメント比の低減により分散が安定化するものと考えられる。

3. 実験の概要

3. 1 使用材料

本研究で使用した高性能 AE 減水剤は、図 6 に模式的に示したエチレングリコール鎖 (OCH₂CH₂) をグラフト鎖とする櫛形の高分子からなり、グラフト鎖の長さがモル数 n で 7, 34, 90 と異なる 3 種類 (以下 P-XX と示す: XX はモル数) の高分子を用いた。各分散剤の固形分量は $60\pm 1\%$ である。また、セメントは、普通ポルトランドセメントを用いた。

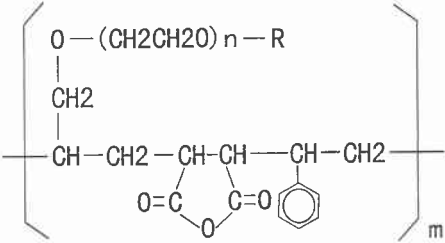


図 6 混和剤の分子構造

3. 2 セメントペーストの配合および作成

セメントペーストの配合は、水セメント比が 30, 40, 45, 50 % の 4 水準とした。混和剤の添加量はセメント重量に対する高性能 AE 減水剤の原液の重量百分率で示し 0 ~ 1.5 % の範囲で変動させた。セメントペーストの練混ぜにはハンドミキサーを用い、セメント、水、高性能 AE 減水剤を一括投入した後 3 分間練り混ぜペーストを作成した。なお、高性能 AE 減水剤は前もって練混ぜ水に混入して使用し、練混ぜ水の一部として水セメント比を算出した。

3. 3 流動性の測定

セメントペーストの流動性は「JASS 15 M-103 セルフレベリングの品質基準」に準じて測定したフロー値によって評価した。また、流動性の経時変化を調べるため、60 分後のフロー値も測定した。

4. 実験結果および考察

4. 1 混和剤の化学構造の影響

図 7 に、水セメント比を立体障害反発力が発現し易いと考えられる W/C=30 % とした時の、化学構造が異なる 3 種類の混和剤を用いたセメントペーストのフロー値と混和剤添加量の関係を示す。P-90 (グラフト鎖付加モル数 n=90) の混和剤を用いた場合、若干添加量とフロー値の関係にバラツキが認められるが、大略は混和剤の添加量が増すとフロー値が増大する傾向を示した。フロー値は、P-7 (グラフト鎖付加モル数 n=7) のときに最も高い流動性を示し、グラフト鎖付加モル数 n が増すほどフロー値は低下する傾向が認められ、立体障害理論で得られる結論と相違する結果となった。

図 8 に練り上がり 60 分後のフロー値と添加量の関係を示す。60 分後のフロー値は P-34 (グラフト鎖付加モル数 n=34) のときに最も高い流動性を示し、練り上がり直後の流動性が最も低かった P-90 が最も高かった P-7 とほぼ同じ流動性を示し、練り上がり直後と異なる結果が得られた。

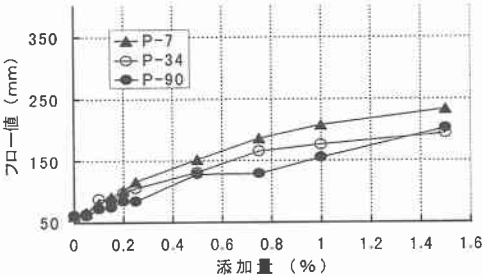


図 7 フロー値と混和剤添加量の関係 (w/c=30% 混練直後)

ところで、混和剤の吸着速度は化学構造の影響を受けることが予想される。すなわち、グラフト鎖付加モル数 n が大きいほど分子量が大きいため、溶液中での拡散速度が遅く、その結果として吸着速度が遅いことが十分考えられる。この仮定に立脚するならば、時間に伴う吸着の増大とともにグラフト鎖付加モル数 n が大きい混和剤ほど流動性が向上することが予想され、図 7 および図 8 の結果をよく説明する。したがって、今後は、高分子の吸着速度も考慮した減水機構の確立が必要と考えられる。

4. 2 水セメント比の影響

図 9、図 10 および図 11 に、 $W/C=40、45、50\%$ における混練直後のセメントペーストのフロー値を示す。水セメント比が大きくなるに従ってグラフト鎖付加モル数 n によるフロー値の差が小さくなり、混和剤の化学構造の相違による影響を受けなくなる傾向が認められ、立体障害理論で予想される結論と一致する結果が得られた。

また、 $P-90$ のフロー値が $P-34$ のフロー値を上回る傾向が認められ、さらにその時の添加量は水セメント比が増すに連れて小さくなった。この現象は、 $P-90$ の場合に立体障害反発力が遠方から作用することから良く説明される。しかし、練混ぜ後 60 分までは、各 W/C において $P-7$ が最も流動性が良く、これは先に述べた高分子の吸着速度の相違が影響したものと考えられる。

図 12 に、次式に示すフロー伸び率と混練直後のフロー値の関係を示す。

$$\text{フロー伸び率 (\%)} = \frac{F_{60} - 50}{F_0 - 50} \times 100$$

ここに、 F_0 : 混練直後のフロー値 (mm)

F_{60} : 60 分後のフロー値 (mm)

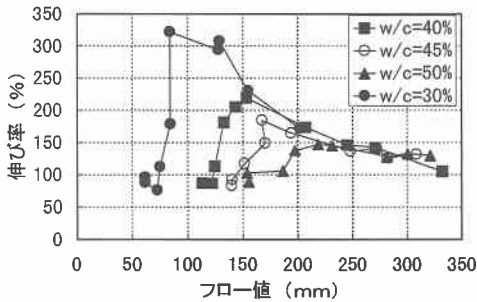


図 12 フロー伸び率と混練直後のフロー値の関係

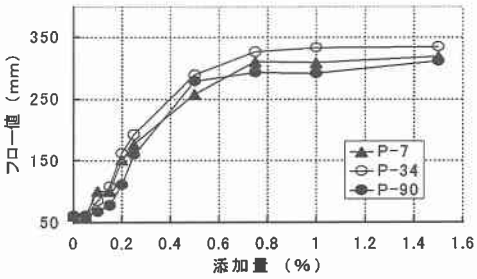


図 8 フロー値と混和剤添加量の関係
($w/c=30\%$ 60 分後)

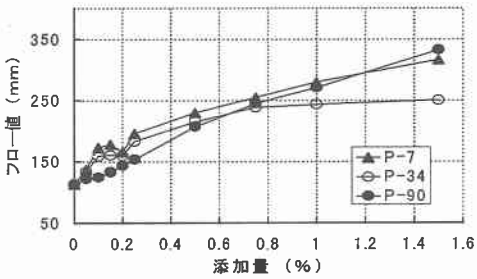


図 9 フロー値と混和剤添加量の関係
($w/c=40\%$ 混練直後)

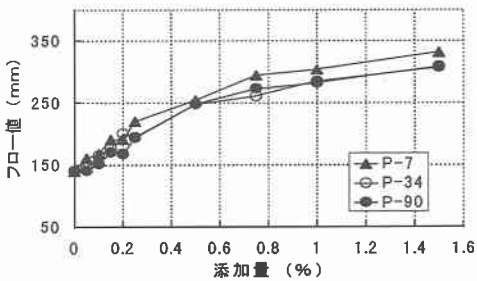


図 10 フロー値と混和剤添加量の関係
($w/c=45\%$ 混練直後)

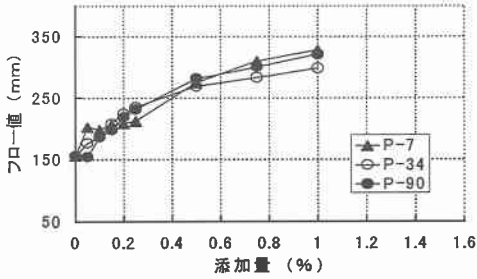


図 11 フロー値と混和剤添加量の関係
($w/c=50\%$ 混練直後)

図 12 より、混練直後のフロー値が小さい、すなわち混和剤添加量が少ない領域では、混練直後より流動性が増大することが認められる。この流動性の経時的な増大は、先に述べた立体障害理論に基づくならば、初期の微細な水和生成物の析出による立体障害反発力の増大から説明される。また、このフロー値の増分は水セメント比の影響を受け、水セメント比が小さいほど増大した。これより、水セメント比が小さくなりペースト中の微粒子の数が増すほど分散が安定するものと判断され、先の立体障害理論で予測された結論と一致することが分かる。

しかし、混和剤添加量が増大しフロー値が大きくなった領域では、フロー伸び率と混練直後のフロー値の関係は水セメント比の影響を受けず、立体障害理論の予想から逸脱するのが認められ、立体障害理論のみで高性能 A E 減水剤の減水機構を説明し得ないものと判断される。

5. まとめ

本研究では、ポリカルボン酸系高性能 A E 減水剤の減水機構を解明するため、普通セメントペーストの流動性および混和剤のグラフト鎖長の影響について立体障害理論から検討し、以下の知見を得た。

- (1) ポリカルボン酸系高性能 A E 減水剤の化学構造の相違がペーストの流動性に及ぼす影響は、混和剤の吸着速度を考慮するならば立体障害理論から説明できる可能性が示された。
- (2) ポリカルボン酸系高性能 A E 減水剤を用いたペーストの流動性に及ぼす水セメント比の影響は、セメント粒子の平均粒子間距離の増減およびペースト中の微粒子の増減が立体障害反発力に及ぼす効果から説明できる可能性が示唆された。
- (3) 添加量が大い領域では、立体障害理論では説明することが難しい現象が認められ、ポリカルボン酸系高性能 A E 減水剤の減水機構は必ずしも立体障害作用のみで説明されない可能性も示唆された。

参考文献

- [1] 太田晃、古沢孝男、土谷正、“架橋ポリマーを配合した高性能 AE 減水剤のメカニズム”、セメント・コンクリート論文集、Vol.47、pp.220-225、1993
- [2] 木之下光男、米澤敏男、結城康夫、“超高強度用高性能減水剤の構造と特性”、セメント・コンクリート論文集、Vol.47、pp.196-201、1993
- [3] 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
- [4] 名和豊春、大久保正弘、江口仁、“高流動コンクリート用高ピーライト系セメントの流動特性”、高流動コンクリートシンポジウム、土木学会コンクリート技術シリーズ No.10、pp.37-42、1996
- [5] 太田晃、“超高強度コンクリート用高性能 AE 減水剤の現状”、コンクリート工学、Vol.34、No.5、pp.23-32、1996
- [6] 名和豊春、江口仁、大久保正弘、深谷泰文、“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.12、No.1、pp.25-30、1990
- [7] D.H.Napper, and R.E.Evans, "Steric Stabilization II A Generalization of Fischer's Solvency Theory, Kolloid-Z.u.Z.polymere, Vol.251, pp.409-414, 1973
- [8] 服部健一、“スランプロスのメカニズムおよびその対策”、材料、Vol.29,pp.34-40、1980
- [9] 和瀬田芳正、坂井悦郎、本多進、伊藤昭則、大門正機、“溶解シリカの櫛形高分子の吸着と粒子間ポテンシャルの計算”、日本セラミック協会論文集、Vol.11、pp.80-84、1997
- [10] 松尾茂美、菅俣匠、太田晃、“超高強度コンクリート用高性能 A E 減水剤の作用効果”、セメント技術大会講演集、pp.282-287、1995