

ポリカルボン酸系減水剤による セメントの分散機構

流動化モデルおよび相性問題の起きにくい分子構造の提案

山田 一夫^{*1} 小川 彰一^{*2} 高橋 智雄^{*3} 羽原 俊祐^{*4}

1. はじめに

コンクリート構造物の耐久性の定量的設計が、コンクリート工学の最新かつ最大の関心事となっている。新しい性能照査型の設計体系では材料のばらつきをも考慮しようとしているものの、必ずしも実際の構造物におけるコンクリートが試験室のコンクリートと同じ性質を有するものではない。自己充填コンクリート¹⁾の開発で議論されたように、施工的要因が現実と試験室の著しい乖離を引き起こす可能性は常に存在している。

現実のコンクリート構造物の劣化には、中性化、塩害、アル骨といった劣化外力の影響が、施工的要因により加速的に増幅された結果と考えられるものも多い²⁾。例えば、打ち放しの建築物にジャンカが散見される場合もあり、劣化が施工不良に端を発している可能性を否認しない。

施工不良に至る原因は種々あり数多くの議論がなされている³⁾。過密配筋、不適切な施工計画や方法など設計に関するもの、コンクリートの施工

性能を反映させにくい積算体系や検査体系の不備といった建設システム自体の問題、また施工効率のみの追求による倫理感の欠如というような問題も聞こえてくる。このような状況で予期せずランプが大きく低下した場合、現場では加水による対応を迫られることもあるだろう。加水が悪影響を及ぼすことは周知である⁴⁾。いずれにせよ、コンクリートのワーカビリティを確実に制御できれば施工的要因の影響も最小化できると考えられる。

ワーカビリティを制御する上で減水剤は今や不可欠でありコンクリートの性能を大きく左右するが、いつも同じ挙動をするとは限らないことが問題である。骨材品質も重要な要因だが⁵⁾現実的には対応が難しい。一方、減水剤とセメントとの相性がワーカビリティを低下させるという問題もある。

筆者らは、減水剤による粒子分散機構ならびにセメントとの相互作用機構について、セメント化学と減水剤化学構造の双方の観点から検討し、ワ

*1 太平洋セメント㈱中央研究所 リーダー 工博

*2 太平洋セメント㈱中央研究所

*3 竹本油脂㈱第三事業部

*4 太平洋セメント㈱中央研究所 マネージャー 工博

DISPERSION MECHANISM OF CEMENT PARTICLES BY POLYCARBOXYLATE SUPERPLASTICIZER—PROPOSALS OF A FLUIDITY MODEL AND A MOLECULAR STRUCTURE PREVENTING COMPATIBILITY PHENOMENA—(by KAZUO YAMADA, et al.)

ーカピリティー制御に役立てようとしてきた。これらの研究から、コンクリート液相中の SO_4^{2-} 濃度のばらつきが特に重要な因子として作用していることが分かってきた。高流動性を得やすい高ビークライト系セメントを用いることで、ある程度ばらつきは小さくなると考えられる。しかし、普通ポルトランドセメント(以下、NPCと略)において、この問題をセメント側で制御することは相当に困難なことも事実であった。そこで、我々は減水剤メーカーとセメントメーカーが情報開示を相互に行い、減水剤側からの提案を行うことを試みた。特にポリカルボン酸系減水剤(以下、PCと略)は化学構造上、制御できる要因が多く、このような検討には最適である。

本稿では、作用機構解析の結果を踏まえ、PCの基本的な作用機構を減水剤の吸着の観点から整理したモデルを提案し、種々の減水剤の挙動予測例を示す。さらにセメント品質のばらつきに影響されにくい、言い換えれば相性問題の起きにくいPCの化学構造についても紹介する。

2. 減水剤の作用機構の基本概念

基本的に、減水剤はセメント粒子など固相表面に吸着し作用すると考えられる。吸着した減水剤は粒子表面に静電反発力を与えるか立体障害効果により、粒子間に働く引力を弱める。吸着以外の作用機構も提案されているが、まずはこの考え方により現象の説明を試み、うまく説明ができない部分は改めて考えるという立場から解析を行った。最も単純な仮定として、吸着した減水剤の粒子分散作用は粒子の表面積あたりの吸着量に依存するとして、以下の議論を進める。

まず、PCのセメント表面に対する吸着のイメージを得るため、分子動力学を考慮したソフトウェアを用い、吸着挙動のコンピュータシミュレーションを行った。計算対象のPCの基本構造を図1⁶⁾

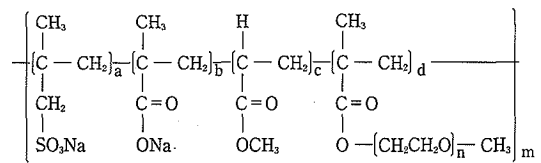


図1 ポリカルボン酸系高性能減水剤の推定化学構造 (a, b, c, d, n, m: 基本構造の繰返し数)⁶⁾

に示す。PCはポリエチレンの主鎖を有し、必須要素としてポリ(オキシエチレン)側鎖とカルボキシル基が主鎖に付随する構造を持つ。使用したコンピュータの能力上、計算は溶媒効果を完全には考慮しておらず、一定の注意が必要である。

シミュレーションでは、図2⁶⁾に示すような Ca^{2+} が吸着したモデル固相表面を作成し、別途、極小エネルギー状態になるように立体構造を調節したモデルPCを表面近傍に配置した。固相を固定し、PCを自由な状態とし、系のエネルギー状態の安定化計算を行った。すると、PCの主鎖末端のアニオン基(ここではスルホン基だがカルボキシル基であっても同様)が Ca^{2+} のサイトに引寄せられるように移動し、吸着する様子が再現できた。計算の時間内では主鎖全体が吸着するには至らなかったが、全体的には主鎖は表面に近づいた。この結果から、PCの吸着官能基はカルボキシル基であり、吸着部位は固相表面の多荷カチオン(セメント系では Ca^{2+})であると推定した。

3. SO_4^{2-} の影響

PC添加量とペーストフローの関係に及ぼすセメントキャラクターの影響を図3⁷⁾に示す。 SO_4^{2-} 濃度が高まるとPCの分散性能は低下するが、これは分散効率(PC添加量あたりのフロー増分)⁷⁾が低下するためである。一方、セメントが微粉化したり C_3A が増えたりするなどして、初期水和物の比表面積が増加することは限界添加量(フローが増加し始める最低PC添加量)⁷⁾の増加となる。

SO_4^{2-} の作用機構については、現在二通りの説明

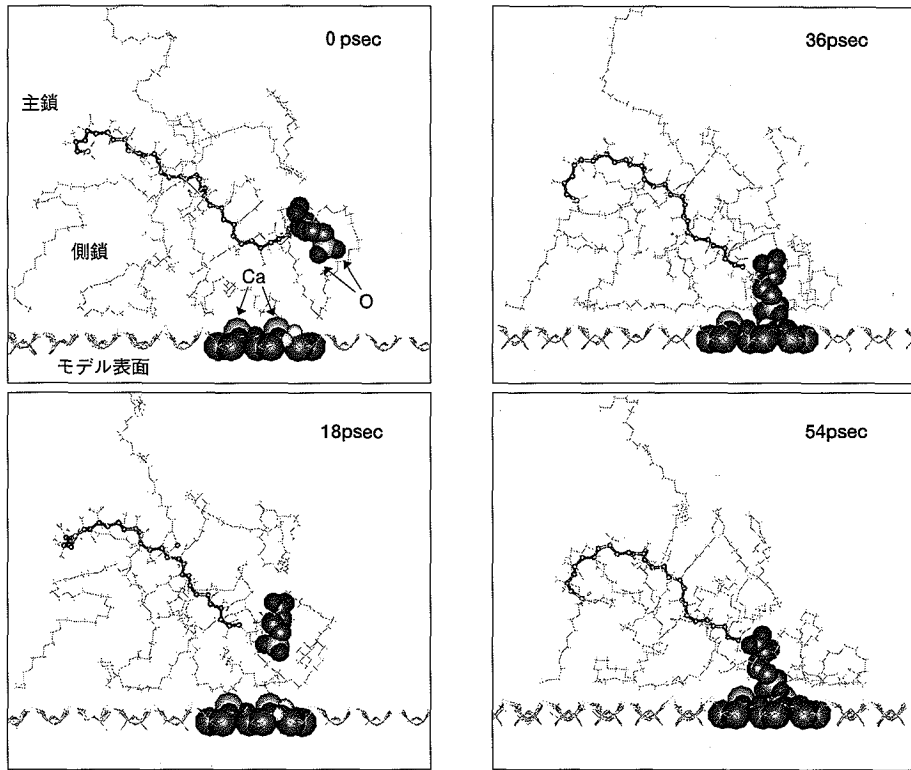


図2 PCの吸着挙動の分子シミュレーション⁶⁾

がなされている。一つは、PCと SO_4^{2-} が競争吸着の関係にあり、 SO_4^{2-} の増加によりPCの吸着量が減少するというものである。もう一つはPCの分子寸法の減少によるというものである。筆者らは、後者の影響も存在はするが、吸着量の変化が主な原因であると考えている。

4. 鉱物相ごとの影響⁸⁾

ここでもう一つ重要なのは、セメントペーストを構成する固相が単一相ではないことである。従来から減水剤の C_3A への偏吸着ということが指摘されていた⁹⁾が、鉱物相ごとに吸着特性が異なる可能性を考慮しなければならない。そこで、セメントペーストを構成する代表的な各鉱物相に対するPCの吸着挙動を調べた。

図4⁸⁾に異なる比表面積を有する合成エトリンガイト(Aft)または方解石(CC)に対するある市販の

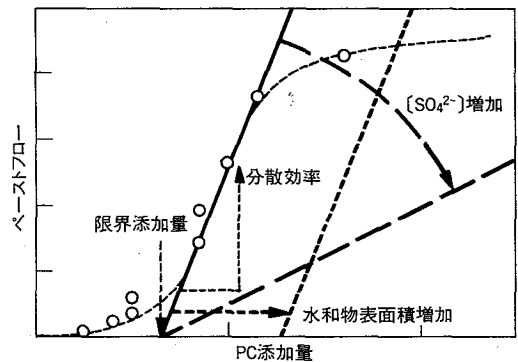


図3 PCの分散性能を表す二つのパラメータ⁷⁾

PC(PC1)の吸着等温線を示す。PC1はLangmuir型の吸着を示した。比表面積が大きい方がより多くのPC1を吸着したが、表面積あたりの吸着量では同じ挙動を示した。減水剤の吸着挙動を考えるさいには、固相の表面積に注意を払う必要がある。

さらに SO_4^{2-} の影響についても調べた。 SO_4^{2-} はPCの吸着量を減じる。この機構についても二通りの解釈が成り立ち、同一の吸着サイト(水和物表

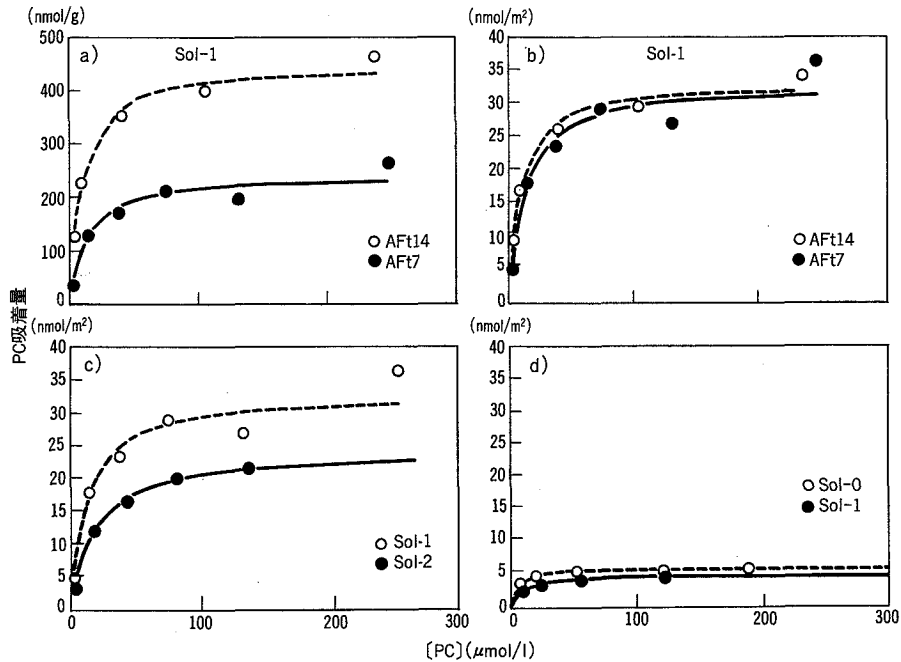


図4 PC吸着等温線⁹⁾

[a) AFt質量あたり, b) AFt表面積あたり, c) AFt表面積あたり, d) CC表面積あたり, AFt14: BET比表面積14m²/g, AFt7: 同7m²/g, Sol-1: [SO₄²⁻]=0.13M, Sol-2: [SO₄²⁻]=0.23M, Sol-0: [SO₄²⁻]=0.0M

面のCa²⁺)に対するPC中のカルボキシル基(-COO-)とSO₄²⁻の競争吸着, もしくはSO₄²⁻の増加による吸着サイト自体の減少である。図4の結果は後者を示している。しかし, 本検討では[SO₄²⁻]が0.1Mと大きく変化した場合の結果であり, また, CCに対する測定結果では吸着サイト数はあまり変化しないなど, 競争吸着の寄与もあると考えられる。つまり, [SO₄²⁻]の変化量次第では吸着サイトが一定であるという仮定が成り立つ可能性もある。また, 以下の計算では数学的取り扱いを簡単にするためにも前者の立場を取った。

5. Langmuir式に基づく流動化モデル

5-1. Langmuir式によるPCの吸着挙動解析⁹⁾

SPがLangmuir型吸着をする, 吸着部位が液相組成によらず一定である, 吸着部位に対してPCはSO₄²⁻と競争吸着をする, などと仮定すると, 式(1)が成り立つ。

$$N_{SP} = \frac{N_i \cdot K_{SP} \cdot [SP]}{1 + K_{SP} \cdot [SP] + K_{SO} \cdot [SO]} \quad \dots (1)$$

ここに, N_{SP}: 固相iの表面へのSPの吸着数(mol/m²), N_i: 固相iの表面にある吸着部位の数(mol/m²), [SP]: SPの液相中の濃度(mol/l), K_{SP}: SPの吸着平衡定数, [SO]: 液相中のSO₄²⁻濃度(mol/l), K_{SO}: SO₄²⁻の吸着平衡定数。

式(1)にデータを回帰させ(図4の回帰線), AFt, C-S-H, 二水石こう(Gy), ポルトラングライト(CH), CCに対するPCのK_{SP}とN_iを求めた。

セメントペースト構成相ごとのK_{SP}は吸着量が少なく適切な評価ができなかったGyを除いてSO₄²⁻濃度の影響をあまり受けなかった。UMPはPC1よりも吸着力の強いPCであるが, UMPのK_{SP}は約5倍となった。

相ごとのN_iを図5⁹⁾に示す。N_iはAFtが最大であり, 従来から指摘されていたC₃A(正しくはC₃Aの水和物)への偏吸着がこの実験でも確認された。ただし, 吸着のイメージはかなり異なり, PCの吸着

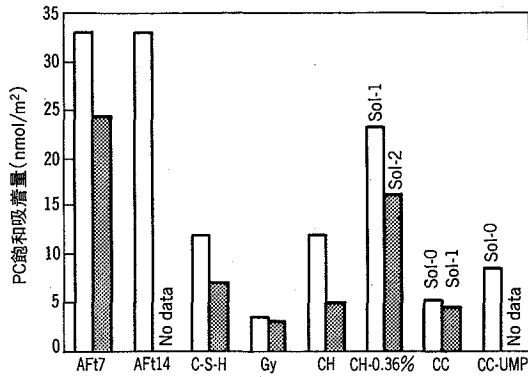


図5 セメントペースト構成相ごとのPCの飽和吸着量⁸⁾

は単層吸着であるが吸着密度が他よりも高い。

練混ぜ直後のC₃A水和物としてはAFtのほかにもゲル相もあるとされ¹⁰⁾その影響度は不明であるものの、確認されたものではAFtがPCの分散性能に最も大きな影響を及ぼすことが分かった。

ただし、CHについてはFreundlich型の吸着となり、多層吸着の挙動を示した。図5ではあるPC添加量を決めて示してある。従来から、遊離石灰(f-CaO)の多いセメントは流動性が悪いとされてきたが、この結果から推定すると、減水剤添加量が多い領域で特にf-CaOの水和生成物であるCHが減水剤をより多く吸着し、その分散性能を低下させると考えられる。

5-2. 流動化モデルの提案¹¹⁾

以下は受賞論文では記述できなかった内容であるが、前章までで紹介したPCの吸着挙動の理論解析はPCを用いたコンクリートのワーカビリティ予測を目指したものである。参考までに以下にその概要を示す¹¹⁾。重要な点は、式(1)を用いることで未知の減水剤の挙動を予測できることである。

現実のPCは高分子分散剤であり、意図的に複数の成分(例えばスランブロス防止成分)を加えなくても一定の分子量分布を有し、分子量が異なれば異なる吸着特性を示す。異なる成分はさらに異なる吸着特性を有する。本来はPCの成分ごとにK_{SP}

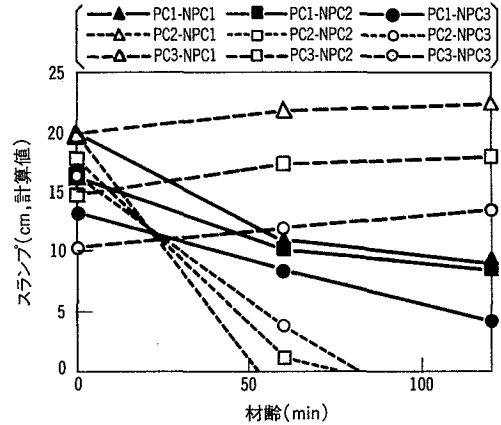


図6 流動化モデルによる種々のPCの異なるセメントに対する挙動予測¹¹⁾

とN_iを考慮し式(1)を変形して用いるべきであるが、ここでは単純に異なるPCは平均的に異なるK_{SP}を有するとして、標準的なPC(PC1)に対して吸着能力がより高いPC(PC2)とより低いPC(PC3)の挙動を、K_{SP}をそれぞれ5倍、1/5倍することで比較した。

ワーカビリティ予測については、PC1を用いた場合について、式(1)によるNSPとコンクリートスランプとの関係をあらかじめ相関分析しておく、N_{SP}からコンクリートスランプを推定できるようにした。ここで検討したコンクリートは、水セメント比37.5%、単位セメント量400kg/m³、最大粗骨材寸法20mm、s/a=43%、空気量4.5%±1.0%、PC1添加量0.8mass%の条件のものである。セメントは複数の工場で製造されたものを用い、練混ぜ直後と材齢1時間および2時間について評価した。

解析では硫酸アルカリ量(SO₄²⁻濃度に関与)の異なるセメント3種類(NPC1<NPC2<NPC3)を用いた。各PCの添加量はNPC1の初期スランプが20cmとなるように調節した。NPC2とNPC3に対してはPCごとにNPC1と同じ添加量とした。

解析の結果を図6¹¹⁾に示す。硫酸アルカリ量が多くSO₄²⁻濃度が高いセメントほど初期スランプは低い。吸着力が高いPC2はセメントの違いの影響を受けにくい、吸着力が低いPC3はその影響を

受けやすい。スランプの経時変化はPC1に比較し、吸着力の高いPC2ではより大きい低下を示し、吸着力の低いPC3ではやや経時増加を示した。

経時変化は SO_4^{2-} 濃度そのものではなく、 SO_4^{2-} 濃度変化による部分が大きく、セメントごとの SO_4^{2-} 濃度変化量があまり異ならなかったため、セメントごとの経時変化量に顕著な差が認められなかったものと考えられる。 SO_4^{2-} 濃度の経時変化に大きな影響を及ぼすセメントキャラクターは石こう種類であり、半水石こうの比率を高めることでスランプロスの改善ができる。

6. SO_4^{2-} の影響を受けにくいPCの分子構造⁶⁾

前章に示した理論計算では、吸着力が高いPCが SO_4^{2-} の影響を受けにくいこと、すなわち相性問題が起きにくいことが分かった。次にどのような分子構造のPCが高い吸着力を有するのか実験的に検証した例を示す。

6-1. 検討したPCの分子構造と実験条件

吸着部位がカルボキシル基であることを考えると、分子構造中のカルボキシル基数を制御することが重要と考えられた。そこで、1個のPC分子中のカルボキシル基数に影響する因子を変化させたPCを合成した。合成したPCの基本構造は図1に示したもので、主鎖の長さ(TR)を98~227(構成単位の繰返し数、図1のa+b+c+d)、主鎖中のカルボキシル基のモル比率(CO)を0.626~0.699(図1のb/(a+b+c+d))、側鎖長さ(EO)を9~40(オキシエチレン(EO))の繰返し数(図1のn)、の範囲で変化させた。PCの試製では着目した構造因子のみ変化させ、他の因子は一定に保った。

SO_4^{2-} 濃度変化の影響は以下の方法により調べた。まず、水セメント比30%のセメントペーストのフロー値を $200 \pm 10\text{mm}$ ($\phi 50 \times \text{H}51\text{mm}$ のパイプ

を用いた引抜きフロー、相対フロー面積比(Γ)では15)となるように各PCの添加量を決定した。高 SO_4^{2-} 濃度を模擬するために、 30mmol/kg-cement (0.426mass\% , R_2O 換算で 0.186mass\%)の Na_2SO_4 を練混ぜ水に添加しセメントペーストを作製し、 Γ を測定した。 SO_4^{2-} 濃度の増加による Γ の初期値15からの低下量を評価対象とした。

30mmol/kg-cement の Na_2SO_4 というのは、水セメント比30%のセメントペーストの SO_4^{2-} 濃度を0.1M増加させる量である。また、参考までに国内市販NPCの可溶性アルカリ量(s. R_2O)の平均値は、ある調査によると 0.29mass\% 、標準偏差は 0.059mass\% であるので、 0.186mass\% の添加は $\pm 1.59\sigma$ に相当し、全体の約89%の変動範囲に相当する。

6-2. 分子構造と SO_4^{2-} の影響の関係

図7⁶⁾に各構造因子と Γ の SO_4^{2-} による低下量との関係を示す。図中の黒埋めの記号が目的とする因子のみを変化させた水準であるが、参考までに他の水準も示してある。 Γ 低下量が小さいということが SO_4^{2-} によるPCの分散能力の低下が小さいということであり、目的に合致した構造と言える。 SO_4^{2-} の変化に強いPCの構造は、主鎖が長い場合、カルボキシル基が多い場合、および主鎖が長い場合である。各因子の影響の度合を比較すると、検討した範囲ではCOの影響が最大であった。

上記で検討した3因子、TR、CO、およびEOに関する個別の回帰式から、 SO_4^{2-} 濃度増加による Γ の低下量($d\Gamma$)を求める重回帰式(式(2))を作成した。

$$d\Gamma = -0.00894\text{TR} - 77.5\text{CO} - 0.124\text{EO} + 64.5 \dots\dots\dots (2)$$

式(2)による予測値と実測値の関係を図8⁶⁾に示す。両者は良い正の相関を示すことから、この3つの因子により SO_4^{2-} の影響の大部分を説明できたと考えられる。

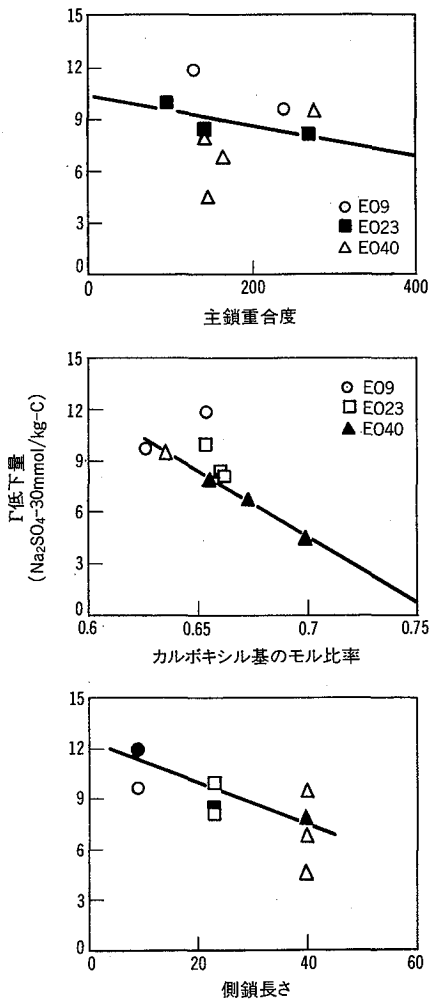


図7 PCの分子構造と SO_4^{2-} の影響⁶⁾

6-3. SO_4^{2-} に影響されにくいPCの検証

前節の結果から、 SO_4^{2-} に影響されにくいPCの構造が分かった。そこで、その効果についてs.R₂O量が3倍程度異なるNPC (s.R₂O=0.3mass%)と高ベライイト系低熱セメント(LHC, s.R₂O=0.1mass%)を用いて検証を行った。用いたPCはTRがほぼ同じ2種類(SP4, SP6)で、SP4ではEO=23, CO=66.0%, SP6ではEO=40, CO=69.9%であった。SP6の方が SO_4^{2-} の影響を受けにくい。水セメント比30%のセメントペーストにおいて、PC添加量と Γ の関係を求めた。

図9⁶⁾にその結果を示す。この条件では、LHCはSP4でもSP6でも同様の挙動を示した。NPCを用

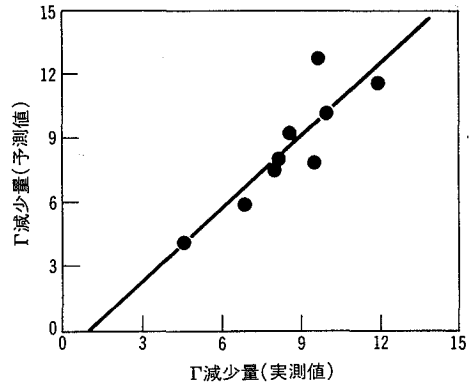


図8 SO_4^{2-} による Γ 減少量の実測値と予測値⁶⁾

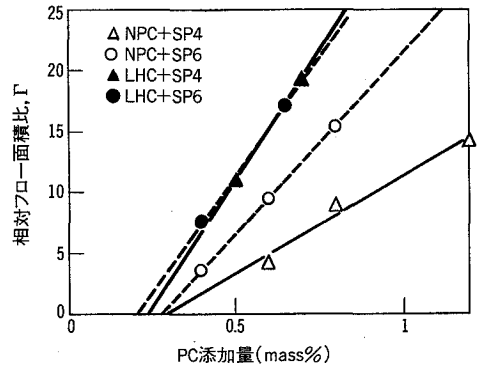


図9 SO_4^{2-} に強いPCの効果⁶⁾

いと、いずれも分散効率が減少したが、その減少度合いはSP6の方が小さく、より SO_4^{2-} に影響されにくいPCであることが検証された。

6-4. SO_4^{2-} の影響の作用機構

種々の構造を有するPCに対する SO_4^{2-} の影響の作用機構を概念的に図10⁶⁾に示す。この場合は3個のカルボキシル基によりPC分子が吸着すると仮定した。 SO_4^{2-} 濃度の増加により標準的なPCは SO_4^{2-} とカルボキシル基の競争吸着により脱離する。長い主鎖もしくはカルボキシル基が多いPCでは一部のカルボキシル基が脱離してもまだ十分な数の吸着部位があるので、PC全体としては吸着し続ける。長い側鎖のPCの機構は不明確であるが、側鎖が覆う面積が広いと SO_4^{2-} の影響を受けにくい可能性がある。

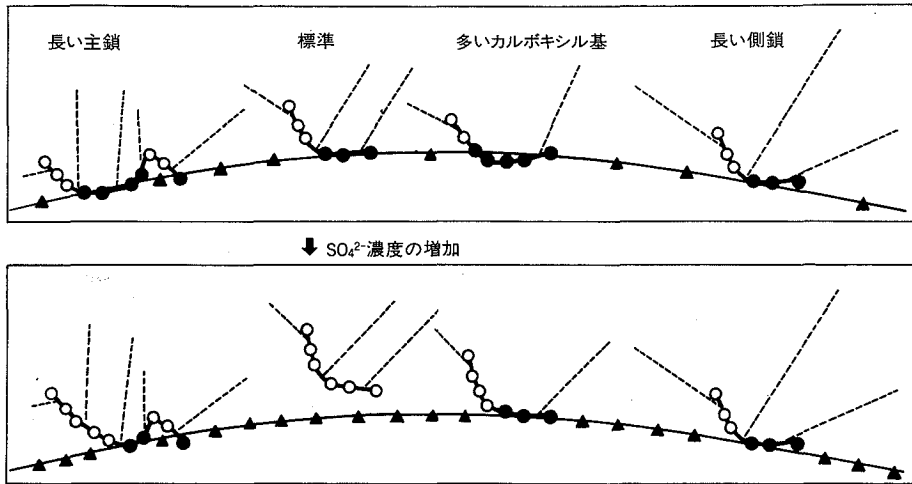


図10 SO_4^{2-} の影響の概念図
 (○: 未吸着カルボキシル基, ●: 吸着カルボキシル基, ▲: 吸着 SO_4^{2-})⁶⁾

7. まとめ

PCが固相表面に吸着し、作用すると仮定し、その挙動を実験的およびLangmuirの吸着平衡式により解析的に検討した。PCの分散能力が固相表面積あたりの吸着量に依存すると考えると、PCに最も大きな影響を与える固相はAftであった。PCと SO_4^{2-} は競争吸着の関係にあるとし、PCによるセメントの流動化モデルを提案した。このモデルによると種々の吸着能力のPCの挙動を予測できた。この結果を基に SO_4^{2-} に分散能力が影響されにくいPCを提案し、セメントの違いの影響を受けにくいことを実証した。

相性問題には多くの側面がある。実は、本研究は練混ぜ直後に相性問題が起きにくいPCを提案したものである。ワーカビリティの経時変化についても作用機構の研究はあるが、経時変化に関する相性問題への対応策の提案¹²⁾は限られており、ワーカビリティの確実な制御にはさらに検討を重ねる必要がある。

【謝辞】 本研究を遂行するにあたり、実験の実施に協力していただいた太平洋セメント(株)中央研究

所および竹本油脂(株)第三事業部の多くの皆様に感謝申し上げます。

【参考文献】

- 1) 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
- 2) 古賀一八, 吉岡昌洋, 山辺智典, 熊谷正樹, 長谷川 順, 岩崎昭雄, 森田浩昭/築72~77年を経たRC建築の施工技術とコンクリートの品質《深川政府倉庫の解体調査結果より》, セメント・コンクリート, No.666, pp.20~31, 2002
- 3) コンクリート施工基本問題検討委員会報告書(II), 日本コンクリート工学協会, 2002
- 4) 清水昭之/水の役割, セメント・コンクリート, No.662, pp.1~10, 2002
- 5) 吉兼 亨/コンクリートの製造, コンクリート工学, Vol.39, No.5, pp.27~30, 2001
- 6) 山田一夫, 高橋智雄, 小川彰一, 羽原俊祐/硫酸イオン濃度の影響を受けにくいポリカルボン酸系高性能AE減水剤の分子構造, セメント・コンクリート論文集, No.54, pp.79~86, 2000
- 7) 山田一夫, 羽原俊祐, 松久真人/作用機構から考えた高性能AE減水剤の分散能力を表す二つの作用パラメータ-限界添加量と分散効率-, コンクリート工学論文集, Vol.10, No.3, pp.61~68, 1999
- 8) 山田一夫, 小津 博, 矢野真弓/セメント水和物に対するポリカルボン酸系減水剤の吸着挙動と硫酸イオンの影響, セメント・コンクリート論文集, No.55, pp.27~34, 2001
- 9) 内川 浩, 羽原俊祐, 沢木大介, 白坂徳彦/初期材齢におけるセメントと有機混和剤との相互作用, コンクリート工学論文集, Vol.4, No.3, pp.91~102, 1993
- 10) 李 琮煥, 大場陽子, 坂井悦郎, 大門正機/ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3$ 系の水和反応に及ぼす二水セッコウの影響, 無機マテリアル, Vol.5, pp.194~199, 1999
- 11) 山田一夫/高性能(AE)減水剤-作用機構でスランプは説明できるか?-, 太平洋セメント研究報告, No.14, pp.39~47, 2001
- 12) 山田一夫, 小津 博, 矢野真弓/ポリカルボン酸系高性能AE減水剤の最適化によるセメントとの相性改善, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.24, No.1, pp.909~914, 2002