

論文 新規高性能 AE 減水剤の構造と特性

倭 富士桜 *¹ ・ 藤田 修一 *² ・ 下田 政朗 *³ ・ 水沼 達也 *⁴

要旨： 新規ポリエーテル系高性能 AE 減水剤は、長鎖のポリエチレングリコール鎖と 2 種の吸着基（スルホン酸基・カルボキシル基）を有す構造からなる。この構造がセメントに対して吸着する過程と吸着形態が、分散、分散保持及び凝結に対して有効となる。

即ち、長鎖のポリエチレングリコール鎖がバルキーな吸着層を形成して立体障壁となり、高分散性に、また吸着基の組成比から吸着速度を制御してスランプコントロールを可能とした。更にセメントに対し吸着点となる分子中の吸着基量が少ないことからセメントの水和反応を阻害しない特徴を持つ。

キーワード： 高性能 AE 減水剤、ポリエーテル、スルホン酸基、カルボキシル基

1. はじめに

高い減水性とスランプ保持性を有する高性能 AE 減水剤はコンクリートの高品質化と施工性改善の観点から重要な役割を果たす。しかし、その使用量が多くなると凝結遅延や初期の強度発現に問題となる場合が多く、対策が望まれている。

新規ポリエーテル系高性能 AE 減水剤は、減水性とスランプ保持性に優れるとともに凝結の遅れが小さく強度発現の早い特性をもつ減水剤である。

ポリエーテル系減水剤の特性について、セメントペーストによる分散性、吸着量及び電位等の基礎物性の測定を行い、分散機構の考察を行うとともにコンクリートに使用した場合のスランプ保持性、凝結時間及び強度等の結果について報告する。

2. 実験方法

2. 1 ポリエーテル系減水剤の構造

ポリエーテル系減水剤（以下、PSCと略す）の構造の内容を図-1に示す。PSC系はエチレングリコール鎖を持つ芳香環を核としてスルホン酸基含有モノマー（A）とカルボキシル基含有モノマー（B）との3元縮合物である。本実験に用いた共縮合物は分子内に有するスルホン酸基とカルボキシル基の吸着特性による物性比較を目的として、（A）と（B）の組成比を変えた2種類（以下、PSC-1, PSC-2と略す）について実験を行った。

また比較減水剤としてナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物（以下、NSと略す）とポリカルボン酸系減水剤（以下、PCと略す）を使用した。

なお実験に使用したPSC系減水剤の分子量は、重量平均分子量でPSC-1 = 3.6×10^4 ,

*1 花王（株）化学品研究所主任研究員（正会員）

*2 花王（株）化学品研究所研究員

*3 花王（株）化学品研究所研究員

*4 花王（株）化学品研究所主任研究員（正会員）

PSC-2 = 3.4×10^4 、比較NS系 = 1.3×10^4 、比較PC系 = 2.5×10^4 を使用した。分子量の測定はGPC（ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算）により測定した。

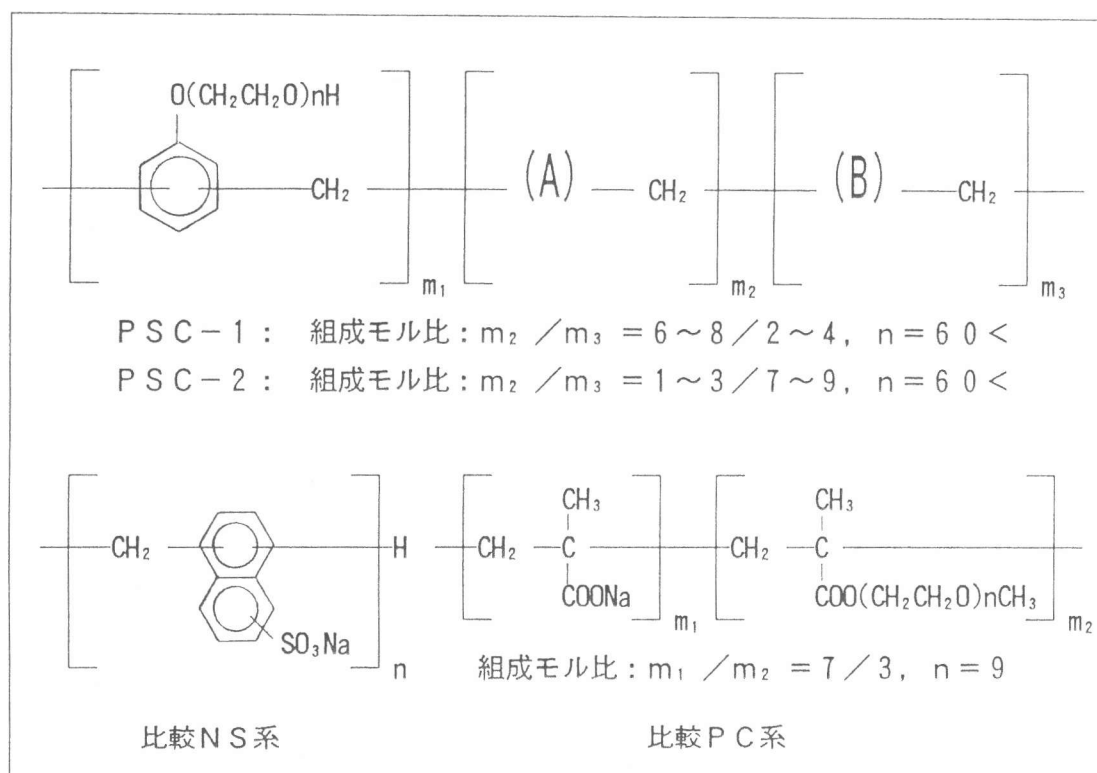


図-1 新規ポリエーテル系減水剤の構造と比較減水剤の内容

2.2 セメントペーストによる分散性の測定

セメントペーストの調整は、セメント（普通ポルトランドセメント，比重=3.16）と水（分散剤を含む）をW/C=27%の条件でモルタルミキサに投入して低速1分、高速2分の計3分間練混ぜて調整した。このペーストをフローテーブル台（Φ500mm）に置いたコーン（Φ90×50mm）にセメントペーストを詰め、コーンを引き上げた後のペーストの拡がり（フロー値）を測定し、分散性能を比較する指標とした。

2.3 吸着量の測定

2.2と同条件のW/C=27%のセメントペーストを調整して、遠心分離（20000rpm）により水層を分離する。水層の全炭素量を測定（Total Carbon：島津製作所製 TOC-500型）し、予め作成しておいた検量線より、水層に残存する減水剤の濃度を求め、セメントに対する吸着量を算出した。

2.4 ζ電位の測定

2.2と同条件のW/C=27%のセメントペーストを調整して、遠心分離（20000rpm）により水層を分離する。水層を溶媒として、同条件で調整したセメントペーストを添加して電気泳動法（PEN KEM 社製 System3000）によりζ電位を測定した。セメントペーストは溶媒100mlに対して0.3g添加した。

2. 5 コンクリート試験条件

表-1にコンクリートの配合条件を示す。コンクリートの調整は60ℓ強制二軸ミキサーを用い、所定量の材料（セメント：普通ポルトランドセメント 比重=3.16，粗骨材：和歌山産砕石 比重=2.61，粗粒率=6.54，最大寸法 20mm，吸水率=0.46%，細骨材：紀の川産川砂 比重=2.58，粗粒率=2.87，吸水率=1.89%）をミキサに投入して10秒間空練りを行った後、水（減水剤を含む）を投入して90秒間練り混ぜて調整した。流動性（スランプフロー）の目標値は50±5 cmとし、流動性は減水剤の添加量で調整した。連行空気量は2%以下になるように消泡剤（シリコン系）で調整した。

表-1 コンクリートの配合

フレッシュコンクリートの性質としてスランプフローの経時変化（練置き）と凝結時間を測定した。また硬化コンクリートの性質として圧縮強度の測定を行った。

W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m³)			
		C	W	S	G
27.0	42.0	611	165	674	941

2. 6 コンクリート中のセメントに対する吸着量の経時変化

調整したコンクリート中のモルタルを採取し、遠心分離により水層を分離して、全炭素量を測定（セメントペーストの吸着量の測定法に準じる）し、水層に残存する減水剤の濃度を求めた。混練り直後から30分，60分，90分経過迄の測定を行い、吸着率として算出した。

3. 実験結果と考察

3. 1 セメントペーストによる分散性

図-2に減水剤の添加量（有効成分換算）を変えた場合のセメントペーストのフロー値を示す。NSに比較してPSC-1、PSC-2、PCの3点は分散性に優れ、NSの1/3～1/5の添加量で同等の分散性能を示す。中でもPSC系のカルボキシル基組成比の大きいPSC-2が優れる。

構造的には、ポリエチレングリコール鎖にもつ構造のPSC系とPCが分散性に優れる。

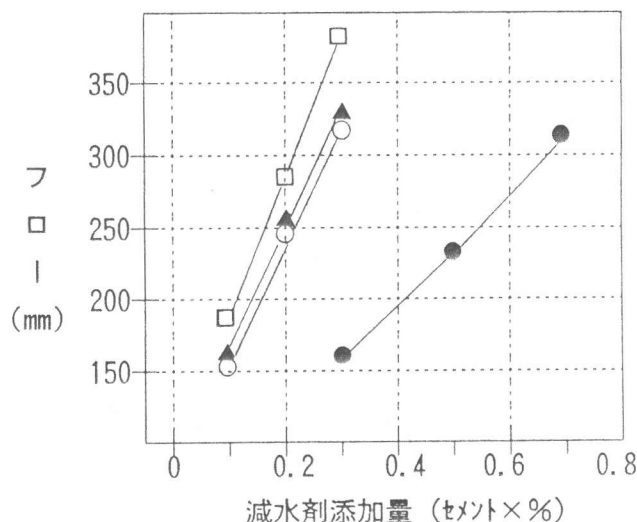


図-2 分散性

図中の記号

○—○	---PSC-1	▲—▲	---PC
□—□	---PSC-2	■—■	---NS

3. 2 吸着量の測定結果

図-3にセメントに対する減水剤の等温吸着線を示す。ポリエチレングリコール鎖を有すPSC-1、PSC-2、PCは、NSに比較して飽和吸着量は小さく、特にPSC系の吸着量が小さい。これはセメント粒子表面への吸着形態が、長鎖のポリエチレングリコールを持つPSCがバルキーな吸着構造をとる為と予測される。即ち、ポリエチレングリコール鎖が粒子表面に大きな占有面積を取り、飽和吸着量としては小さい値となる。また分散性と吸着量の関係については減水剤間において相関性は認められず、減水剤の構造や吸着形態に伴う分散機構の違い

いが分散性能に影響するものと考えられる。

しかし同一構造のPSC系においてはカルボシル基の組成比の多いPSC-2の方が吸着能は大きく、分散性に優れる。

3.3 ζ 電位の測定結果

表-2に ζ 電位の測定結果を示す。ほぼ同等の分散性能を示す減水剤添加量の領域で測定した。NSの ζ 電位は約-30mVを示し、PCは約-8mVの低い値を示す。

更にPSC系についてはPSC-1、PSC-2とも電位を殆ど示さない。

従来からセメントの分散機構としてNSについては表面電位の絶対値を増加させ、その静電反発力によるDLVO理論で説明されており〔1〕、また近年PCについてはDLVO理論では説明し難く、立体障壁による分散機構が推測されている〔2〕。

PSC系については電位を示さないことから明らかに静電反発力によるものではなく、立体障壁による分散機構であることが示唆される。即ち、PSC系は長鎖のエチレングリコール鎖がバルキーで大きな吸着層を形成して立体障壁として有効に作用しているものと考ええる。

3.4 スランプフローの経時変化

図-4にスランプフローの経時変化を示す。PSC系は90分後においても50±5cmのスランプコントロールを示す。

特にスルホン酸基組成比の多いPSC-1については殆どスランプロスがない。

NSはスランプロスが大きく、PCはNSより優れる。

練り直後直後の流動性を調整する減水剤添加量は、PSC-1が少なく、PC、PSC-2及びNSの順に多く必要となる。この傾向はセメントペーストによる分散性の結果と同様である。

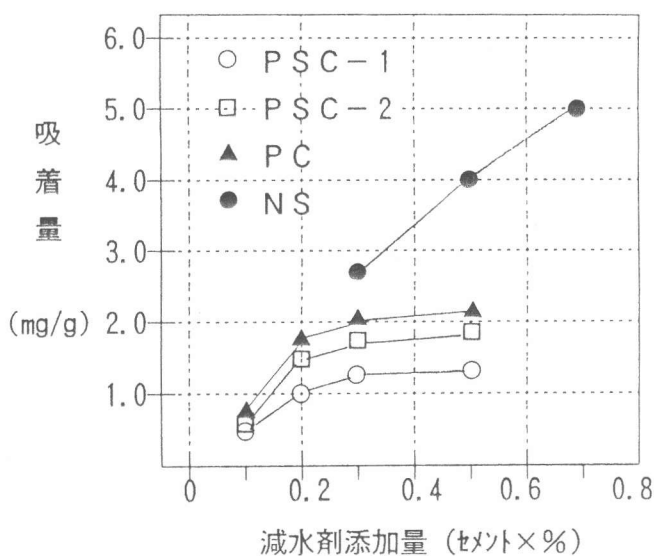


図-3 吸着量

表-2 ζ 電位

減水剤	添加量 (対セメント%)	ζ 電位 (-mV)
PSC-1	0.2	0.2
PSC-2	0.2	0.0
NS	0.5	31.4
PC	0.2	8.2

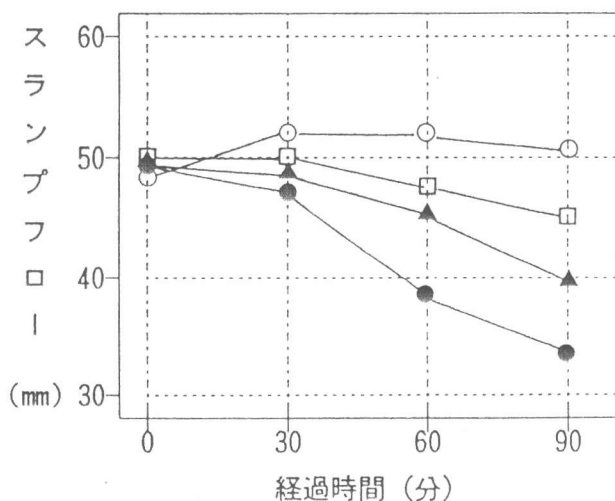


図-4 スランプフローの経時変化

減水剤添加量

○—○	0.27%	▲—▲	0.25%
□—□	0.23%	●—●	0.68%

3. 5 吸着量の経時変化

図-5に吸着量の経時変化を示す。NSは練り直後に90%以上の吸着率を示し、この時点で平衡吸着に達している。スランプフローの経時変化に優れるPSC系は、平衡吸着に達するまでの速度が遅い。即ち、練り直後の吸着量が少なく、吸着平衡速度の遅いものがスランプ保持性に優れる。

この傾向はスルホン酸基組成比の多いPSC-1がとくに顕著である。従来、スランプの保持機構としては、徐放剤や架橋ポリマーにより減水剤成分を逐次補填する方法〔3〕,〔4〕,〔5〕があるが、PSC系の場合は分子構造の面から吸着基を制御することにより、吸着速度のコントロールを可能とし、スランプ保持効果を発現しているものである。

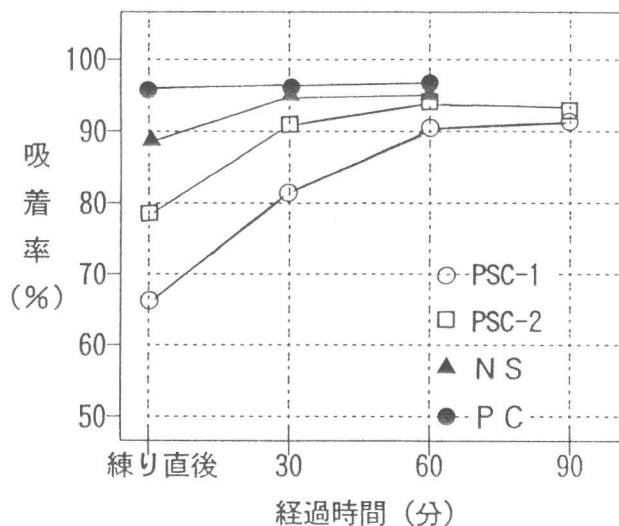


図-5 吸着量の経時変化

3. 6 凝結時間

表-3に凝結時間の結果を示す。PCに比較して、PSC系とNSの凝結は速い。凝結時間とスランプ保持性の関係を見ると、凝結の早いNSはスランプロスが大きく、凝結の遅いPCの場合はNSよりもスランプ保持性に優れ、スランプ保持性と凝結時間は相反する結果を示す。しかしながらPSC系の場合はスランプ保持性に優れ、しかも凝結が速い。PSC系の凝結特性について構造から考察すると、PSC系はポリエチレングリコール鎖が大きく、吸着点となる吸着基が小さい構造となっている。従って、セメント表面への吸着点が少ないことからセメントの水和反応を阻害しない吸着形態をとっているものと考えられる。

表-3 凝結時間

減水剤	始 発 (時：分)	終 結 (時：分)
PSC-1	5：13	7：03
PSC-2	5：24	7：11
NS	5：55	7：40
PC	8：03	10：10

3. 7 強度試験

表-4に24時間後と3日、7日、28日の圧縮強度の結果を示す。7日、28日の強度は、減水剤による強度差が殆ど見られない。

しかし初期強度（24時間）はPSC系とNSの強度が高く、PCは低い。初期強度については凝結時間と同様の傾向にある。

以上、分散性と初期強度に優れるPSCは長鎖のポリエチレングリコール鎖が立体的な分散機構に有効であり、またセメント表面へ

表-4 圧縮強度

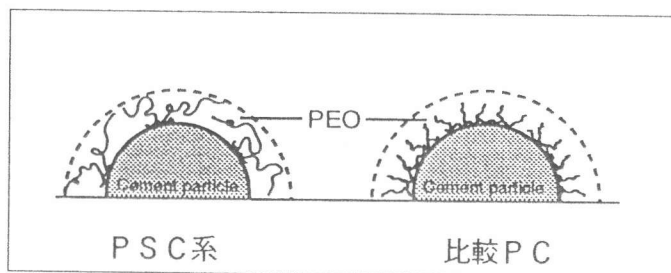
(数字はkgf/cm²)

減水剤	24時間	3日	7日	28日
PSC-1	382	575	803	961
PSC-2	365	562	812	953
NS	345	535	786	935
PC	275	470	772	945

の吸着点が少ないことから水和反応を阻害しない、即ち図-6 ような吸着モデルを考えている。また、PSCは吸着基の組成をコントロールすることでスランプ保持性を高めることも可能と考える。

4. 結論

- ① PSC系は電位を殆ど示さないことから、従来の静電反発力による分散機構では説明することができず、立体障壁による分散機構〔2〕によるものと考えられる。
- ② PSC系は構造的に長鎖のエチレングリコール鎖を有し、このエチレングリコール鎖が比較的大きな立体障壁形成して顕著な分散性を示しているものと考えられる。
- ③ PSC系の吸着量は比較的小さい。吸着基の影響については、スルホン酸基に比べ、カルキシル基の方が吸着能が大きく、吸着速度は早い。
- ④ PSC系の吸着量と吸着速度に起因する分散性は、練り直後の吸着量と分散性が相関し、経時的な吸着挙動と分散保持とが相関する。即ち、カルボキシル基組成の大きいPSC-2は、練り直後吸着量が多く分散性に優れ、スルホン酸基組成の大きいPSC-1は吸着速度が遅く、分散保持性に優れる。従って、官能基の種類と組成比の分子設計により分散挙動のコントロールが可能となる。
- ⑤ PSC系は凝結及び初期強度の発現に優れる。PSC系の硬化特性についてPSCの構造と吸着挙動から考察すると、溶液中に長鎖のエチレングリコール鎖（図中、PEO鎖と略す）を伸ばした図-6 のようなモデルが考えられる。短いエチレングリコール鎖をもつPCに比べるとPSCはセメント粒子への吸着点が少なく、水和反応を阻害し難い吸着形態を示しているものと考えられる。



5. 参考文献

- 〔1〕 服部健一ほか、“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
- 〔2〕 吉岡一弘ほか、“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, 1994
- 〔3〕 服部健一ほか、“流動化コンクリート” 社団法人セメント協会主催第52回コンクリート講習会
- 〔4〕 岸谷孝一ほか、“高性能AE減水剤によるコンクリートのスランプコントロール” セメント・コンクリート、No. 478, DEC, 1986
- 〔5〕 児玉和己ほか、“高強度化のための高性能AE減水剤の開発” セメント・コンクリート、No. 546, Aug, 1992