

論文 粒度分布測定によるポリカルボン酸系混和剤の粒子分散作用に関する研究

松本 利美^{*1}・岸 利治^{*2}

要旨：種類の異なるポリカルボン酸系混和剤を用いたセメントペーストおよびモルタル中のセメント粒子の粒度分布をレーザー回折式粒度分布測定装置によって測定し、それらのセメント粒子の分散へ与える影響をセメント粒子の凝集構造の違いから比較検討した。この結果、セメントペーストでは両者の分散状態に差が無いもののモルタルではそれぞれ異なる分散状態であることを明らかにした。これらの差異は骨材存在下での凝集粒子の破壊が異なることに起因するものと推察した。

キーワード：ポリカルボン酸, 粒度分布, 分散, 凝集

1. はじめに

コンクリート用化学混和剤は減水効果あるいはフレッシュコンクリートの施工性能の向上等, 様々な効果を発現する。中でも高性能 AE 減水剤は近年多用されるようになった。現在, 高性能 AE 減水剤として市販されている混和剤の主成分はポリカルボン酸系ポリマーと呼ばれる化合物である。一般的にセメント粒子のような粒子に対して分散効果を示すコンクリート用化学混和剤の作用機構としては DLVO 理論を基にした電気的反発作用やエントロピー効果理論を基にした立体反発作用によって解釈されている。リグニンスルホン酸塩や β -ナフタレンスルホン酸塩等は前者の, ポリカルボン酸系ポリマーの分散作用は後者によるものとされている。各々の化合物由来の特徴によって分散機構が異なることが示されてきたものの, 実際にコンクリートのようなセメント系材料中でセメント粒子がどのような分散状態を示しているかは疑問が多い。杉山らは様々な化学混和剤を使用した実験で, 通常の 5 倍程度の使用量を添加した場合には各々の分散状態が異なることをセメントペーストの粒度分布から明らかにした¹⁾。この結果から, ポリカルボン酸系ポリマーはセメント粉体の凝集粒子を分散させる効果が高いことを述べているが, 混和剤の使用量が比較的多量であること, またセメントペーストでの実験であるためコンクリートのように骨材が存在した場合にどのような分散あるいは凝集状態になるのか疑問が残る。

ポリカルボン酸系ポリマーとはセメント粒子への吸着部位としてカルボン酸のモノマーを有し, 分散力の起源として立体反発作用を示すようにエチレンオキシド等の親水性部位をグラフト鎖として持つモノマーを重合した化合物の総称である。従って構成されるモノマーの種類によって無数の組合せが考えられ, ポリカルボン酸

系ポリマーを用いた高性能 AE 減水剤と言ってもその種類は多数存在している。本研究では種類の異なるポリカルボン酸系ポリマーがセメント粒子の分散あるいは凝集にどのような影響を与えるかをセメントペーストおよびモルタル中のセメント粒子の凝集状態をレーザー回折式粒度分布測定装置によって粒度分布を測定し各々の違いを明らかにすることを目的としたものである。

2. 実験

2.1 セメントペーストでの実験

(1) セメントペーストの調整

セメントには市販の普通ポルトランドセメントを使用した。混和剤には異なる種類のポリカルボン酸エーテル系高性能 AE 減水剤 A(一般的なタイプ, PC-A)および B(低粘性を特徴とするタイプ, PC-B)を使用した。W/C は何れも 50.0%とし, 混和剤を用いる場合は練混ぜ水中に添加した。セメントペーストの練混ぜは手練で行い, 練混ぜ時間は 60 秒とした。PC-A および PC-B の添加量は後のモルタル試験での注水 30 分後のモルタルフローが同一となるような使用量 (PC-A はセメント質量の 1.5%, PC-B は 1.0%) に調整した。

(2) 粒度分布の測定

粒度分布の測定はレーザー回折式粒度分布測定装置 (SALD-30000, (株)島津製作所製)を用いた。測定試料は上記セメントペーストを注水後 30 分経過後, 手練で 10 秒練返したものを 10g 測り取り 100ml の溶媒中でマグネティックスターラーによって攪拌し, スポイトによって採取し流動相へ滴下した。流動相の影響を調査する目的で水およびエタノールを溶媒として使用し, それぞれを比較した。粒子の屈折率に起因するパラメータ n (幾何学的な屈折率を表す) および k (粒子による光の吸収を表

*1 BASF ポゾリス株式会社 開発センター 工修 (正会員)

*2 東京大学 生産技術研究所 准教授 (正会員)

す)は既往の文献²⁾を参考にそれぞれ 1.70 および 0.1 を使用した。

2.2 モルタルでの実験

(1) モルタルの調整

セメントは 2.1(1)記載と同じものを使用した。細骨材として大井川山系産陸砂を使用した。S/C を 1.4, 2.0, 2.5 および 3.0 の 4 水準とした。混和剤を使用する場合は何れの S/C においても 2.1(1)の添加量で練混ぜ水に混入し添加を行った。練混ぜは一般的なモルタルミキサーを使用し、練混ぜ手順はセメントおよび細骨材を 10 秒間空練した後、注水し 120 秒攪拌で練混ぜをやめ掻き落としさらに 120 秒攪拌を行った。各バッチとも使用材料の密度から算出される体積が一定となるように練混ぜ量を調整した。

(2) 粒度分布の測定

2.2(1)で作製したモルタルを注水後 30 分経過後、手練で 10 秒練返したものを母サンプルとした。測定サンプルはモルタル中の細骨材に起因する大径粒子の影響を排除する目的で 10g を量り取り 100ml のエタノールに懸濁したものを 500 μm メッシュによりふるい分け、メッシュを通過したものをを用いた。これを 2.1(2)同様、マグネティックスターラーで攪拌を行いながらスポイトで採取し流動相へ滴下した。

3. 結果および考察

3.1 セメントペーストの粒度分布

本項ではセメントペーストについて行った粒度分布測定の結果について述べる。本実験に使用したレーザー回折式粒度分布測定装置は湿式測定であるために流動相に使用する溶媒の違いによって測定結果が異なることが予想された。従って本項では溶媒として水およびエタノールを使用し両者の違いを比較した。図-1 に溶媒に水を用いた場合、図-2 に溶媒にエタノールを用いた場合の粒度分布曲線を示す。水を溶媒にした場合には、混和剤無添加 (図中 Plain と表記)、PC-A および PC-B とも 20 μm 程度にピークを示しほぼ同様の粒度分布形状を示した。水を溶媒にした場合のセメントペーストの測定では混和剤無添加あるいは混和剤の違いによるセメント粒子の凝集状態に差は見られなかった。一方、エタノールを溶媒にした場合は PC-A および PC-B に違いが見られず水を溶媒にした場合と同様、両者の違いを判別することはできなかった。しかし、混和剤無添加との比較では約 1~数 μm の粒径が小さい範囲での分布が多く存在するため、混和剤的作用によって粒子の分散作用が進行していると判断した。溶媒の違いによって分布形状が大きく異なった混和剤無添加について比較をしたものを図-3 に示す。水を溶媒に用いた場合よりもエタノールを溶媒に用いた

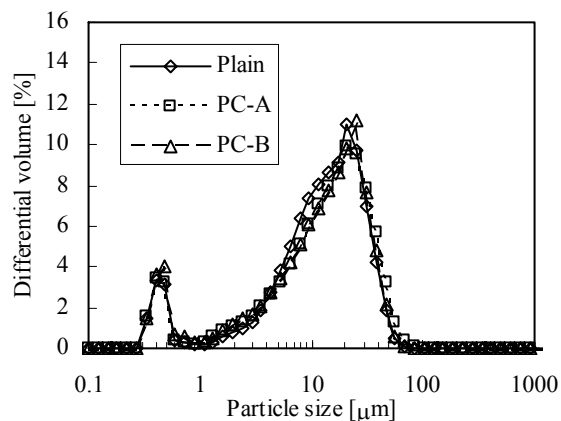


図-1 セメントペーストの粒度分布 (溶媒: 水)

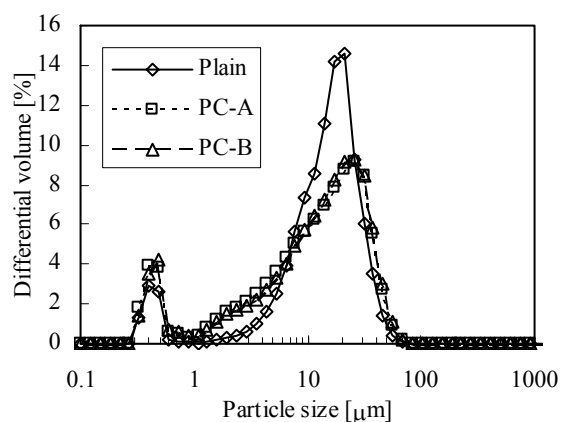


図-2 セメントペーストの粒度分布 (溶媒: エタノール)

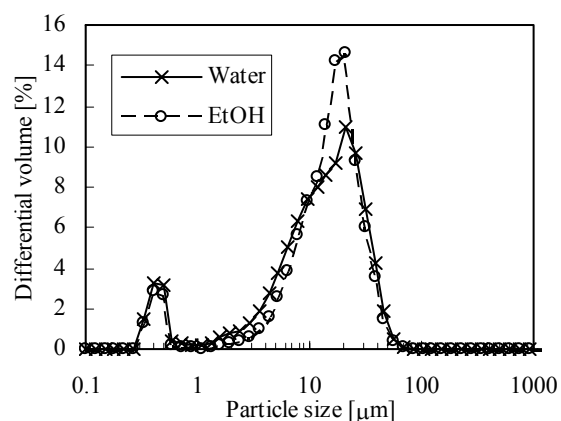


図-3 混和剤無添加ペーストの粒度分布

場合の方が 20 μm 付近に見られるピークが鋭くその粒径付近の分布が多いことを示した。一般的に未水和のセメント粒子を湿式法によって粒度分布測定する場合には非水系の溶媒が選択される。セメント粒子の水和を考慮しての措置であることが考えられるが、Hackley らの報告における未水和セメント粒子の測定では溶媒として様々なアルコールと水とを比較しており、水和反応を抑

制するような環境下で水を溶媒にした場合に粒径が大きな結果を与えることを示している²⁾。恐らく水中においてセメント粒子の凝集が促された結果と推察される。本実験では測定対象がセメントペーストであり既に水と接触していることで凝集状態にあるものが流動相での希釈や攪拌を伴い凝集粒子の破壊が起こったと考えられた。このためエタノールを用いた場合は水と比べてセメントペースト中のセメント粒子の凝集状態を保持しているものと考えられた。このことから以降モルタルでの凝集状態を評価する実験では流動相に用いる溶媒としてエタノールを選択した。

3.2 モルタルの粒度分布

(1) 混和剤の影響について

S/C をそれぞれ 1.4, 2.0, 2.5 および 3.0 としてモルタルを作成した。それぞれのモルタルから採取した試料について混和剤無添加, PC-A および PC-B の粒度分布について比較した結果を図-4(a)~(d)に示す。S/C が 1.4, 2.0 の場合, 混和剤無添加, PC-A および PC-B それぞれ粒度分布が異なる結果を示した。セメントペーストの実験結果では混和剤添加の有無あるいは種類に関わらず約 20 μm 付近の粒径にピークを示す結果であったが, その傾向に近いものは PC-B でそれ以外は約 10 μm 付近へピーク位置がシフトする傾向を示した。S/C が 2.5, 3.0 の場

合には混和剤無添加および PC-A は同様な粒度分布曲線を示し, 20 μm 付近のピークが低粒径へシフトする傾向がより鮮明に表れた。一方, PC-B は S/C が低い場合と同じように約 20 μm 付近に粒度分布曲線のピークを示した。混和剤を使用した両者を全般的に比較すると PC-B は PC-A に比べて粒径の低い領域での分布が大きいことが見られた。

何れの S/C においてもモルタルフローの大小関係は混和剤無添加<PC-A=PC-B であったため, モルタルフローから考えられる一般的な分散性から見ると PC-A は混和剤無添加よりも分散していると表現されがちである。しかし, 粒度分布測定による本実験の結果からは PC-A を使用した場合に粒子の分散が進んでいると考えることは難しく, モルタルフローの大小とセメント粒子の分散度合いには相関が無いと判断された。よって実用的な使用量において, 流動性の発現を混和剤による立体障害等の分散作用の効果であると考えた場合, この効果は凝集したセメント粒子群に対する作用であると示唆された。また, PC-A と PC-B の粒度分布曲線の違いに見られるようにその凝集粒子の分散形態はポリカルボン酸ポリマーの違いによって異なることが判明した。

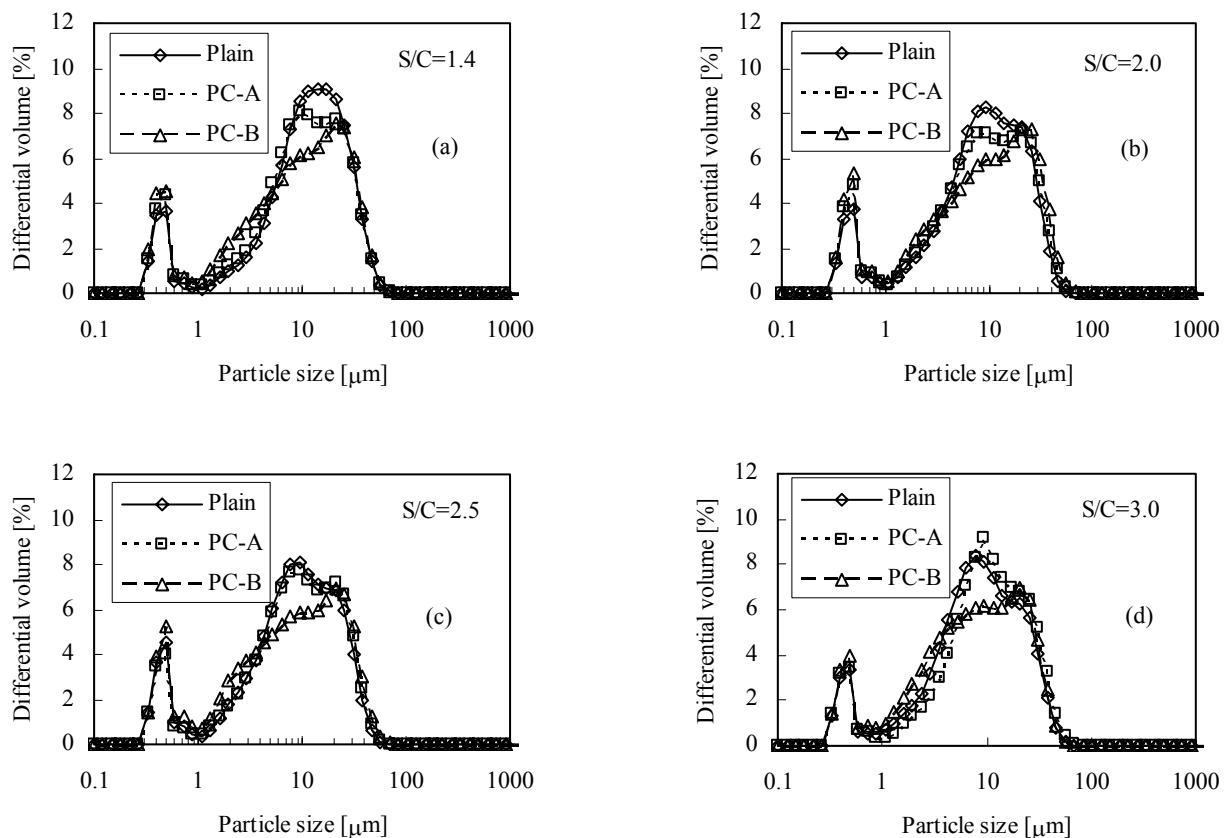


図-4 モルタルサンプルの粒度分布 (a), (b), (c), (d): それぞれ S/C=1.4, 2.0, 2.5, 3.0)

(2) S/C の影響について

本実験ではよりコンクリートに近いような骨材が存在する条件でのセメント粒子の分散状態を把握するために4水準のS/Cで作成したモルタルより試料を採取して実験を行った。混和剤無添加, PC-A および PC-B について S/C の影響をセメントペーストの粒度分布曲線と共に比較した結果をそれぞれ図-5, 6 および 7 に示す。図-5 より, 混和剤を使用しない場合, セメントペーストで約 $20\mu\text{m}$ 付近の位置に現れていた粒度分布曲線のピークは S/C の増加に伴い徐々に減少し約 $10\mu\text{m}$ 付近にピークがシフトして行く様子が明らかになった。PC-A を使用した場合にはセメントペーストの場合に示した約 $20\mu\text{m}$ に表れたピークは混和剤無添加の場合と同様にモルタルにすることでより粒径が小さいほうへシフトしていた。しかし, 混和剤無添加に比べて S/C の違いによる影響が小さく S/C の変化に伴った違いを見られなかった。PC-B を使用した場合はセメントペーストで見られた約 $20\mu\text{m}$ のピークがモルタルにすることによって減少するものの S/C が増加してもピークの位置は変わらず, 低粒径の分布を増していることが見られた。このように混和剤無添加, PC-A および PC-B の全てにおいてモルタル中での凝集粒子の粒径はセメントペーストと比較して大径から小径へ変化する傾向が認められた。これらはセメント粒子の凝集体が骨材粒子と共に練混ぜられることによって破壊されていることが原因と考えられた。セメントペーストおよび S/C=3.0 のモルタルの粒度分布曲線をもとにセメントペーストにおける高径粒子の減少量を各粒径のヒストグラムの差から求めたところ (例として PC-A の場合を図-8 に示す。図中の灰色部分に相当), それぞれ混和剤無添加で 29.7%, PC-A で 15.7%, PC-B で 18.9%と計算された。この結果から混和剤無添加の場合, 骨材との練混ぜによる凝集粒子の破壊がより顕著となった。これは図-2 の比較に見られたように混和剤を使用した場合にはセメント粒子の分散がある程度進行していたためである。また, PC-A および PC-B 間においても違いを認めることができ, PC-A と比較して PC-B での凝集体は骨材粒子との練混ぜによってより細かなものへ変化している。先に述べたようにモルタルフロー値の尺度では差が無いが, 凝集体の構造変化から見ると PC-A は比較的練混ぜによって破壊されにくい凝集構造を有しているものと推察された。永峯が本実験と同様のポリカルボン酸系ポリマーを使用して行った, 遠心分離機を用いた自由水量の定量による凝集体構造の推察では PC-A と比べて PC-B は凝集体の内部摩擦が小さく弱い凝集体であることを指摘している³⁾。本実験結果においても同様の傾向を示したと考えられる。このようにポリカルボン酸系ポリマーであってもその種類によって各々の示す

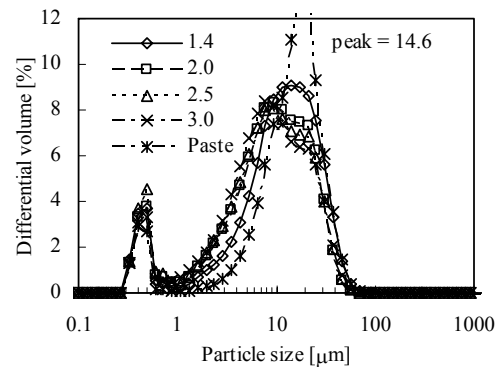


図-5 粒度分布に与える S/C の影響 (混和剤無添加)

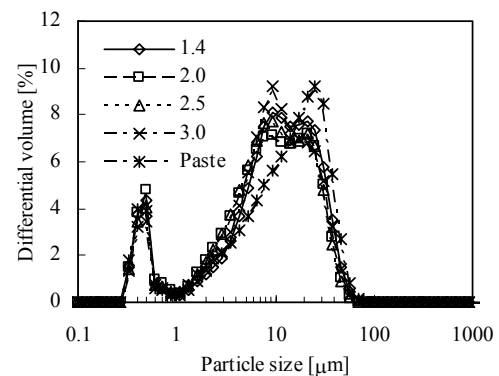


図-6 粒度分布に与える S/C の影響 (PC-A)

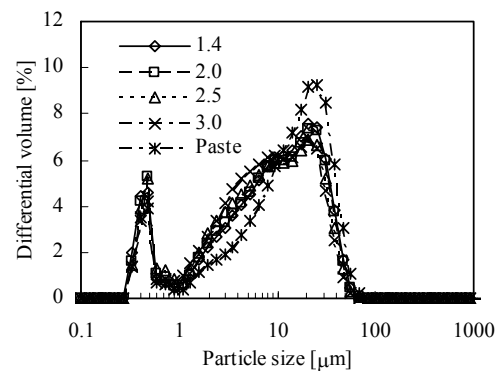


図-7 粒度分布に与える S/C の影響 (PC-B)

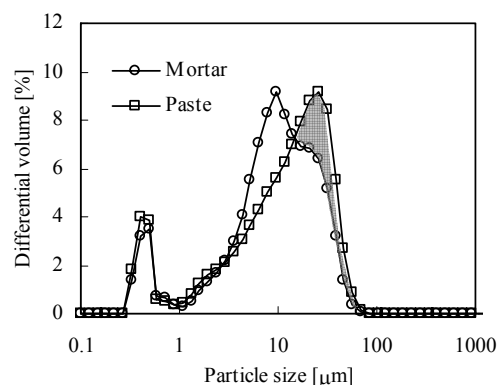


図-8 粒径変化量の算出例 (PC-A)

分散性は骨材の存在自体で異なることが明らかになった。

(3) 骨材微粒分の影響

本実験ではモルタル作成のために骨材を使用している。

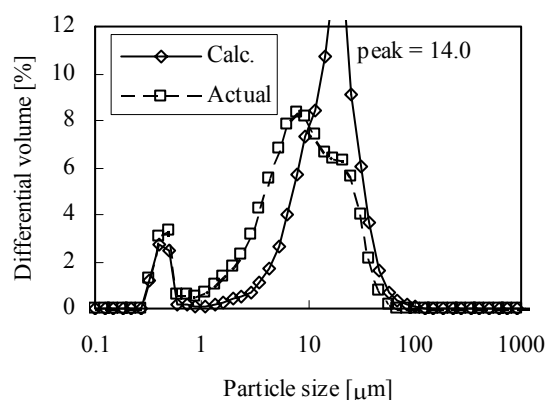


図-9 粒度分布に骨材微粒分が及ぼす影響
(混和剤無添加)

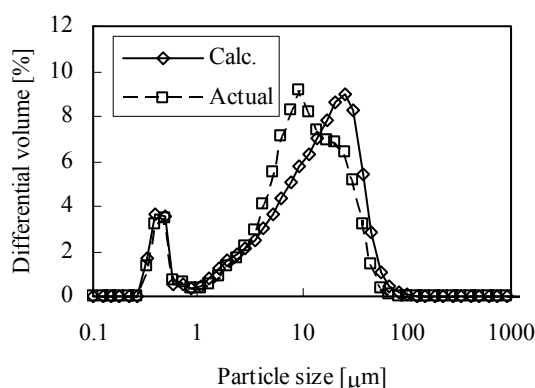


図-10 粒度分布に骨材微粒分が及ぼす影響 (PC-A)

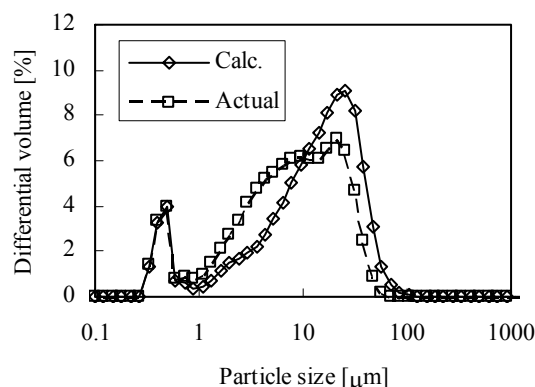


図-11 粒度分布に骨材微粒分が及ぼす影響 (PC-B)

測定サンプルは $500\mu\text{m}$ のメッシュによってスクリーニングされているが、骨材に含まれる微粒分が粒度分布に影響を及ぼすことが懸念される。そこで、別途 $500\mu\text{m}$ 以下の骨材微粒分を採取し、骨材中に占める割合と粒度分布の測定を行った。これと先に示したセメントペーストの粒度分布を配合から求まる各々の体積分率で振り分けることによって計算上のモルタルの粒度分布を求めた。 $S/C=3.0$ での混和剤無添加、PC-A および PC-B についての計算結果並びに実測値との比較をそれぞれ図-9, 10 および 11 に示す。図-9, 10 および 11 とセメントペーストと比較した場合 (図-5, 6 および 7) とほぼ同様な傾向を示しており、骨材中の微粒分量を加味してもセメントペーストとモルタルとは粒度分布が異なることがわかった。骨材中に含まれる微粒分量が極めて微量であるため、これらがモルタルから採取したサンプルの測定結果に及ぼす影響が小さいことが何れのものにも考えられた。

4. まとめ

セメントペーストおよびモルタルを用いて種類の異なるポリカルボン酸系ポリマー、PC-A および PC-B のセメント粒子分散作用についてレーザー回折式粒度分布測定装置によって測定される凝集粒子の粒度分布曲線からそれらの分散作用について比較検討した結果、以下を明らかにした。

- (1)セメントペーストでの比較では PC-A および PC-B の分散作用に顕著な違いを認めることはできなかった。
- (2)モルタルでの比較では PC-A と PC-B の分散作用は異なる。骨材の存在によって PC-B は PC-A よりも凝集体をより多く破壊し低粒径の粒子を増加させる。

参考文献

- 1) 杉山知己, 魚本健人: 分散剤を添加したセメントペーストの分散状態と硬化体の空隙構造に関する一考察, セメント・コンクリート論文集, No.58, pp.62-67, 2004.6
- 2) V. A. Hackley, L. Lum, V. Gintautas and C. F. Ferraris: Particle Size Analysis by Laser Diffraction Spectrometry: Application to Cementitious Powders, NSITIR7097, Mar. 2004
- 3) 永峯秀則: 遠心浮き水量に基づく自由水の同定とモルタルの流動性支配機構に関する研究, 東京大学学位論文, 2006.4

