

# 論文 グラフト鎖を有する高性能 AE 減水剤の減水効果に及ぼすセメントの影響

一坊寺英夫\*1・名和豊春\*2・羽原俊祐\*3・伊藤昭則\*4

**要旨:** ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を添加したセメントペーストの流動特性は、混和剤の化学構造、セメントの種類などの材料のキャラクターや使用される環境条件等により左右される。本研究は、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セメント種類の影響を実験的に調べたものであり、流動性状に及ぼすセメントキャラクターの影響を、混和剤吸着率からも検討し、その結果から混和剤の分散作用を検討・考察している。

**キーワード:** ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤, グラフト鎖,  $C_3A$ , 吸着率, 間隙相

## 1. はじめに

現在、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤は、化学構造が容易に変更でき、かつ少量の添加で高い減水作用を発揮するという性能等の利点から高性能コンクリートへ幅広く応用されている。

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、混和剤の化学構造やセメントの種類などの使用される材料のキャラクター、さらには使用される環境条件により流動性状が左右されることが指摘されている。したがって、今後、より高性能なコンクリートを開発するためには、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の減水性能に及ぼすこれらの要因の影響を、メカニズムまで含めて定量的に解明することが必要である。

本研究では、このような背景から、側鎖長を変化させた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セメント種類の影響を実験的に調べた。さらに、その影響のメカニズムについてもセメントの鉱物組成および混和剤の吸着挙動から検討、考察した。

## 2. 実験

### 2.1 材料

セメントは普通、早強、高ビーライト系、中庸熟、低熟の計 5 種類のポルトランドセメントを使用した。各セメントの物性を表-1 に示す。また高性能 AE 減水剤は、前報 [1] にて用いたエチレングリコール鎖をグラフト鎖とする楕形の高分子からなり、グラフト鎖付加モル数  $n$  が 7, 34, 90 と異なる 3 種類のポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いた。各高性能 AE 減水剤の固形分量は  $60 \pm 1\%$  であった。

### 2.2 セメントペーストの配合および作製

セメントペーストの配合は水セメント比を 0.30 とし、練上がり温度が  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  となるように温度を調節した各材料を容器に一括投入した後、ハンドミキサーを用いて 3 分間練り混ぜ作製した。なお、高性能 AE 減水剤は、あらかじめ練混ぜ水に混入して使用し、添加量はセメント重量に対する固形分の重量百分率で示した。

### 2.3 流動性の測定

セメントペーストの流動性は、JASS15M-103 に準じて測定したフロー値により評価した。

\*1 北海道大学大学院 工学研究科社会基盤工学専攻 (正会員)

\*2 北海道大学教授 大学院工学研究科 工博 (正会員)

\*3 太平洋セメント(株) 研究本部佐倉研究所 セメント化学グループ リーダー 工博(正会員)

\*4 日本油脂(株) 油化学研究所 AOG 工修(正会員)

表-1 使用セメントの物性

セメント種類	化学成分(%)										鉱物組成(%)				比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)
	ig.loss	insol.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF		
普通	1.7	0.1	20.7	5.0	2.9	64.9	2.0	0.38	0.42	61.0	13.5	8.3	8.8	3390	
早強	1.6	0.1	20.0	4.8	2.5	65.2	3.0	0.27	0.35	65.8	7.9	8.5	7.6	4520	
中庸熱	0.8	0.1	23.2	3.8	4.2	63.4	1.8	0.15	0.49	43.5	34.0	3.0	12.8	3490	
高ビーライト系	1.1	0.0	25.7	2.7	2.7	63.7	2.6	0.15	0.40	32.6	49.4	2.6	8.2	3800	
低熱	1.0	0.1	26.2	2.5	2.5	63.9	2.3	0.15	0.38	32.5	50.9	2.4	7.6	3490	

また、流動性の経時変化を調べるため、20℃に静置したペーストの練混ぜ後 30, 60 分後でのフロー値も測定した。

2.4 混和剤吸着量の測定

混和剤の吸着量は、練混ぜ直後および 60 分後に、ペーストを遠心分離して、液相部分を取り出し、全有機炭素測定器を用いて液相中の炭素量を測定し、吸着の前後での全有機炭素量の差から求めた。

3. 結果及び考察

3.1 混練直後の流動性

図-1 に、混練直後のフロー値に及ぼすセメントの種類の影響を示す。これより、どの混和剤を用いたセメントペーストにおいても、普通および早強セメントは全体的に同じ挙動を示し、他の 3 種類に比べて、同添加量でのフロー値が小さい傾向が認められた。

他方、中庸熱、低熱および高ビーライト系セメントは、少ない混和剤添加量で大きいフロー値を示した。なお、フロー値の大小関係は、グラフト鎖付加モル数で異なる様相を示した。

すなわち、グラフト鎖付加モル数 n=7 および n=34 においては、フロー値は低熱>高ビーライト系>中庸熱の順となる傾向を示した。特に、低熱セメントは、0.15%の少ない添加量でセルフレベリング性の指標であるフロー値 190mm を超える値を示し、著しい減水効果が発現することが認められた。なお、n=7 の場合は添加量 0.45%以上で各セメントともにほぼ同じフロー値を示すのに対し、n=34 では添加量 0.75%まで明らかにセメントの種類によりフロー値の差異が認められた。

一方、グラフト鎖付加モル数 n=90 では、n=7

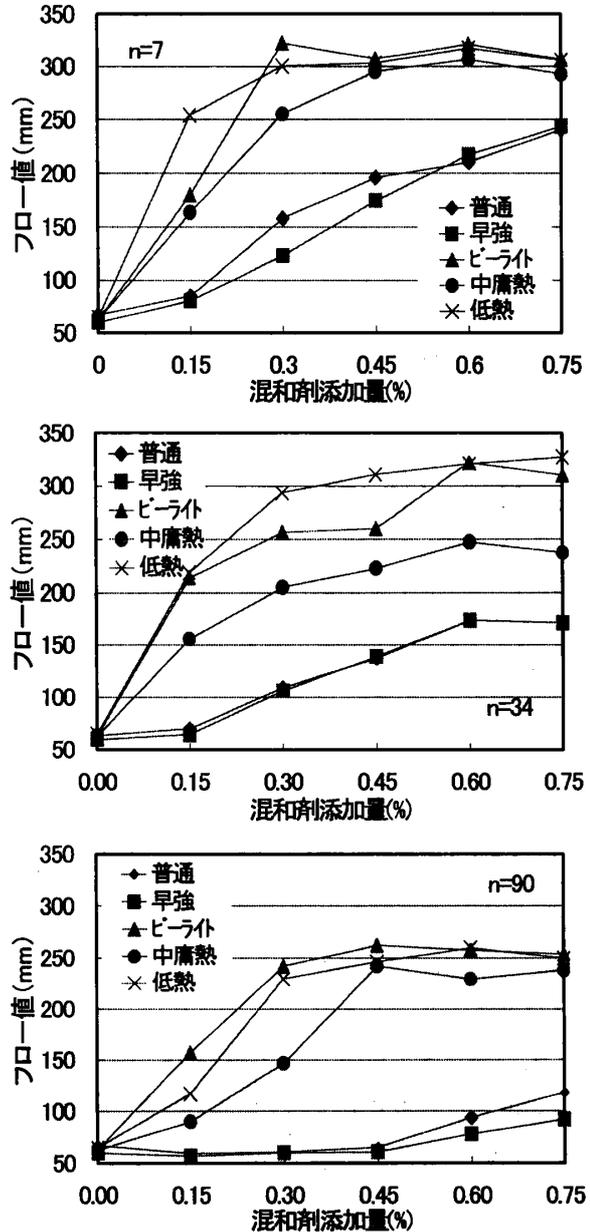


図-1 混練直後フロー値

および n=34 と異なり、フロー値は高ビーライト系>低熱>中庸熱の順となり、混和剤のグラフト鎖長さにより、セメントのキャラクターの影響が相違することが認められた。

以上の結果から、セメントの種類によりポリカルボン酸系高性能 A E 減水剤の流動性が大き

く異なることが判明した。さらに、その影響の度合いは、若干の大小関係は異なるものの、2つのグループに大別されることが判明した。すなわち、1つは混和剤との相性が良く、少ない添加量で高い流動性を示す低熱、高ビーライト系、中庸熱セメントの属するグループであり(以下グループIと呼ぶ)、他の1つは、流動性が向上しない普通および早強セメントの属するグループ(以下グループIIと呼ぶ)である。

3.2 流動性状の経時変化

高性能A E減水剤の特性としては、優れた流動保持性能が挙げられており、ここでもペーストフロー値の経時変化から流動保持性能を調べた。本研究では、混練直後のフロー値の差異を考慮して、流動性状の経時変化を、ある時間経過したペーストのフロー値の伸びを、そのペーストの、混練直後のフロー値の伸びで除した、フロー伸び率で評価した。

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

ここに、 $F_0$  : 練混ぜ直後のフロー値 (mm)  
 $F_t$  : 所要時間後のフロー値 (mm)

図-2 に各混和剤を添加したセメントペーストの混練 60 分経過後でのフロー伸び率を各混和剤ごとに示す。

フロー伸び率はグラフト鎖付加モル数が増加するほど大きな値を示した。また、セメントの種類の影響も受け、混練直後に少ない添加量でフロー値が増大するグループIのセメントでは、フローの伸び率が小さいことが認められた。他方、混練直後にフロー値が増大しないグループIIに属するセメントでは、逆にフロー伸び率が增大する傾向が認められ、混練直後で流動挙動の異なるセメント間で明らかに流動保持性能に相違が生じているのが認められた。

3.3 セメントの構成化合物が混和剤の減水性能に及ぼす影響

ナフタレンスルホン酸系高性能減水剤を添加したペーストの流動性に及ぼすセメントの影響

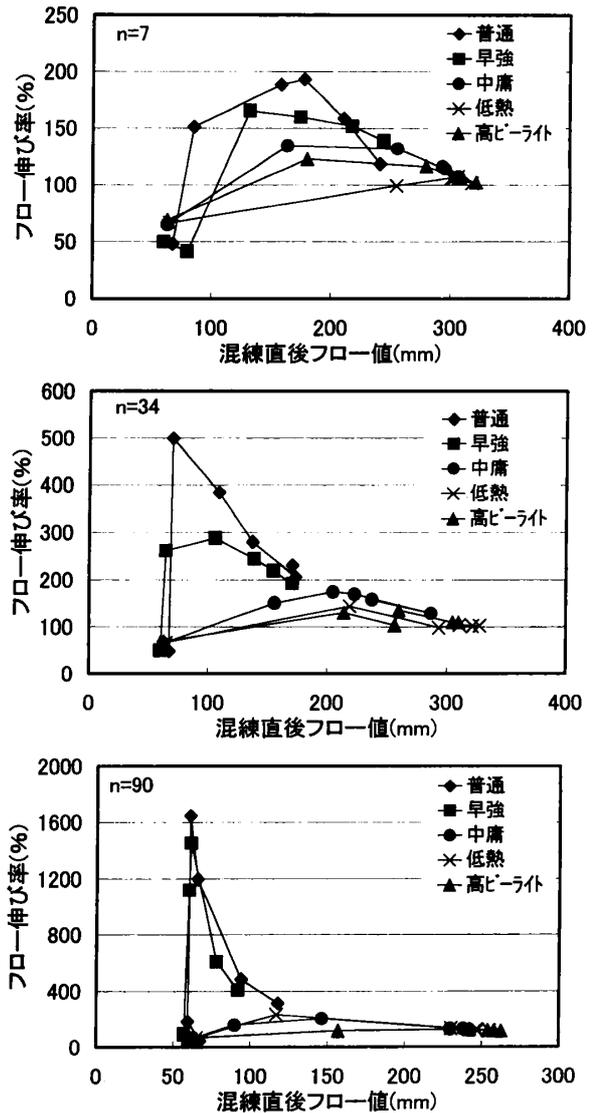


図-2 フロー値経時変化

は、 $C_3A$  や  $C_4AF$  に選択的に、かつ多量に吸着するため、セメントの主要な構成鉱物である  $C_3S$  や  $C_2S$  に吸着する混和剤分子が少なくなり、セメント粒子が凝集すると考えられている[2]。ポリカルボン酸系高性能A E減水剤でも、ナフタレンスルホン酸系ほど顕著ではないが、 $C_3A$  や  $C_4AF$  への選択的な混和剤の吸着によることが報告されており [3]、セメント中の  $C_3A$  や  $C_4AF$  の含有率がポリカルボン酸系高性能A E減水剤の減水作用に影響を与えることが予測される。このため、ここではセメント中の構成化合物の  $C_3A$  及び  $C_4AF$  に着目し、前節で述べたセメントペーストのフロー値の変動を検討するとした。

まず、混練直後のフロー値と各セメント中の

C<sub>3</sub>A 量との関係を調べた。結果を図-3 に示す。全ての混和剤について、どの添加量領域においても、セメント中の C<sub>3</sub>A 量とフロー値との関係には高い相関性が認められ、やはり C<sub>3</sub>A がポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の減水作用に密接に関連していることが確認された。

また、混和剤ごとに見てみると、n=7 においては、添加量が高くなるほど C<sub>3</sub>A がフロー値の及ぼす影響は小さくなるのに対し、n=34 では、セメント中の C<sub>3</sub>A 量とフロー値の関係は添加量の影響を受けず、平行に移動した。一方、n=90 の場合は、C<sub>3</sub>A 量によるフロー値の低下率は、低添加量ではあまり認められないが、添加量が増しペーストのフロー値が大きくなると顕著に現われる傾向を示した。

ただし、本実験で求めたセメントの C<sub>3</sub>A 量の値は、大きく 2.5~3%前後と 8.5%前後の2つの領域に固まっており、先に述べた C<sub>3</sub>A による減水効果の現象も見掛け上の現象である可能性もある。このため、次に各セメントを混合して C<sub>3</sub>A 量を変化させたペーストの流動性を調べた。n=34 のポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤における結果を図-4 に示す。図より明らかに、C<sub>3</sub>A 量が増すと、同一添加量でのペーストのフロー値は直線的に減少し、高い相関があることが分かる。

なお、著者らの1人は既報 [4] において、セメント中の C<sub>3</sub>A と C<sub>4</sub>AF の含量がペーストの流動性に大きな影響を及ぼすことを示している。しかし、本実験の結果では、各セメント中の C<sub>3</sub>A + C<sub>4</sub>AF 量とフロー値の間には C<sub>3</sub>A より高い相関性は確認できなかった。この理由としては、既報 [4] で使用したポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の主鎖が、本実験で用いた無水マレイン酸系と異なるメタクリル酸系であり、さらに官能基としてカルボキシル基以外にスルホン酸も有することが考えられ、今後の検討が必要と考えられる。さらに、セメント中の C<sub>4</sub>AF 量とペーストのフローとの関係も調べたが、あまり高い相関は認められなかった。

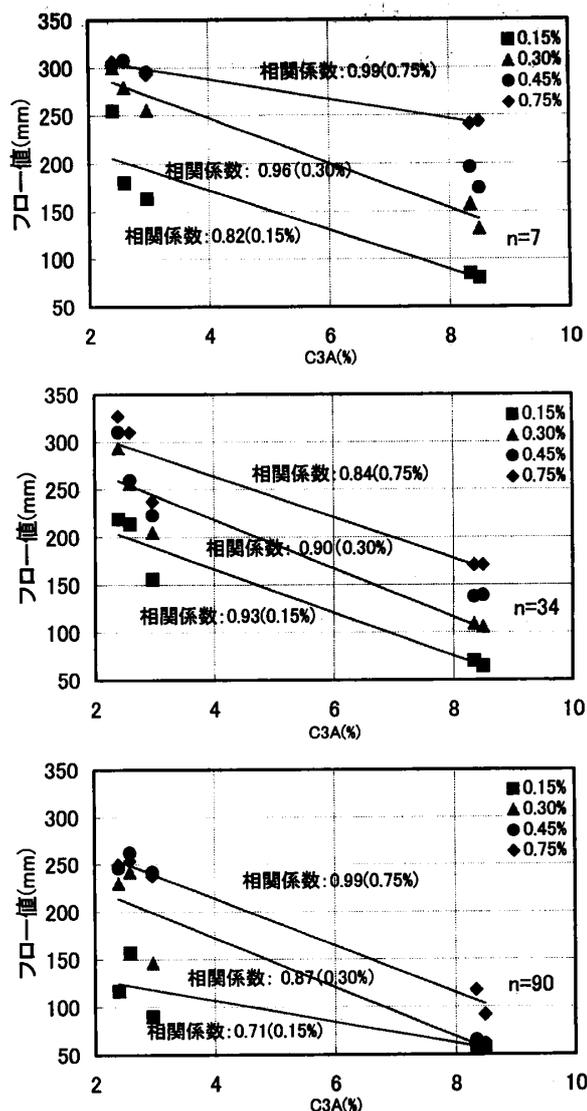


図-3 C<sub>3</sub>A 量とフロー値の関係

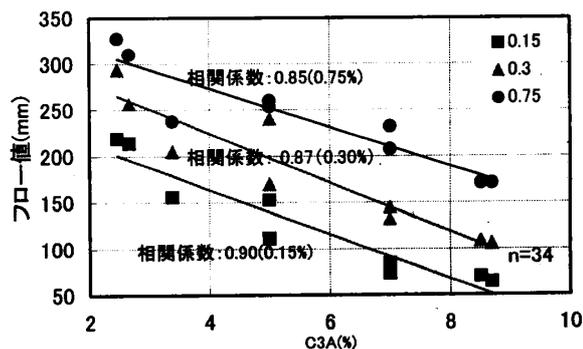


図-4 C<sub>3</sub>A 量とフロー値の関係 (C<sub>3</sub>A 調整ペースト)

以上の結果より、本実験で用いたグラフト鎖を付加したポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を添加したセメントペーストの流動性は、セメント中の C<sub>3</sub>A 量に大きく影響を受けているものと推論された。

この推論が事実ならば、セメント中の C<sub>3</sub>A 量

が多ければ、混和剤を添加していないセメントペーストよりも流動性が向上するのに必要なポリカルボン酸系高性能AE減水剤の添加量が多くなることが予想される。なお、練混ぜ直後では、混和剤の吸着速度の影響を受け易いと考えられる。このため、吸着速度の影響が小さいと考えられる混練後60分は無添加ペーストのフロー値50mmに比べ流動性が向上する点での混和剤添加量（以下流動開始添加量と呼ぶ）を求めた。図-6に、n=34における結果を示す。

図-6は、図-5より求めた流動化開始添加量 $A_0$ と $C_3A$ 量の関係を示したものであり、流動化開始混和剤添加量 $A_0$ は、ほぼ原点を通り、 $C_3A$ 量に伴い直線的に増加することが認められる。

また、その直線関係は混和剤の側鎖長さの影響をあまり受けず、 $C_3A$  1mg 当たりに換算した流動化開始添加量の増分は13~16mgとなった。この値は、 $C_3A$  と  $C_3S$  の吸着量の実測値 [5] と比較すると、 $C_3A$  の実測値 25mg/g に近いことが分かり、 $C_3A$  への混和剤の吸着と関連性があることが推論される。

以上の結果より、本実験で用いたグラフト鎖を有するポリカルボン酸系混和剤の減水作用にはセメントの構成鉱物中の  $C_3A$  が支配的な役割を果たし、 $C_3A$  量が少ないほど高い流動性を示すものと判断された。

### 3.4 混和剤の吸着と減水性能の関係

前節で述べたように、セメントペーストの流動性状には、セメント構成化合物中の  $C_3A$  量が大きく影響していると考えられる。

一方、ポリカルボン酸系高性能AE減水剤は、 $C_3S$  や  $C_2S$  などのシリケート相に比べ  $C_3A$  へ多く吸着することが知られている [5]。また先の流動開始添加量が  $C_3A$  の吸着挙動と同じような傾向を示す。したがって、セメントペーストの流動性に及ぼす  $C_3A$  の影響も、 $C_3A$  への混和剤分子の吸着量が増大し、 $C_3S$  などのシリケート相への吸着量が減少したことに起因することが当然予想される。このため、次に、実際の混和剤の吸着量を調べ、混和剤の吸着とフロー値の関係

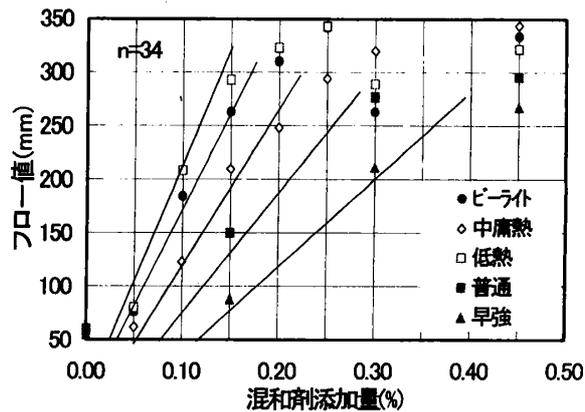


図-5 流動化開始添加量の測定 (n=34)

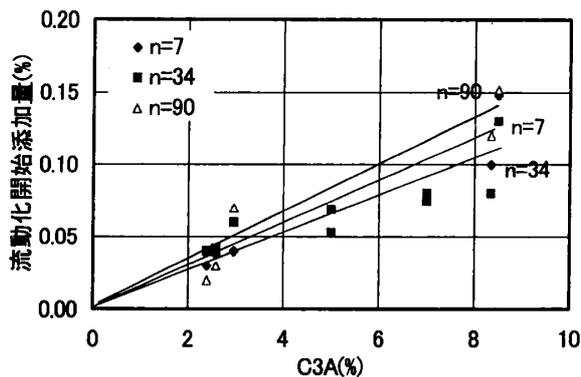


図-6 流動化開始添加量と  $C_3A$  量

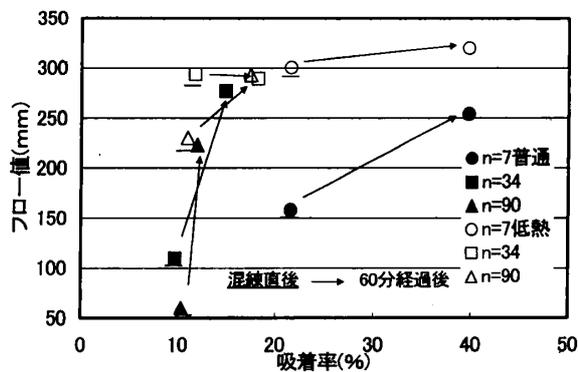


図-7 吸着率とフロー値の関係

から、 $C_3A$  がペーストの流動性に及ぼす影響のメカニズムを検討した。

図-7に低熱セメントと普通セメント用いたときの、混練直後と混練後60分の吸着率(混和剤添加量0.3%)とペーストのフロー値の関係を示す。これより、低熱セメントと普通セメントの間に明確な吸着率の相違はないことが分かる。また、吸着率は、混練直後で10~20%前後であり、混練後60分において12~40%と、液相中に十分な量の混和剤分子が存在していることが分かる。また、図-7を見ると、明らかに

$C_3A$  量の少ない低熱セメントの方が同じ吸着量にも拘わらずフローが大きいたことが認められる。したがって、 $C_3A$  の吸着量が多いために  $C_3S$  等のシリケート相への吸着量が少なくなり、ペーストの流動性が低下するという機構から、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の減水効果に及ぼす  $C_3A$  の影響を説明することは難しいと判断される。

一方、混練後 60 分経過後の普通セメントを用いたペーストで、グラフト鎖付加モル数  $n=7$  の混和剤を用いた場合、吸着量の増大と共にフロー値が増大しているのが認められる。吸着量の増大によるフロー値の増分の割合は異なるが、低熱セメントと  $n=90$ 、および普通セメントと  $n=34$  の組み合わせでも、同様な傾向が認められる。ここで低熱セメントの  $n=7$  および  $n=34$  の場合は、練混ぜ直後のフロー値が大きく、吸着量が増大してもフローがあまり伸びなかったと考えると、水と接触した直後の  $C_3A$  への混和剤の吸着は、流動性に関与しないが、その後の  $C_3S$  などへの吸着は流動性を向上させるものと考えられる。この  $C_3A$  と  $C_3S$  とで吸着した高分子の分散作用が異なる原因としては、吸着層中での高分子の形態や密度分布が  $C_3A$  と  $C_3S$  とでは異なることが想定される。

なお、普通セメントを用いたグラフト鎖付加モル数  $n=90$  の混和剤の場合には、吸着量が増大しないにも拘わらず、明らかにフロー値が増大し、かつ低熱セメントとほぼ同じ水準になった。この結果は、上で述べた  $C_3A$  へ吸着した混和剤の分散効果が消失するという考え方でも説明できず、吸着層の高分子間の相互作用自体が変化することを示唆するものと考えられる。

以上の結果より、本実験で用いたポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の減水効果に及ぼすセメントの種類の影響は、単純な吸着量の増減から説明できず、構成鉱物上に吸着した高分子の形態等の影響や、各構成鉱物上に吸着した高分子同志の相互作用についても検討する必要があるものと推論された。

#### 4. まとめ

(1) 本研究で用いたポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用したセメントペーストの流動性状は、セメントのキャラクターの影響を受け、混練直後に少ない添加量でフロー値が増大し、フローの経時変化が小さいグループと、混練直後の流動性が悪く、経時的にフローが増大するグループに分けられた。

(2) 本研究で用いたポリカルボン酸系混和剤の減水作用にはセメントの構成鉱物中の  $C_3A$  量に大きく影響を受けていると判断された。

(3) 本研究で用いたポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の減水効果に及ぼすセメントの種類の影響は、単純な吸着量の増減から説明できず、構成鉱物上に吸着した高分子の形態、各構成鉱物上に吸着した高分子同志の相互作用についても検討する必要があるものと考えられる。

#### 謝辞

本研究の一部は文部省科学研究費（基盤研究 C）、およびセメント協会奨励金により実施しました。ここに記して深く感謝いたします。

#### 参考文献

- [1] 名和豊春, 一坊寺英夫: 高性能 AE 減水剤セメントペーストの流動性に及ぼす温度の影響, コンクリート工学年次論文年次報告集, Vol. 20, No. 2, pp. 79-84, 1998
- [2] 名和豊春, 江口仁: せつこう形態がセメントの流動性に及ぼす影響, セメント技術年報, No. 41, pp. 46-49, 1987
- [3] 中村昌士ほか: ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤のクリンカー鉱物への吸着特性, セメント・コンクリート論文集, No. 49, pp. 26-29, 1995
- [4] 名和豊春ほか: 高流動コンクリート用高ビーク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論文報告集, 土木学会コンクリート技術シリーズ, No. 10, pp. 37-42, 1996
- [5] 平泉恵子ほか: セメントと混和剤との相互作用に及ぼす硫酸アルカリの影響, 第 52 回セメント技術大会講演要旨, pp. 4-5, 1998