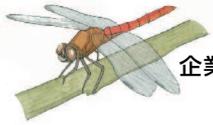


高性能 AE 減水剤用ポリマー PCE の開発



企業レポート

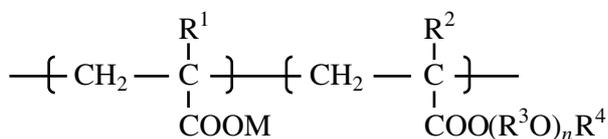
枚田 健*

Development of PCEs based New Superplasticizers for Concrete.

Key Words : Concrete, Superplasticizers, Polycarboxylate Ether, High Strength

1. はじめに

1980年代、日本触媒は、世界にさきがけてポリカルボン酸エーテル系セメント分散剤 (PCE) を開発、企業化した (図1; 商品名アクアロック®)。その後、PCE は混和剤メーカーによって本格的にコンクリートに応用され、優れた減水性能とスランプ保持性能で、生コンクリートに高強度コンクリート¹⁾、超高強度コンクリート²⁾、高流動コンクリート³⁾ といった高耐久性分野を開いた。そして、PCE を主原料とする減水剤は、コンクリート混和剤に新しいカテゴリー「高性能 AE 減水剤」を築いた (AE は空気連行性の意; Air Entraining)。



(R¹, R²: 水素, メチル基; R³: 炭素数2~4のアルキレン基; R⁴: 水素, 炭素数1~5のアルキル基; n: 1~100の整数; M: 水素, 一価金属, 二価金属, アンモニウム基, 有機アミン基)

図1 PCEの構造式⁴⁾

一般の生コンクリートの強度は、18~45 N/mm² である。しかし、高性能 AE 減水剤の出現によって 36 N/mm² を超える高強度コンクリートや、60

N/mm² 以上の超高強度コンクリートを容易に製造できるようになった。これは、PCE の優れたセメント分散能力によるものであり、それによって、極めて小さい水セメント比であってもコンクリートをよく流動させ、緻密な内部構造の硬化体を形成させる。それがコンクリートを高強度化する。今日では一般コンクリートの数倍も高いコンクリート (130 N/mm²) が実用化され、さらに 150 N/mm² に向けた開発が進められている。

一方、高流動コンクリートは、コンクリート構造物の耐久性の向上、施工の省力化を目的として開発された技術であり、自己充填性に優れ、分離抵抗性の高い、締め固め不要のコンクリートである。高流動コンクリートの製造にも高性能 AE 減水剤は不可欠であった。

本報では、こうした PCE の開発経緯とその作用機構について紹介させていただく。

2. セメントとは

セメントは一般に、石灰質原料と粘土質原料を粉砕混合し、キルンで 1400~1600°C に焼成後、生成する硬い塊状で水硬性のクリンカーを、少量の石膏とともに微粉砕して製造される。石膏は、硬化速度を調節するために加えられる。クリンカーは、その主要組成はトリカルシウムシリケート 3CaO · SiO₂ (エーライト、C₃S)、ジカルシウムシリケート 2CaO · SiO₂ (ビーライト、C₂S)、トリカルシウムアルミネート 3CaO · Al₂O₃ (アルミネート相、C₃A)、テトラカルシウムアルミノフェライト 4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃ (フェライト相、C₄AF) であり、C₃S、C₂S の結晶が、間隙物質である C₃A や C₄AF にとり囲まれている。水和反応は、C₃A > C₃S > C₄AF > C₂S の順に速く、注水直後から 15 分ほどで C₃A、C₃S による急激な発熱が起こる。そして、反応がほとん



* Tsuyoshi HIRATA

1956年1月生
名古屋工業大学大学院工学研究科修士課程修了 (1981年)
現在、株式会社日本触媒 研究本部
特命プロジェクト担当リーダー
博士 (工学)
TEL: 06-6317-2825
FAX: 06-6317-2992
E-mail: tsuyoshi_hirata@shokubai.co.jp

ど休止する誘導期を経て1～3時間で凝結の始発となり、 C_3A 、 C_3S は再び活発に反応し始める。誘導期では、コンクリートは流し込みが可能な状態を保つ。 C_3S は初期強度に寄与し、長期強度は C_2S である⁵⁾。

セメントの水和反応は複雑系であり、PCEとの相互作用について、初期水和物へのインターカレーション⁶⁾など未解決の部分が多い。

3. セメント分散作用

C_3S と C_2S 含有量の合計は、ほぼ75～80重量%であることから、セメント粒子表面の電荷は本来ネガティブである。しかし、 Ca^{2+} イオンが電氣的に近

接した部位または間隙層はポジティブであり⁷⁾、PCEは、主鎖のポリカルボン酸でセメント粒子表面に吸着し、表面電荷を電氣的に中和する⁸⁾。PCEの吸着層の重なりは分散系を安定化する。その機構は、容積制限効果⁹⁾として知られる。これは、吸着層をもつ二つの粒子が互いに接近し交叉することによる吸着ポリマー鎖の配座エントロピーの損失から生ずる反発効果であり、粒子の接近で吸着分子の存在できる容積の減少が原因しているの、このように呼ばれる。また、この効果はポリマー吸着層の重なりによるので、立体安定化効果とも呼ばれる¹⁰⁾ (図3、4)。

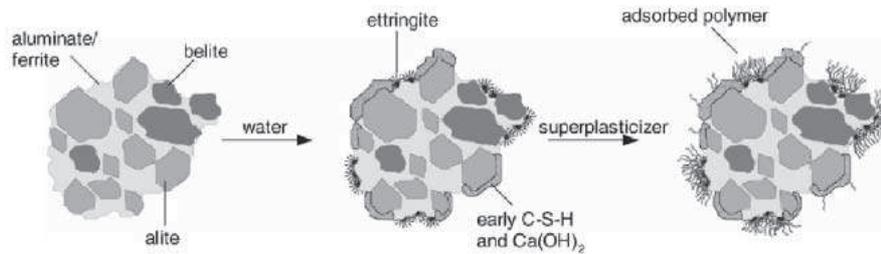


図2 セメント粒子へのPCE吸着の模式図⁸⁾

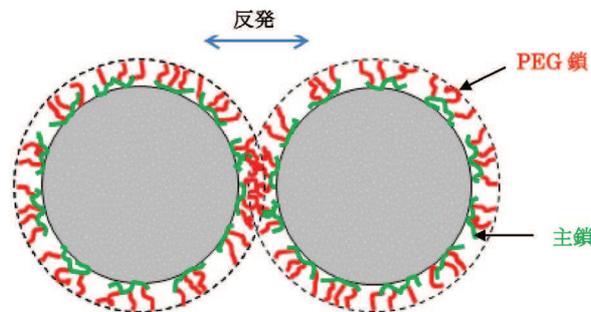


図3 PCEによるセメント粒子の分散

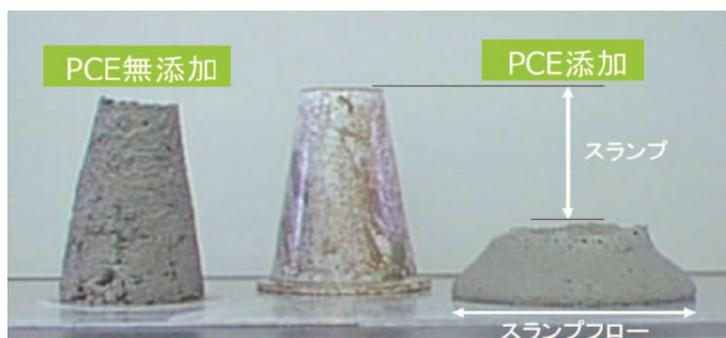


図4 PCEのセメント分散効果 (モルタル)

4. スランプ保持作用

生コンセンターで目標のスランプ（流動性）に品質管理された生コンクリートは、ミキサ車で工事現場まで搬送・打設される。その場合、打設現場でスランプが大きく低下することがあってはならない。ポンプ車の筒内で生コンクリートが閉塞し圧送できなくなる事態が起こり得るためである。

そこで、スランプ保持作用を有する新たな PCE-2 が必要となる。高性能 AE 減水剤は、先に紹介したセメント分散作用を有する PCE-1 とスランプ保持作用を有する PCE-2 のブレンド比率を、搬送時間やコンクリート温度等を勘案して調整して使用される。

このようなスランプ保持作用を有する PCE-2 としては、例えば、PCE-1 をアルカリ加水分解性架橋剤で架橋させ、セメントアルカリ中で PCE-1 を除放するタイプ（図 5）、PCE-1 のカルボキシル基の一部をアルキル基でエステル化して、セメントアルカリ中での加水分解によりセメント吸着基であるカルボキシル基を遅れて生成する吸着遅延タイプ、または、PCE-1 のカルボン酸モノマーの比率を低く抑えた吸着遅延タイプ（図 6）等が知られている。

5. おわりに

本年 3 月、ドイツのミュンヘン工科大学は PCE 研究センターを設立した。高性能 AE 減水剤の世界市

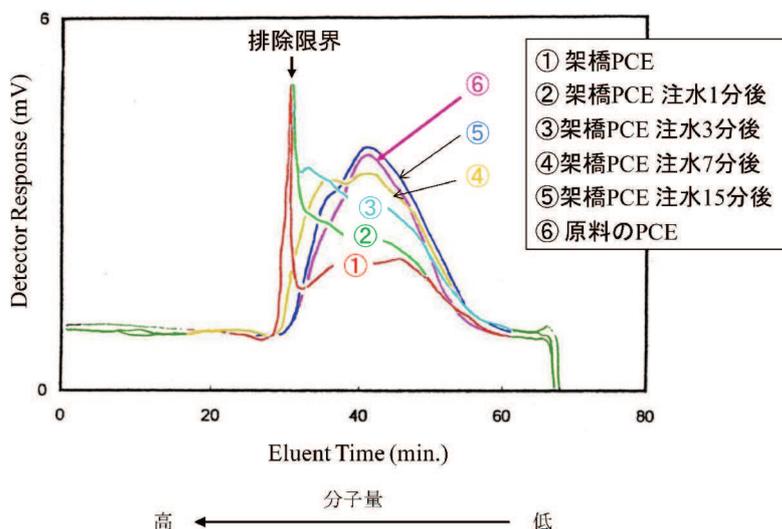


図 5 徐放性 PCE-2 のセメントろ液中での分子量分布変化 (GPC) ¹¹⁾

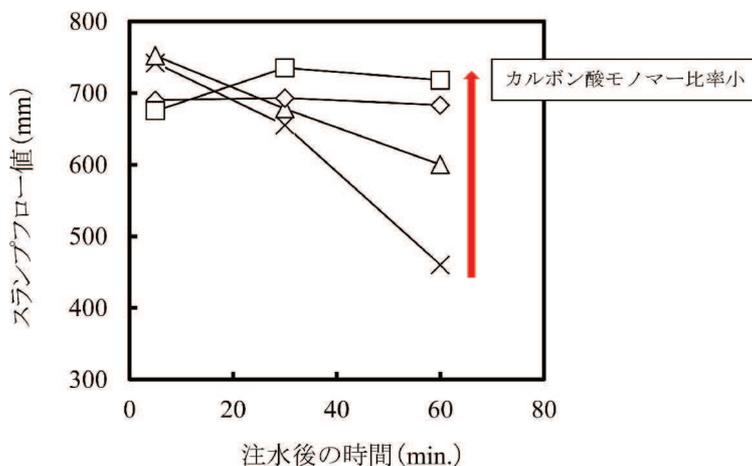


図 6 吸着遅延性 PCE-2 のスランプ保持性能 ¹²⁾

場が年間300万tを越え、PCEはこれからも高耐久コンクリートに使われ続けるためだという。そのためには、コンクリート業界からのさまざまな要求にこたえるべく、ポリマー構造に改良を重ね続けなければならないのは、言うまでもない。

50年前、花王がナフタレンスルホン酸ホルムアル

デヒド高縮合物塩で高性能減水剤を開発して、二次製品コンクリートの高強度化を実現した。そして今、日本触媒が高減水とスランプ保持を両立させるPCEでそれに続いた。今後も新たな高性能な減水剤を日本の研究者が開発し、世界のセメント化学、コンクリート業界に貢献することを願ってやまない。



図7 高性能AE減水剤を使用した最初のビッグプロジェクト明石海峡大橋
建設：1990－1992、完成：1998

参考資料

- 1) 建築工事標準仕様書・同解説 5 鉄筋コンクリート工事 (JASS 5)
- 2) 建設省 (国土交通省) 総プロ New RC 規格
- 3) 坂田昇, “高流動コンクリート”, コンクリート工学, Vol. 37, No. 6, pp. 36-40, 1999.
- 4) 特公昭59-18338, セメント分散剤, 1981.
- 5) 大門正機編, “セメントの科学”, 内田老鶴圃, 1995.
- 6) C. Giraudeau, J. Lacaillerie, Z. Souguir, A. Nonat, R. Flatt, “Surface and Intercalation Chemistry of Polycarboxylate Copolymers in Cementitious Systems,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, No. 11, pp. 2471-2488, 2009.
- 7) Tan Muhua, D. M. Roy, “An Investigation of the Effect of Organic Solvent on the Rheological Properties and Hydration of Cement Paste,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 17, pp. 983-994, 1987.
- 8) J. Plank, C. Hirsch, “Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, pp. 537-542, 2007.
- 9) 北原文雄, 古澤邦夫, “分散・乳化系の化学”, 工学図書 (東京), 1988.
- 10) 古澤邦夫, “高分子の吸着と分散安定化作用”, 高分子, Vol. 40, pp. 786-789, 1991.
- 11) 枚田健, 名和豊春, “アルカリ加水分解性架橋剤で架橋させた徐放性ポリカルボン酸系スランプ保持剤とその製造方法”, 日本建築学会構造系論文集, 第73巻, 第627号, pp. 685-691, 2008.
- 12) 枚田健, 名和豊春, “ポリマー構造から吸着速度を制御したポリカルボン酸系減水剤の効果”, 日本建築学会構造系論文集, 第74巻, 第639号, pp. 765-773, 2009.