

学 位 論 文 題 名

ポリカルボン酸系コンクリート用減水剤の
作用機構と材料設計

学位論文内容の要旨

1980年代前半に起こったコンクリート構造物の早期劣化は、「コンクリートクライシス」として社会問題にまで発展した。これは、コンクリートの耐久性に不信感を芽生えさせ、コンクリートの技術革新に一段と拍車をかけることになった。その後、1986年には建設省(当時)により単位水量の上限規制などの通達がなされ、これがコンクリートを高強度化に向かわせ、高性能 AE 減水剤の発明へと至ることになる。

高減水したコンクリートは、刻々とスランプが低下する。高強度コンクリートをレディミクストコンクリート工場から工事現場まで運搬する間、あるいは工事現場で打設するまでの待機時間に、高強度コンクリートにはともすればポンプ圧送ができなくなるほどのスランプロスが起る。それに加えて近年では、設計基準強度が 10Mpa を超える超高強度コンクリートへのニーズも高くなり、高性能 AE 減水剤には、いっそうの高い減水性能と共にスランプロス防止が求められている。

本研究は、メトキシポリ(n)エチレングリコール(PGM-n)を側鎖にもつポリカルボン酸(PC-n, または PC)を主剤とする高性能 AE 減水剤に関する。そして、減水性能、スランプロス防止及び耐久性のそれぞれを高度に発現するポリマー構造ならびにポリマー組成物を提案し、且つ、その作用機構をセメントとの相互作用の面から实际的に明らかにすることを目的とする。

本論文は 8 章から構成されており、以下に各章の要旨を述べる。

第 1 章は序論であり、AE 剤から高性能 AE 減水剤に至るまでの減水剤開発の歴史と問題点を述べ、PC-n の分散理論、スランプロス防止、耐久性についての最近の研究動向について概説し、本論文の位置づけを明らかにするとともに、本研究の目的について述べた。

第 2 章では、側鎖の PGM-n の熱挙動を調べ、コンクリート材料温度が PC-n に及ぼす影響について検討した。その結果、材料温度が高くなると短い PGM-n は疎水性になって縮まり、セメントに疎水吸着すること; 高温下で高い流動性を得るには側鎖は 15 モル以上の長さが必要であることを示した。

第 3 章では、アルカリ加水分解する架橋剤で PC-10(側鎖長が 10 モルの PC)を架橋した架橋ポリマーが、スランプロスを防止することを示した。その作用機構は、セメントペースト中で架橋ポリマーの架橋点が解れ、PC-10 を徐放することにあった。また、架橋反応中に PC-10 はポリマー鎖が絡まりながら架橋すること; しかしこのポリマー鎖の絡まりは、わずかなせん断をかけると解れること; スランプロス防止性能は架橋ポリマーから絡まりを解いた粘度(分子量)に依存することを明らかにした。

第 4 章では、PC-n の吸着速度は、その重量平均分子量(Mw)またはモノマー組成比中の SMAA 比

率でコントロールでき、吸着速度の遅速によってスランプロス防止あるいは減水性能に優れた PC-n をそれぞれ得ることができることを示した。

第 5 章では、光散乱法で測定した PC-n の重量平均分子量 (M_wLS) と固有粘度とから PC-n の流体力学的半径 (R_h) を求め、これらとセメント吸着量とから求まるセメント被覆面積と実際のセメント表面積を比較して、PC-n はセメントペースト中で R_h が 4~5 割まで縮んでいることが推察された。また、分子動力学法によるシミュレーションからは、側鎖長が 10 モルと短く主鎖が長い PC-10 はセメントペースト中で主鎖と側鎖が緊密に絡み、大半のカルボキシル基は隠れているが、側鎖長が 25 モルと長く主鎖が短い PC-25 では、主鎖と側鎖の絡まりは少なくなってカルボキシル基が現れ、主鎖を中心にしてその周囲を側鎖がゆったりと漂うコンホメーションを取っていることが示唆された。

第 6 章では、PC-n に空気連行性 (AE 性) を発現させている化学物質を分析した。セメントに吸着しない PC-n 成分をろ別し、さらにこれを限外ろ過で分子量分画してそれぞれの分画成分が持つ AE 性を調べた。その結果、AE 性物質は、PC-n 合成後も未反応で残存する PGM-n と PC-n の低分子量ポリマーであることが明らかとなった。また、PC-n が連行する空気量を特定の消泡剤で消して特定の空気連行剤 (AE 剤) で新たな気泡を導入すると、練り上がり直後の空気量を硬化後もほぼ維持することができ、凍結耐久性が格段に向上することが示された。用いた消泡剤と AE 剤の組み合わせには、それぞれを単独で用いるよりもセメントろ液の表面張力を下げて気泡を安定化する効果があり、これは消泡剤と AE 剤の疎水基相互作用によるものであることが推察された。

第 7 章は、最適ポリマー組成物の提案と検証である。まず、セメント分散剤として最適なポリマー構造を、側鎖長、モノマー組成比、 M_w の観点から検討した。その結果、側鎖長が 25 モルの PC-25 が、少ない添加量で所望の流動性が得られ、しかも低粘性で作業性の良いコンクリートを作製できることを示した。そこで、PC-25 に第 3 章、第 4 章で検討したスランプ保持剤である架橋ポリマー或いは吸着速度遅延型ポリマー、及び第 6 章で用いた特定の消泡剤と AE 剤を配合したポリマー組成物が、高度の減水性、スランプロス防止を発現し、更に、気泡を微細に安定化することで優れた凍結融解抵抗性を示すことを確認した。

第 8 章は総括であり、本研究で得られた結果を要約し、今後の課題についての見解を述べた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 名 和 豊 春
副 査 教 授 米 田 哲 朗
副 査 教 授 恒 川 昌 美
副 査 准教授 胡桃澤 清 文

学 位 論 文 題 名

ポリカルボン酸系コンクリート用減水剤の 作用機構と材料設計

コンクリートに要求される性能は日々多様化しており、高流動、高強度、高耐久化などが求められている。これらの要求性能を満足するためには技術の革新、特に使用材料の高度化が必要である。材料の中でも、高性能 AE 減水剤は、高流動、高強度、高耐久性を実現させることが可能であり、セメント、水、骨材といった従来のコンクリートを構成する基本成分に次ぐ「第 4 のコンクリートの成分」と呼ばれ、コンクリート工学の技術革新に非常に貢献する期待されているものである。しかし、高度に減水したコンクリートではスランプやスランプフローで表される流動性は刻々と低下する問題点が指摘され、高強度コンクリートをレディミクストコンクリート工場から工事現場まで運搬する間あるいは工事現場において打設するまでの待機時間に、ポンプ圧送ができなくなるほどの流動性の低下が生じる例も起こっている。さらに、近年では設計基準強度が 120MPa を超える超高強度コンクリートへのニーズも高くなり、高性能 AE 減水剤には、一層の高い減水性能と共に流動性の経時的低下を防止することが求められている。

そこで、本研究では、メトキシポリ (n) エチレングリコール (PGM-n) を側鎖、メタクリル酸エステルマー (SMMA) を主鎖とするコポリマー、いわゆるポリカルボン酸系コンクリート用減水剤 (PC-n または PC) の減水性能およびスランプ保持性能について、ポリマー構造およびポリマー組成物の観点から検討を加え、作用機構を解明するとともに、従来のものよりさらに流動性、スランプ保持性の優れたコンクリート用減水剤の材料設計について提案した。また、コンクリート用減水剤の欠陥である連行した気泡の不安定化を改善する補助ポリマーの最適化についても検討を行っている。

本論文は 8 章から構成されており、以下に各章の要旨を述べる。

第 1 章「序論」では、高性能 AE 減水剤の開発経緯を示し、その重要性ならびに問題点を指摘し、あわせて既往の研究を概説し、本論文の位置づけと目的を明らかにしている。

第 2 章では、セメントに吸着するのに必要な最小の PGM-n 分子中のカルボキシル基と減水性と PGM-n 分子量の関係を明らかにしている。また、夏季の流動性低下についても検討を加え、温度が高くなると鎖長が短い PGM-n は塩析により疎水性になって縮まり、セメントに疎水吸着し流動

性を低下させるため、夏季に高い流動性とスランプ保持性を得るには PGM-n 鎖は 15 モル以上の長さが必要であることを示した。

第 3 章では、PC-10 と架橋剤により架橋ポリマーを合成し、スランプロスを防止することを試みている。その作用機構として、セメントペースト中で架橋ポリマーの架橋点が解れ、PC-10 を徐放すること、および徐放されたコポリマーが吸着して流動性の低下を防止することを明らかにしている。また、架橋ポリマーの合成中に PC-10 はポリマー鎖が絡まりながら架橋するため性能が低下するが、わずかなせん断によりポリマー鎖の絡まりは解れ、スランプロス防止性能を改善できることを明らかにした。

第 4 章では、PC-n の吸着速度は、その重量平均分子量 (M_w) またはモノマー組成比中の SMAA 比率で制御できることに着目し、スランプロスを防止することを試みている。その結果、側鎖長が短いほど遅く吸着しスランプロスを防止できることを明らかにしている。

なお、第 2 章から第 4 章までの結果は、いずれも吸着している PC-n の形態が流動性やスランプ保持性に多大な影響を及ぼすことを示唆している。

そこで、第 5 章では光散乱法と粘度測定から、それぞれ PC-n の重量平均分子量と流体力学的半径を求め、これらと吸着量とセメントの表面積から求めた実際のセメント表面での PC-n の大きさを比較して、塩析により PC-n はセメントペースト中で 4~5 割まで縮んでいることを明らかにした。また、分子動力学法シミュレーションを用いてセメントペースト中で吸着している PC-n の詳細な状態について考察し、側鎖長が 10 モルと短く主鎖が長い PC-10 では、主鎖と側鎖が緊密に絡み合いセメントへの吸着基であるカルボキシル基はその大半が隠れているが、側鎖長が 25 モルと長く主鎖が短い PC-25 では、主鎖と側鎖の絡み合い少なくカルボキシル基が外側に存在し、側鎖長が短いほど遅く吸着する吸着機構を、吸着した状態のコポリマーのカルボキシル基の状態の相違から明らかにした。

第 6 章では、PC-n の連行空気泡を安定させるために、先ず気泡連行 (AE) 性を発現させている化学物質を特定することを試み、セメントに吸着しない PC-n 成分を限外ろ過で分子量分画してそれぞれの分画成分が持つ AE 性を調べている。その結果、AE 性物質は PC-n 中に未反応で残存する PGM-n と低分子量ポリマーであることを示し、さらに、この PC-n 自体が連行する気泡を消泡剤で消して良質な AE 剤で新たに気泡を導入すると、練上り直後の空気量が硬化後もほぼ維持でき、耐凍害性が格段に向上することを示している。なお、消泡剤と AE 剤の疎水基相互作用により、各々を単独で用いるよりもセメントペースト中の溶液の表面張力が低下し気泡を安定化する効果があることも解明している。

第 7 章では、前章までの結果を踏えて、従来のものよりさらに流動性、スランプ保持性の優れたポリカルボン酸系コンクリート用減水剤の材料設計について提案するとともに、その設計法に則って試作した PC-n に消泡剤と AE 剤を配合したポリマー組成物が、高度の減水性、スランプロス防止を発現し、微細気泡を安定化することで優れた耐凍害性を示すことを確認している。

第 8 章は総括であり、本研究で得られた結果を要約し、今後の課題についての見解を述べている。

これを要するに、著者は、ポリカルボン酸系コンクリート用減水剤の減水性能およびスランプ保持性能について、ポリマー構造およびポリマー組成物の観点から検討を加え、作用機構を解明するとともに、従来のものよりさらに流動性、スランプ保持性の優れた高性能 AE 剤の開発したものであり、環境資源材料学および建設材料学に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。