櫛形高分子を添加した $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ サスペンションの流動特性

川上 晃・坂井悦郎・和瀬田芳正・本多 進*・伊藤昭則*・大門正機

東京工業大学工学部無機材料工学科, 152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1

*日本油脂(株), 210-0865 神奈川県川崎市川崎区千鳥町 3-3

Fluidity of $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ Suspension with Comb Type of Polymer

Akira KAWAKAMI, Etsuo SAKAI, Yoshimasa WASEDA, Susumu HONDA*,
Akinori ITOH* and Masaki DAIMON

Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552

*Oleo Chemicals Research Laboratory, NOF Corporation, 3-3, Chidori-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210-0865

The fluidity of CaCO_3 suspension with various types of polymer containing graft chain of polyethylene oxide have been investigated. With increasing the dosage of polymer, the fluidity of suspension was increased. This is because the amount of retention water in clusters of CaCO_3 suspension is reduced by the steric hindrance effect of adsorbed polymer. The smaller the amount of retention water, the larger the fluidity of suspension. Over the amount of saturated adsorption of polymer, the fluidity of CaCO_3 suspension is increased gradually with the dosage of polymer. The viscosity of suspension with polymer having low molecular weight of graft chains is lower than that of suspension with high molecular weight of graft chain, because the amount of retention water in clusters of CaCO_3 suspension with polymer having shorter graft chains are smaller than that of CaCO_3 suspension with polymer having longer graft chains.

[Received May 18, 1998; Accepted September 11, 1998]

Key-words: Superplasticizers, Rheology, Comb molecule, Calcium carbonate, Amount of adsorbed polymer, Free water, Interparticle potential

1. 緒 言

非イオン系のポリエチレンオキシドなどをグラフト鎖とする櫛形高分子タイプの分散剤が、建設技術の合理化やコンクリート構造物の高耐久化などを目的とした自己充填性を有する高流動コンクリートの施工等に応用されはじめ、次世代の分散剤として期待されている。また、これらはアルカリ金属塩などを含まないため、不純物の混入を嫌う電子材料などに利用する、セラミックス粒子の新たな分散剤としても期待されている。

分散剤による無機粒子の分散機構は、粒子間ポテンシャルの計算を用いて論じられる場合が多い¹⁾。既に著者らは上記の櫛形高分子がセメント粒子に吸着しても大きな負電荷を与えることはなく、分散剤の分散機構を静電的な反発力に基づくDLVO理論で説明することはできず、むしろ吸着高分子による立体障害効果により説明した方がよいことを明らかにしている^{2),3)}。更に櫛形高分子の吸着をモデル化し、計算した粒子間ポテンシャルに基づき、櫛形高分子のグラフト鎖の長さが長いほど、無機粒子の分散性能が向上することなどを推論している⁴⁾。更に、同様な高分子を用い、粒子間ポテンシャルに及ぼす高分子吸着量や吸着膜厚の影響などを検討し、特に高分子吸着層の膜厚が大きく影響を及ぼすことなどを明らかにしている⁵⁾。しかしながら、このような粒子間ポテンシャルの計算と濃厚系サスペンションの流動性との関係についてはほとんど検討はなされていない。

以上より本研究では、無機粒子としてHamaker定数が明確になっており、高流動コンクリート用混和材としても注目されている石灰石微粉末を用いて、櫛形高分子タイプの分散剤のグラフト鎖長や濃度が、濃厚系サスペンションの流動性に及ぼす影響について検討を加えた。更に粒子間ポテンシャルとの関係より、グラフト鎖長の異なる櫛形高分子を添加したサスペンションの流動モデルについて考察を加えた。

2. 実 験

2.1 実験材料

本研究で使用した分散剤は、前報⁵⁾と同様の分子構造で、ポリエチレンオキシド(PEO)をグラフト鎖とし、その重合度が10, 34, 70及び83と異なる4種類(以降P-xx(xxは重合度)と表記)の高分子を用いた。使用した分散剤は重合過程において、櫛形高分子以外に不純物としてポリエチレンオキシドを含む。しかしこれらは分散剤として作用しないので、GPCのピーク面積より不純物量を求め、分散剤濃度は櫛形高分子の純分換算とした。

また、分散質として使用した石灰石微粉末(CaCO_3 : 95.2%)は、比表面積8380 cm^2/g (Blaine値)、比重2.79、平均粒径5.13 μm であり、XRDではカルサイトである。また化学成分を表1に示した。

2.2 実験項目

2.2.1 吸着量測定

所定の添加量になるように調製した分散剤溶液と石灰石微粉末を水粉体体積比(V_w/V_p)1.0で混合し、温度一定(20°C)のもとで吸着させた。この混合溶液を遠心分離機で固相と液相に分離した。最初の分散剤濃度と遠心分離した液相の分散剤濃度をT.O.C.(全有機炭素分析計, ANATOC Organic Carbon Analyzer; SGE International Pty. Ltd. 製)により求め、両者の差より石灰石微粉末1 m^2 当たりの吸着量を算出した。なお

Table 1. Chemical Composition of Limestone Powder Employed in the Present Work

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O
2.7	0.18	0.19	53.32	0.9	0.01	0.002	0.023

R_2O	TiO_2	P_2O_5	MnO	Cl	Ig.loss	CaCO_3
0.017	0.017	0.056	0.022	0.001	42.54	95.161

分散剤溶液の濃度は0.18~1.37 mass%まで変化させた。また、吸着時間を10, 30 min 及び60 min と変化させて吸着量を測定した場合、10 min 以内に吸着平衡に達することが明らかになったので、以下30 min 後の吸着量を測定した。

2.2.2 粘度測定

前記の分散剤溶液と石灰石微粉末を10 min 練り混ぜたペーストを試料とした。このペーストを応力制御型回転二重円筒粘度計 (Codix 製) を用いて、ずり応力 0 Pa→200 Pa→0 Pa (1 サイクル: 15 min) の粘度測定を行い、ずり応力 200 Pa における見掛け粘度を評価した。なお測定温度は20°Cとした。

2.2.3 サスペンションの自由水量の測定⁶⁾

上記のペーストを3000 rpm で10 min、遠心分離を行い、粉体を強制沈降させ、このときの上澄み水の質量 (W_a) を測定した。これをサスペンション中の粉体の団粒中に拘束されていない自由水として考えた。

3. 実験結果及び考察

3.1 樹形高分子の石灰石微粉末への吸着挙動

図1に分散剤添加率と石灰石微粉末の表面上1 m²当たりの分散剤吸着量の関係を示した。分散剤添加率の増加とともに吸着量は増大し、側鎖の長さに関係なくいずれの場合も、ほぼ同じ分散剤添加率で飽和に達した。また、前報⁵⁾での溶融シリカへの吸着の場合と同様に、側鎖が長くなるにつれて、飽和吸着量は減少する傾向を示した。特にP-83の飽和吸着量がP-70より著しく減少している。これは、これらのグラフト鎖長で、高分子のコンフォメーションなどが大きく変化しているものと考えられる。つまりこれらのグラフト鎖長で、グラフト鎖の拡がりが増し、さらなる吸着が起こりにくくなったために吸着量が減少したことなどが考えられるが、更に詳細な検討が必要である。

3.2 高分子系分散剤がサスペンションの流動性に及ぼす影響

3.2.1 グラフト鎖長の影響

図2にグラフト鎖長の異なる分散剤を添加したサスペンションの粘度を示した。

グラフト側鎖が長い分散剤を用いるほど、サスペンションの見掛け粘度が大きくなっている。

Fig. 1. Amount of polymer adsorbed on CaCO₃.

Fig. 2. Apparent viscosity of CaCO₃ suspension.

Fig. 3. Total potential energy of a sterically stabilized CaCO₃ particle (radius: 3×10^{-7} m).

一方、前報⁵⁾の粒子間ポテンシャルの計算方法を用いて、立体障害効果による反発力とファンデルワールス引力から計算した粒子間ポテンシャル曲線を図3に示す。ここで、ファンデルワールス相互作用に関してHamaker定数は、CaCO₃(calcite)の 2.23×10^{-20} J⁷⁾とした。また高分子の吸着による分散系粒子の安定性は、粒子間ポテンシャルの極小値 $V_{\min}$ で議論されることが多く、この値が $-5 kT$ あるいは $-10 kT$ より大きいと、分散系は再分散されやすく安定とされている。図3には $V_{\min}$ の目安として $-10 kT$ を破線で示した。

グラフト鎖が長い分散剤を用いるほど粒子間ポテンシャルの極小値は大きくなっている。この計算結果はグラフト鎖が長いほど粒子の分散性能が向上することを意味しており、これは上記の粘度測定の結果と逆の計算結果である。これらの相違は以下のように考えることができる。

濃厚なサスペンションの流動モデルは、分散剤を用いて粒子を分散させているとしても、完全に粒子が一つ一つばらばらになることはなく、ある程度の団粒を形成していると考えられている⁶⁾。したがって、濃厚系サスペンションの流動モデルとしては、この団粒中に水を拘束しながら分散している図4(a)の

Fig. 4. Schematic illustrations of flow model of CaCO_3 suspension stabilized by P-10 and P-83.

ような模式図が想定される⁶⁾。この団粒中の拘束水が粒子間ポテンシャルの計算では考慮されていない。そして、この拘束水が濃厚サスペンションの流動性に大きな影響を与えていると考えることができる。図5にP-10, P-83をそれぞれ添加したサスペンションの自由水量の変化、つまり全水量から団粒に拘束されていて流動性に関与できないと考えられる水量を差し引いた水量の変化を示した。分散剤添加率が低い場合には、側鎖が長い分散剤を用いた方が、自由水量が少ない傾向にある。側鎖が長いほどサスペンションの見掛け粘度が大きいの、この自由水量が少ないことによると考えることができる。また側鎖の長さにより自由水量に差がある原因としては、図4(c)に示すようにP-83を添加した場合の方が、側鎖が長い分、団粒中の粒子間の距離が大きくなり、そこに拘束される水量が多くなるこ

Fig. 5. Amount of free water of CaCO_3 suspension.

とに起因すると考えられる。

以上のようにP-10とP-83を比較した場合、グラフト鎖の短い楕形高分子を用いた方が、濃厚系サスペンションの流動性向上には、有利なことが明らかになった。ただし、セメントのように水和により、高分子吸着層が影響を受けるような場合には²⁾、その影響を考慮する必要がある。自由水量との関係から最適なグラフト鎖が存在すると思われる。また、分散剤のモデルを用いた粒子間ポテンシャルの計算結果⁴⁾から、グラフト鎖が長い場合には、グラフト鎖の間隔を大きくしても分散性を維持できることより、自由水量との関係などを併せて検討することにより、最適な分散剤としての分子設計は可能になると思われる。

3.2.2 分散剤濃度の影響

図2に示したように、分散剤添加率の増加とともにサスペンションの見掛け粘度が急激に減少し、吸着量が飽和に達する分散剤添加率付近から、粘度は逆に増加している。実際には、この飽和吸着量程度までの添加率が用いられている。分散剤添加率の低い場合、分散剤添加率の増加とともに見掛け粘度が減少する理由としては、図5に示したように分散剤添加により粒子が分散され、拘束水が減少し、自由水量が増加するためである。すなわち図4(b)に示したように、分散剤添加率の増加により吸着量が増加し、その吸着した高分子の立体障害的な効果で凝集体が破壊されていくことに起因すると考えられる。

3.2.3 自由水量の影響

以上述べたように、濃厚サスペンションの流動性に及ぼす楕形高分子のグラフト鎖長や添加率の影響を、自由水量の影響として整理できることを明らかにした。そこで、自由水量増加がサスペンションの粘度変化にどのように寄与するかを考察した。一般に、分散系の流体レオロジー式は、分散質の体積分率 ϕ を導入して、相対粘度 η_r と ϕ の関数として表されている⁸⁾。(1)式はBrinkmanの粘度式である。ここで固体濃度の高い濃厚サスペンションにおいては、図4(a)に示したように団粒を

形成し、溶媒を包含して有効体積分率が 증가していると考えられることができる。これを考慮すると(1)式は(2)式のように書き直せる。ここで $(1 - (\phi/\phi_c))$ は自由水の関数となるので、 $\log \eta_r$ と $\log(1 - (\phi/\phi_c))$ の関係をプロットしたときに原点を通る傾き $-K$ の直線となればサスペンションの粘度変化を自由水量の関数として表すことが可能となる。

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = (1 - \phi)^{-K} \quad (1)$$

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_c}\right)^{-K} \quad (2)$$

ここに、 K : 粒子の形状に関する定数 (球状粒子では $K=2.5$)

η_r : 相対粘度,

η : サスペンションの見掛け粘度

η_0 : 分散剤の粘度,

ϕ : 分散質の体積分率

ϕ_c : 分散質の実体積の有効体積に対する比

また分散剤の粘度 η_0 は、分散剤濃度 0.27, 0.52, 0.98, 1.82 mass% の粘度をそれぞれ測定し、最小自乗近似して得られた値を用いた (図 6)。

Fig. 6. Viscosity of superplasticizer.

Fig. 7. Relationship between $\log \eta_r$ and $\log(1 - (\phi/\phi_c))$ of CaCO_3 suspension stabilized by P-83.

図 7 に P-83 を添加したサスペンションの $\log \eta_r$ と $\log(1 - (\phi/\phi_c))$ の関係を示した。分散剤添加率が 0.27, 0.46, 及び 0.52 mass% での $\log \eta_r$ と $\log(1 - (\phi/\phi_c))$ は直線関係が得られた。

したがって、添加率とともにサスペンションの見掛け粘度が減少した分散剤添加率 0.52 mass% までは、粘度変化を自由水量の関数として表せることが分かった。直線からはずれている 3 点、分散剤添加率 0.98, 1.30 mass% 及び 1.82 mass% は、いずれも近似した直線より上側に位置している。これは自由水量の変化から予想されるサスペンションの粘度よりも、測定された粘度が大きいことを意味する。したがって、添加率が増えるにつれて、自由水量の変化以外の要因として、粒子間に凝集力として働く、デプレッション効果や粒子間架橋などが大きく影響してくると思われ、今後検討が必要である。

4. 結 論

本研究ではグラフト鎖の異なる楕形高分子を用いて CaCO_3 サスペンションの粘度測定を行い、グラフト鎖長や分散剤濃度がサスペンションの流動性に及ぼす影響について検討を行い、以下の知見を得た。

(1) 粒子間ポテンシャルの計算と異なり、グラフト鎖の長さが短い分散剤を用いた方が、濃厚なサスペンションの流動性は向上する。これは、団粒中に拘束される拘束水あるいは逆に自由水量の相違による。

(2) 分散剤添加率の増加とともにサスペンションの粘度は減少する。これは、分散剤の立体障害効果により、凝集体が破壊し、サスペンション中の自由水量が増加することに起因する。

(3) 吸着量がほぼ飽和に達する分散剤添加率を超えると粘度は増加する。この理由については、デプレッション効果や粒子間架橋などからの検討が必要である。

(本報告は、1998 年 3 月の日本セラミックス協会年会において発表したものである)

謝 辞 本研究の一部は文部省科学研究費補助金 (基盤研究 (c) (2), No. 9650503) の助成によったことを付記し、謝意を表します。

文 献

- 1) 日本化学会, “コロイド科学 I. 基礎および分散・吸着”, 東京化学同人 (1995).
- 2) E. Sakai and M. Daimon, Proc. 5th CANMET/ACI Int. Conf., Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (1997) pp. 187-201.
- 3) 坂井悦郎, 田中丈士, 神谷利夫, 大門正機, セメント・コンクリート論文集, 50, 886-91 (1996).
- 4) K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon and A. Kitahara, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 2667-71 (1997).
- 5) 和瀬田芳正, 坂井悦郎, 本多 進, 伊藤昭則, 大門正機, *J. Ceram. Soc. Japan*, 105, 1007-11 (1997).
- 6) 星野清一, 大場陽子, 坂井悦郎, 大門正機, セメント・コンクリート論文集, 50, 186-91 (1996).
- 7) D. B. Hough and L. R. White, *Advances in Colloid and Interface Science*, 14, 29 (1980).
- 8) 後藤廉平, 平井西夫, 花井哲也, “レオロジーとその応用”, 共立出版 (1962) p. 205.