

論文 セメントの水和反応・凝結・強度発現に及ぼすヒドロキシ基・カルボキシ基を含む低分子有機化合物の種類の影響

渡邊 貴子*1・中江 杏里*2・溝渕 利明*3・羽原 俊祐*4

要旨：化学混和剤（高性能 AE 減水剤及び超遅延剤）においてヒドロキシ基及びカルボキシ基などの官能基の役割が大きい。本研究では、これらを含む低分子の有機化合物がセメントの水和反応及びモルタルの凝結時間や強度発現に及ぼす影響について検討した。カルボキシ基を含み、炭素鎖が飽和、不飽和の場合、カルボキシ基及びヒドロキシ基を同時に含む場合など対象とした有機化合物 12 種類およびその組合せの 2 水準とし、合計 14 種類について検討した。分子内にカルボキシ基及びヒドロキシ基を同時に含む有機化合物の場合のみ、セメントの水和反応が抑制され、凝結時間の遅延、強度発現の抑制が認められた。

キーワード：有機化合物、ヒドロキシ基、カルボキシ基、セメントの水和反応、圧縮強度、初期物性

1. はじめに

近年、コンクリート技術の目覚ましい発展は、新しい化学混和剤の開発に負うところが大きい。中でも超高強度コンクリートの実用化・巨大コンクリート構造物の施工にあたっては、高性能な分散効果を有するポリカルボン酸系有機混和剤の開発、グルコン酸系の超遅延剤の出現が大きく寄与している。化学混和剤（高性能 AE 減水剤及び超遅延剤）では、ヒドロキシ基及びカルボキシ基などの官能基の役割が大きいといわれている。^{1),2),3),4),5)}

本研究では、官能基の質量割合が大きい低分子の有機化合物に絞り、それらがセメント水和反応及びモルタルの凝結時間や強度発現に及ぼす影響について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 使用した有機化合物

カルボキシ基を含み、炭素鎖が飽和、不飽和の場合、カルボキシ基及びヒドロキシ基を同時に含む場合など有機化合物は 12 種類及び 2 種類の有機化合物とその組合せ 2 水準、合計 14 種類について検討した。表-1 に使用した有機化合物の名称、示性式、炭素鎖長、ヒドロキシ基及びカルボキシ基の数を示す。化学構造から 4 つのグループに分類した。また、図-1 に、各有機化合物の構造式とグループ分けを示す。グループ 1(以下 G1)はカルボキシ基のみを有する。グループ 2 (以下 G2) はカルボキシ基と二重結合を有する。グループ 3 (以下 G3) はカルボキシ基とヒドロキシ基の両方を有する。グループ 4 (以下 G4) はヒドロキシ基のみを有する。G4 には、さ

らにカルボキシ基を二つ含むアクリル酸、マロン酸との混合した場合についても検討した。

表-1 使用した有機化合物

	試薬名称	示性式	炭素鎖長	-OH	-COOH
	水（無添加）				
G1	酢酸	CH_3COOH	2	0	1
	シュウ酸	$\text{HOOC}-\text{COOH}$	2	0	2
	プロピオン酸	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{COOH}$	3	0	1
	マロン酸	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	3	0	2
	コハク酸	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	4	0	2
G2	アクリル酸	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	3	0	1
	マレイン酸	$\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	4	0	2
	フマル酸	$\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	4	0	2
G3	乳酸	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$	3	1	1
	リンゴ酸	$\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$	4	1	2
	酒石酸	$(\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH})_2$	4	2	2
	グルコン酸	$\text{H}-(\text{CH}(\text{OH}))_5-\text{COOH}$	6	5	1
G4	ビニルアルコール	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$	2	0	0
	エチレングリコール	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{OH}$	2	0	0
	ビニルアルコール + アクリル酸	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH} + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	-	-	-
	エチレングリコール + マロン酸	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	-	-	-

*1 法政大学 大学院 デザイン工学研究科 都市環境デザイン工学専攻 (正会員)

*2 法政大学 デザイン工学部 都市環境デザイン工学科

*3 法政大学 デザイン工学部 都市環境デザイン工学科 教授 博士（工学）（正会員）

*4 岩手大学 名誉教授 博士（工学）（フェロー会員）

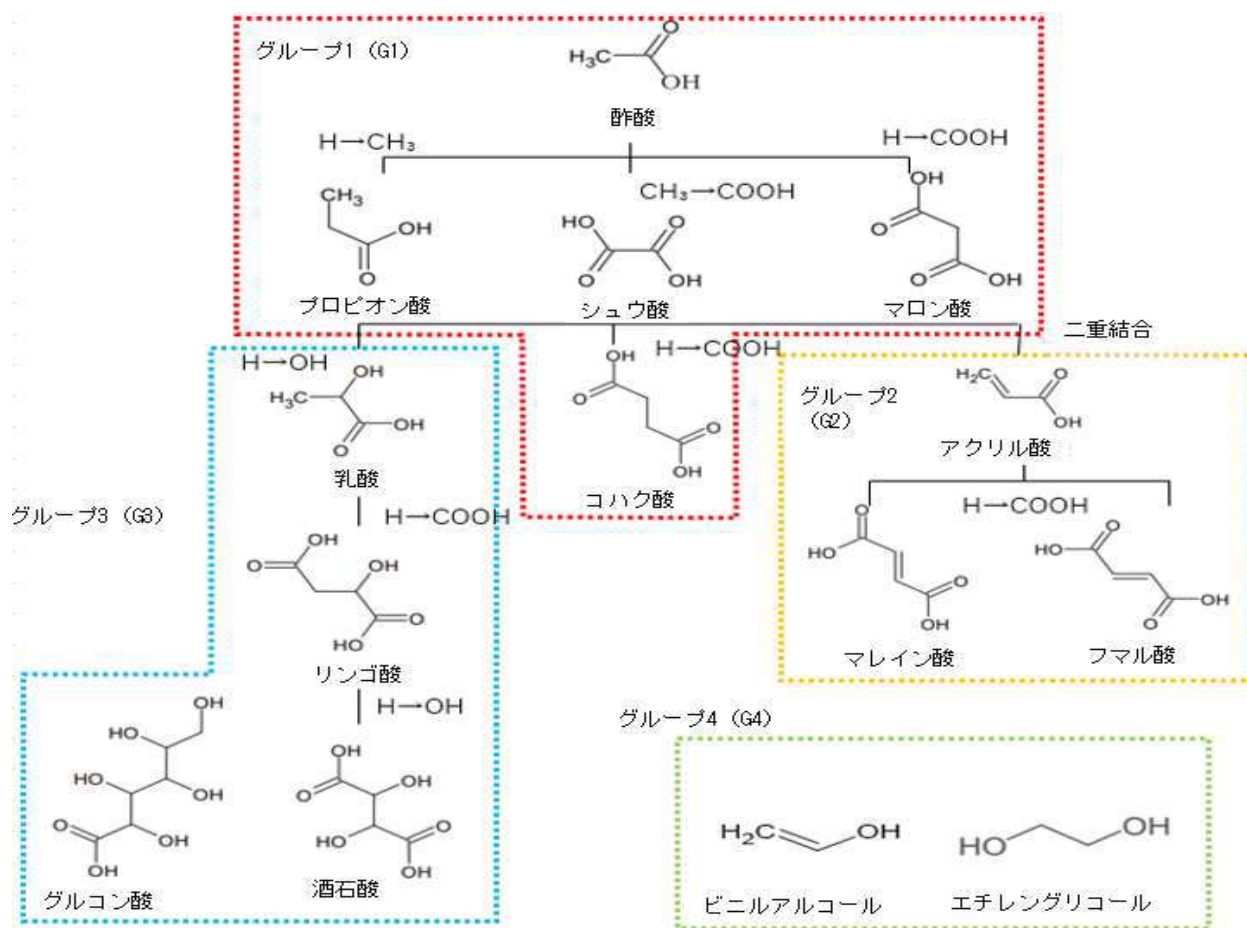


図-1 グループ分け

2.2 使用材料

セメントは、普通ポルトランドセメント（太平洋セメント社製）、水は工業用純水を使用した。モルタル用の細骨材は、表乾状態の大井川水系陸砂（表乾密度 2.59g/cm³、粗粒率 2.71、吸水率 1.94%）を使用した。

2.3 水和試料の作製

20℃恒温室で水セメント比 0.4 にてセメントペーストを作製し、小分けし、所定の材齢(1H, 2H, 4H, 7H, 14H, 19H, 1D, 2D, 4D, 7D, 28D, 91D) 毎に、多量のアセトンを用いて水和を停止し、ろ過後アセトン洗浄し、40℃恒温槽にて、恒量になるまで乾燥した。1000℃の電気炉にて強熱減量を測定し、加熱後の質量を分母として結合水量を求めた。有機化合物はセメントに対して 100%純度で 0.25%になるように添加した。

2.4 モルタルの圧縮強度試験及び凝結試験

水：セメント：細骨材比を 0.5：1：2 とし、練り混ぜ及び強度試験は、JIS R 5201 セメントの物理試験方法に従い行った。また、凝結試験は、JIS A 1147 コンクリートの凝結時間試験方法に従い行った。圧縮強度試験の材齢は、4 材齢（1D, 3D, 7D, 28D）で実施した。

3. 実験結果及び考察

3.1 有機化合物がセメントの水和反応に及ぼす影響

グループ毎の有機化合物を添加したセメントペーストの結合水量の変化を図-2に、G3については、さらに材齢 7 日までの結合水量の変化の拡大図を図-3 に示す。セメント水和物の種類により結合水量は変動するが、結合水量の多寡はセメントの水和反応量の指標となる。2 時間までの結合水量の増加は、エトリンサイトなどのアルミネート水和物が寄与し、それ以降の結合水量には、C-S-H が寄与するといわれている⁶⁾。カルボキシ基のみの G1、炭素鎖に二重結合を含みカルボキシ基を含む G2、ヒドロキシ基を含む及び G1 の混合の G4 では、僅かな変動はあるが、無添加の水の場合とほぼ同等に材齢に伴い、結合水量は増加していることがわかる。有機化合物内にカルボキシ基及びヒドロキシ基をともに含有する G3 で、特にリンゴ酸、酒石酸、グルコン酸において、材齢 4 時間から 4 日の間で結合水量の上昇が鈍化し、水和反応が抑制されている。材齢 7 日では無添加の場合と同じ値に回復している。G3 において乳酸はほぼ、無添加と同様に材齢に伴う結合水量の変化と一致する結果となった。リンゴ酸、酒石酸及びグルコン酸は材齢 4 時間から材齢 4 日の間にセメントの水和反応が抑制していることが分かる。材齢 7 日までの G3 の結合水量の結果を、図-

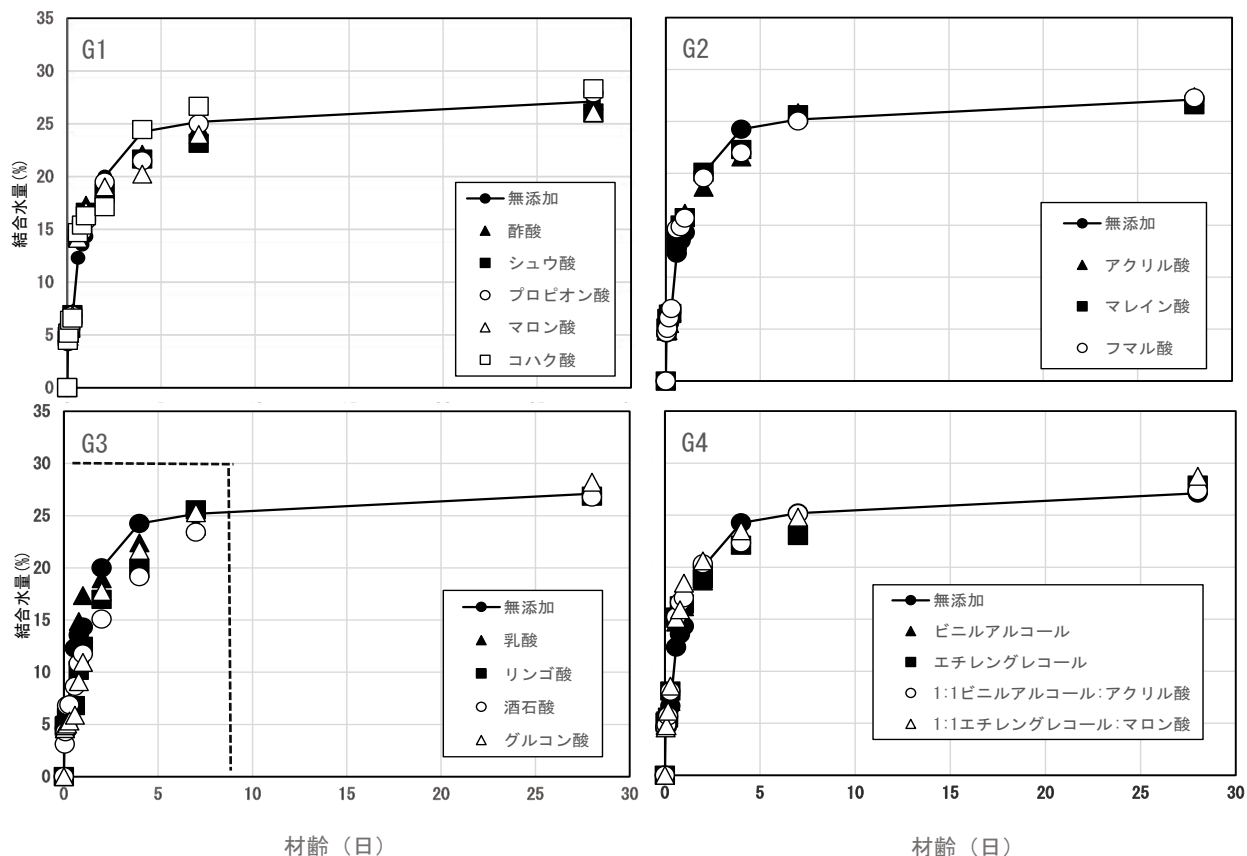


図-2 結合水量

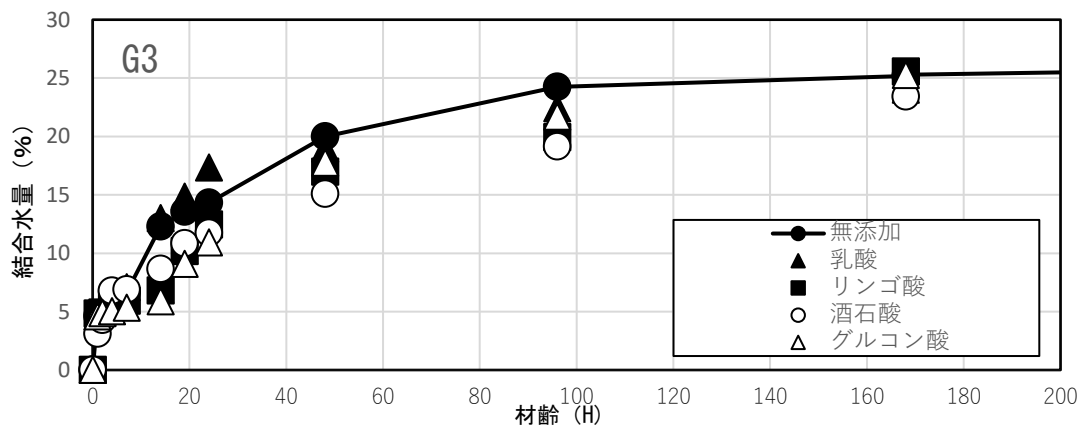


図-3 G3の結合水量（材齢7日まで）

3に示す。

3.2 有機化合物が圧縮強度及び凝結時間に及ぼす影響

結合水量と同様に、圧縮強度の影響を有機化合物のグループごとに整理した結果を図-4に示す。G1,G2,G4において、有機化合物を添加し水準に対する各材齢での強度が無添加に比べて増減するものの、材齢に伴い強度は増進する結果となった。これらの有機化合物の圧縮強度への影響は比較的小さいと考えられる。G3について、乳酸はほぼ、無添加の水準と材齢28日まで、同様の強度発現性を示す。一方、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸は、材齢1日の圧縮強度が無添加の場合よりも、低い結

果となった。リンゴ酸の場合は、材齢7日まで圧縮強度が無添加を大きく下回るものの、材齢28日では無添加とほぼ同等の強度を示した。酒石酸及びグルコン酸では強度の増進は、材齢28日においても下回る結果となった。G3の水準で結合水量と圧縮強度の関係を、図-5に示す。結合水量が15%以下では、圧縮強度が10 N/mm²以下であり、結合水量の増加に伴い、G1, G2, G4及び乳酸について圧縮強度は著しく増加しており、乳酸を除いたG3の遅延性を示す有機化合物の同一結合水量における圧縮強度については、多少のばらつきはあるものの、結合水量と圧縮強度の間には高い相関関係がある。

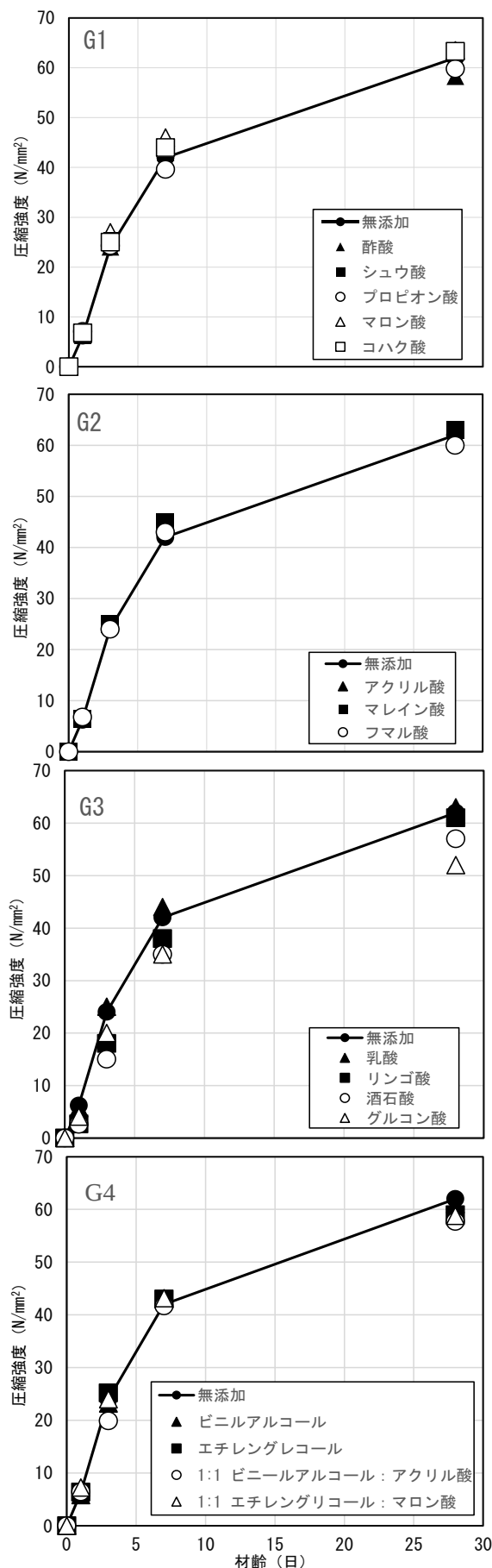


図-4 圧縮強度

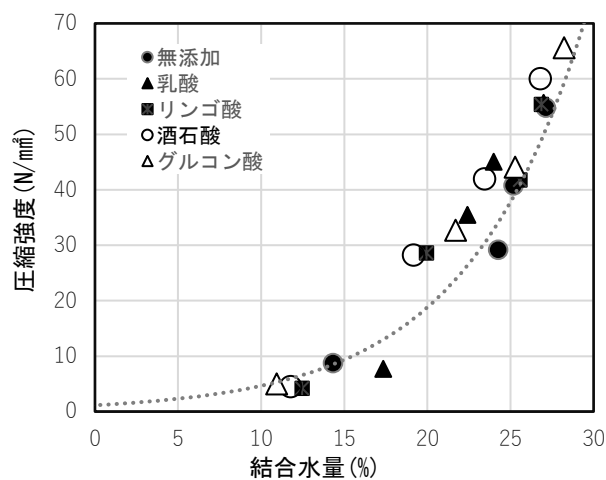


図-5 結合水量と圧縮強度の関係

無添加及び G3 の添加時の凝結試験の結果を図-6 に示す。無添加と比べ、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸の順に、始発に相当する貫入抵抗値 3.5N/mm²、終結に相当する抵抗値 28N/mm²に達する時間が著しく遅延していることがわかる。グルコン酸の場合は、試験後 45 時間においても貫入抵抗値は 3.5N/mm²に達せず、測定不能となった。

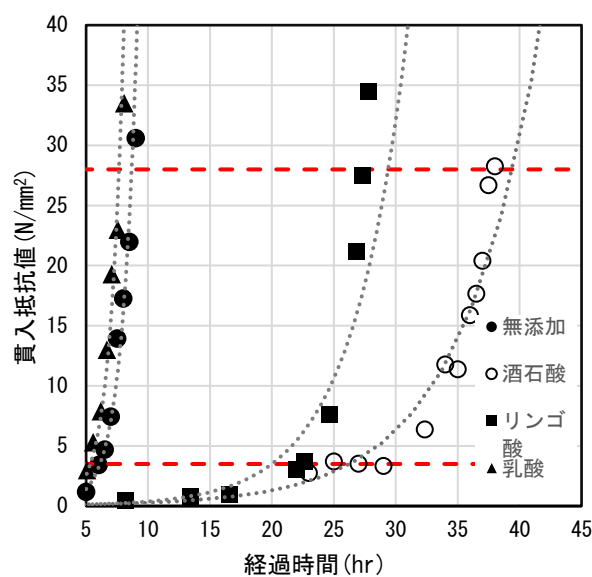


図-6 凝結試験結果

3.3 有機化合物の構造とセメントの水和及び物性との関係

12 種類の有機化合物及び 2 種類の組合せ合計 14 種類の低分子有機化合物を用い圧縮強度試験、凝結試験を行った結果、分子内に、カルボキシ基及びヒドロキシ基をともに含む G3 の有機化合物のうち、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸は、2 時間から 4 日程度の間、セメントの水和反応を抑制することにより、凝結時間、圧縮強度発現

を低下させていることがわかった。また、G3 において乳酸はセメントの水和反応をほとんど抑制しないことも明らかとなった。

既往の研究から、分子構造内に有する官能基によってはセメントの水和反応の遅延性を生じさせることが明らかとなっており、セメントの水和を遅延させる有機化合物として、オキシカルボン酸、ケトカルボン酸類、糖アルコール類、糖類等があげられている^{1),2),3)}。凝結遅延のメカニズムについては、斉藤、Young、らの既往の研究から、①吸着説、②沈澱説、③錯塩形成説、④形成抑制説があり、現象を一つのメカニズムで説明することは難しいとしている^{4),5)}。原田らは、硝酸マグネシウムなどの金属塩をクエン酸などで凝結遅延されたセメントペーストに混合することにより、クエン酸とマグネシウムが化合して沈澱物を生成し、セメントの水和が促進することを見出した⁷⁾。有機化合物の中にはカルシウムなどの金属イオンと錯塩を形成することが知られており、笠井は、錯塩の生成には液相からのセメント水和物の結晶生成を阻止する働きがあり、錯塩の形でセメント粒子の表面に吸着される可能性を示唆している⁸⁾。これらを要約すると、遅延性をもたらす有機化合物の種類により、メカニズムが異なる場合もあり、一つの説では説明できず、複合的な作用の影響が考えられる。

G3 の有機化合物の遅延作用が生ずる時間が 2 時間から 4 日の間であることから、エーライトの水和反応が抑制された可能性が高い。エーライトの水和が活発に開始されるには、練り混ぜ水中の Ca^{2+} イオン濃度が高く保持され、またエーライト自身の水和反応により連続して Ca^{2+} イオンが放出される必要がある。そこで本検討ではカルシウムイオンメーター（株式会社堀場製作所コンパクトカルシウムイオンメーター LAQUATWIN-CA-11）を用いて、練り混ぜ後の Ca^{2+} イオン濃度の測定を行った。混練水中の Ca^{2+} イオン濃度変化を図-7 に示す。無添加及び乳酸を含む他の有機化合物と比べ、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸は、 Ca^{2+} イオンの量が、無添加と比べ低い値を示したことから、これらの有機化合物が、無添加の場合にセメント練混ぜ水に存在する Ca^{2+} イオン濃度を下げていることが分かる。

セメント懸濁液（水：セメント比＝4：1）を用い、有機化合物の溶存濃度を、文献⁹⁾を参考に TOC(全有機炭素計)により測定した。セメントを懸濁しなかった有機化合物中の有機炭素濃度と比較すると、グルコン酸、リンゴ酸、酒石酸は、48%、64%、80%が溶液内に残っており、残りはセメントへの吸着が認められた。無添加及び乳酸を含む他の有機化合物では、セメント懸濁液の有機化合物の溶存濃度は、セメントを混合していない溶液濃度とほとんど変わらず、有機化合物は全量、セメントを

含む練混ぜ水に溶存する結果となった。このことから、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸ではそれぞれ有機炭素量が減少しており、有機化合物の 20-50%がセメントに吸着していることがわかる。以上の試験結果から、G3 の有機化

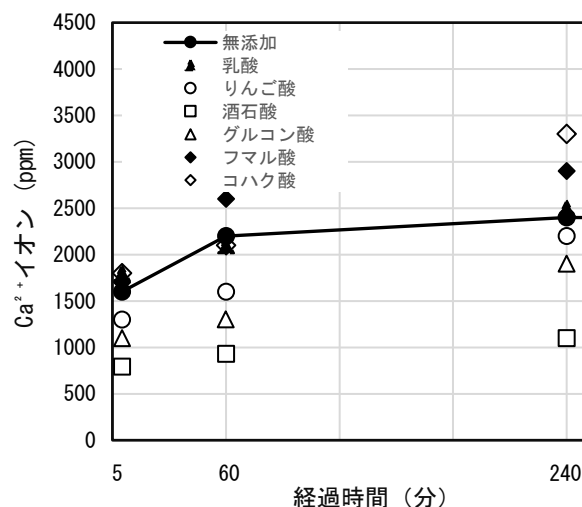


図-7 混練水中の Ca^{2+} イオン濃度変化

合物であるリンゴ酸、酒石酸、グルコン酸は、溶液中の Ca^{2+} イオンを分子構造内に拘束する能力（キレートなどの形成）があること、また、セメント鉱物表面の Ca と結合する力があり、エーライトを表面被覆して、吸着する能力があると考えられる。本実験結果では、有機化合物のセメント混濁液の Ca^{2+} イオン濃度が低いほど、セメントの水和・凝結が遅延され、強度発現性も低い傾向となった。これは、文献⁶⁾と一致する。

乳酸と、乳酸以外の G3 の有機化合物の分子構造的な違いを説明すると、図-8 に示すように、乳酸は、カルボキシ基とヒドロキシ基が同じ炭素に結合しているのに対し、乳酸以外の G3 オキシカルボン酸（ヒドロキシカルボン酸）有機化合物は、別の炭素を介し結合した分子構造である。この分子構造的な違いが、乳酸とそれ以外との液相中の Ca^{2+} イオンを拘束する能力や、エーライトを表面被覆して、吸着する能力の違いに影響を与えているのではないかと考えられる。

「はじめに」において、様々な有機化合物がセメント水和に及ぼす影響が検討されている旨を述べた。ここで本研究との関係を改めて整理する。Ojas, C ら¹⁰⁾は、ヒドロキシカルボン酸の遅延効果を記述した点は一致するものの、ヒドロキシカルボン酸としてグリコール酸、カルボン酸として酢酸を対象とし限定的であり、本研究で対象とした有機化合物 12 種類を網羅していない。また、N. B. Singh ら¹¹⁾は、乳酸が他のヒドロキシカルボン酸と比べ特異な挙動を示す結果が挙げられ、本研究と近い結果と言える。

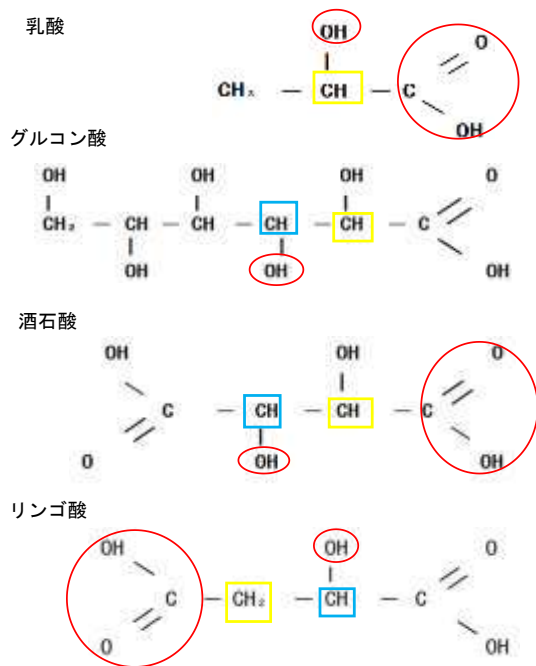


図-8 G3 の化学構造式

4. まとめ

ヒドロキシ基及びカルボキシ基を含む 12 種類及び組合せ 2 種類の合計 14 種類の低分子の有機化合物を用い、セメントの水和反応、モルタル強度発現、凝結時間に及ぼす影響を調べた。得られた結果は次の通りである。

- (1) G1, G2, G4 に属する有機化合物については、無添加とほぼ同様の結果となり、セメントの水和反応への影響は認められなかった。G3 でも乳酸は水和反応への影響はほとんどない。結合水量の結果から、リンゴ酸、酒石酸及びグルコン酸は材齢 4 時間から材齢 4 日の間のセメントの水和反応を抑制している。
- (2) 圧縮強度は、水和反応への影響がほとんどない G1, G2, G4 及び乳酸において無添加とほぼ同様の圧縮強度発現性を示した。リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸は材齢 1 日の圧縮強度は低く、リンゴ酸の場合は、材齢 7 日まで圧縮強度は無添加を大きく下回るものの、材齢 28 日まで無添加および乳酸を用いた場合とほぼ同等の強度まで回復する結果となった。一方、酒石酸及びグルコン酸の場合、強度の増進は、材齢 28 日においても下回る結果となった。凝結性状は、無添加と比べ、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸の順に、始発に相当する貫入抵抗値 3.5N/mm²、終結に相当する抵抗値 28N/mm²に達する時間が著しく遅延する結果となった。結合水量の増加に伴い、G1, G2, G4, 及び乳酸について圧縮強度は著しく増加しており、乳酸を除いた G3 の遅延性を示す有機化合物の同一結合水量における圧縮強度については、多少のばらつきはあるものの、結合水量と圧縮強度

の間には、高い相関関係がある。

- (3) 遅延性を示した G3 のリンゴ酸、酒石酸、グルコン酸は、溶液中の Ca²⁺イオンを構造内に拘束する能力（キレート形成）があること、セメント鉱物表面の Ca と結合する力があり、エーライトを表面被覆して吸着する能力がある。これらの違いは、同じ官能基を持ちながら遅延しない乳酸と、分子構造的な違いによるものと考えられる。

謝辞：竹本油脂(株)の岡田和寿博士には、各方面からご助言をいただきましたこと、深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 伊藤真純, 竹内徹 : No.14 遅延及び超遅延のメカニズム, セメント・コンクリート化学とその応用 (セメント協会) pp. 86-91, 1987. 8
- 2) 竹内徹, 長瀧重義, 大即信明, 田麦典房 : 凝結遅延性に及ぼす有機化合物の化学構造に関する基礎研究, 土木学会論文集, No.564, V-35, pp.75-87, 1997. 5
- 3) 鈴木節三, 西晴哉 : 糖類ならびにその他の有機酸がセメントの水和に及ぼす影響, セメント技術年報 No.13, pp.160-170, 1959.3
- 4) 齊藤忠 : セメントの凝結遅延剤に関する研究事例, コンクリート工学, Vol.51, No.10, pp.841-846, 2013.10
- 5) Young, J. F. : A Review of the Mechanisms of Set Retardation in Portland Cement Pastes Containing Organic Admixtures, Cement and Concrete Research, Vol 2, No.4, pp.415-433, 1972.7
- 6) Hiroshi UCHIKAWA et al. : Influence of CaSO₄ - 2H₂O, CaSO₄ - 1/2H₂O and CaSO₄ on the initial hydration of clinker having different burning degree, Cement and Concrete Research, Vol.14, No.5, pp.645-656, 1984.9
- 7) 原田宏, 白井丈雄, 外川祥子 : 凝結が遅延されたセメントに添加した金属塩の水和開始機構, セメント・コンクリート論文集, No.50, pp.44-49, 1996.12
- 8) 笠井順一 : セメント化学概論 (その 4) コンクリート工学 Vol.22, No.2, pp.50-55, 1984.2
- 9) 藤田英樹 : セメントペースト硬化体の間隙水に残存する有機混和剤の溶存挙動の評価, セメント・コンクリート論文集, No.61, pp.65-71, 2008.06
- 10) Ojas, C. Joseph J. B, and Scott, O : Effect of carboxylic and hydroxycarboxylic acids on cement hydration, experimental and molecular modeling study Journal of Materials Science vol 52, pp.13719-13735, 2017.8
- 11) N.B. Singh, S. Prabha and A.K. Singh : Effect of lactic acid on the hydration of portland cement, Cement and Concrete Research. Vol.16, pp.545-553, 1986.7