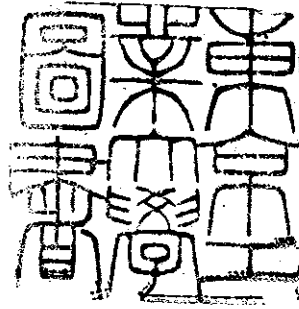


論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ポルトランドセメントとその構成化合物に対する有機質混和剤の作用
Title(English)	
著者(和文)	坂井悦郎
Author(English)	ETSUO SAKAI
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第1064号, 授与年月日:1979年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: , Report number:甲第1064号, Conferred date:1979/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis



ポルトランドセメントとその構成化合物に対する
有機質混和剤の作用

指導教官

近藤連一教授

大門正機助教授

坂井悦郎

(1978)

東京工業 大学	415497
------------	--------

目次

第1章 緒論

1-1	まえがき	1
1-2	既往の研究	
(1)	水和反応の研究	3
(2)	有機化合物の作用に関する研究	5
(3)	研究の方針	7
	文献	9

第2章 セメントの水和反応と流動性について

2-1	まえがき	13
2-2	実験方法と結果	16
2-3	考察	
(1)	Ca_3SiO_5 の水和反応と遅延作用	25
(2)	セメントサスペンションの流動性と減氷作用	27
2-4	まとめ	28
	文献	29

第3章 Ca_3SiO_5 固溶体とホルトランドセメントの水和反応におよぼす芳香族スルホン酸ナトリウムの影響

3-1	まえがき	31
3-2	実験方法	31
3-3	実験結果	33
3-4	考察	37
3-5	まとめ	40
	文献	41

第4章 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ および $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6-\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系の水和反応におよぼす芳香族スルホン酸ナトリウムの影響

4-1	まえがき	42
4-2	実験方法	42
4-3	実験結果	43
4-4	考察	48
4-5	まとめ	50
	文献	51

第5章 Ca_3SiO_5 固溶体とポルトランドセメントの水和反応に
およぼす脂肪族カルボン酸ナトリウムの影響

5-1	まえがき	52
5-2	実験方法	52
5-3	実験結果	53
5-4	考察	57
5-5	まとめ	60
	文献	61
	付録	62

第6章 ポリエチレンオキシド型陰イオン界面活性剤、 α -スルホン化脂肪酸メチルエス
テルナトリウムおよびグルコン酸ナトリウムの水和反応に対する影響

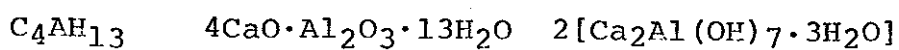
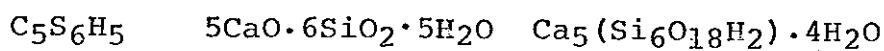
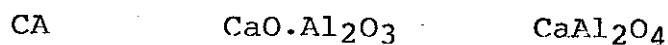
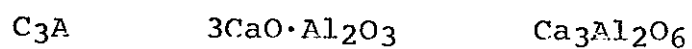
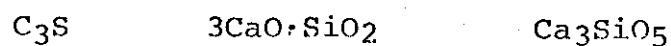
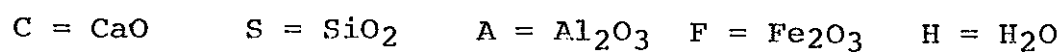
6-1	まえがき	63
6-2	実験方法	63
6-3	実験結果	63
6-4	考察	65
6-5	まとめ	69
	文献	70

第7章 ポルトランドセメントと高分子電解質の相互作用

7-1	まえがき	71
7-2	実験方法	71
7-3	実験結果	72

7-4	考察	74
7-5	まとめ	76
	文献	77
第8章	化学混和剤の選択法に関する一考察	
8-1	まえがき	78
8-2	選択法に関する考察	78
	文献	86
第9章	総括	87
	付記	91

できる限り化学式を使用しているが、やむを得ない場合はセメント化学の慣例に従い、次のような略記号を使用している。



また、本研究に使用した有機化合物の構造式と略記号を次のページに付記した。

Used organic compound.

a. Cation

NH_4Cl	Ammonium Chloride (K ₁)
$(\text{CH}_3)_3\text{NHCl}$	Trimethylamine Hydrochloride (K ₂)
$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$	Tetramethylammonium Chloride (K ₃)
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{NCl}$	Trimethylphenylammonium Chloride (K ₄)
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{NCl}$	Trimethyldodecylammonium Chloride (K ₅)

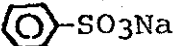
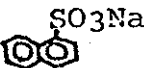
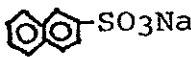
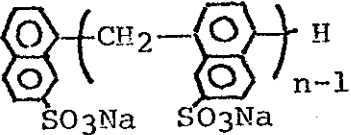
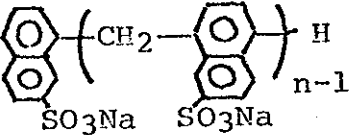
b. Nonion

CH_3OH	Methanol
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Ethanol
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Propanol
$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9-\text{H}$	Polyoxyethyleneoctylphenol Ether (POEO)
$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7-\text{H}$	Polyoxyethylenenonylphenol Ether (POEN)
$-(\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}})_n-$	Polyvinylalcohol (PVA)

	N-1	N-2	N-3	N-4	N-5	N-6
D _p (n)	2390	2450	1750	1740	610	620
D _s (%)	93.7	87.6	93.0	87.3	92.3	87.5

c. Anion

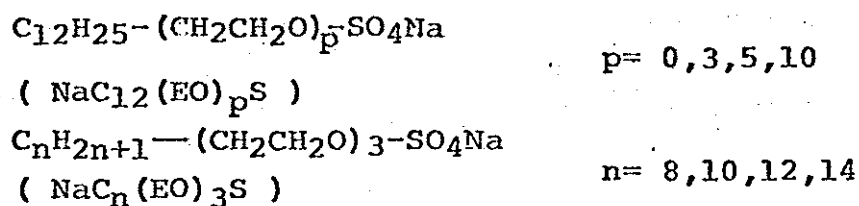
1. Sodium Aromaticsulfonates

	Sodium Benzenesulfonate (BS)
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$	Sodium p-Toluenesulfonate (p-TS)
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$	Sodium p-Ethylbenzenesulfonate (p-EBS)
	Sodium α-Naphthalenesulfonate (α-NS)
	Sodium β-Naphthalenesulfonate (β-NS)
$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{SO}_3\text{Na}$	Sodium Butyl Naphthalenesulfonate (BNS) (α, β mixture , Pelex-NB)
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$	Sodium p-(1,3,5,7)- Tetramethyloctylbenzenesulfonate (12T)
$n\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$	Sodium Dodecylbenzenesulfonate (12N)
	Sodium salts of formaldehyde low condensate -naphthalenesulfonate (n = 5 LCNS , Demol-N)
	Sodium salts of formaldehyde high condensate -naphthalenesulfonate (n = 10 ECMS, Mighty-150)

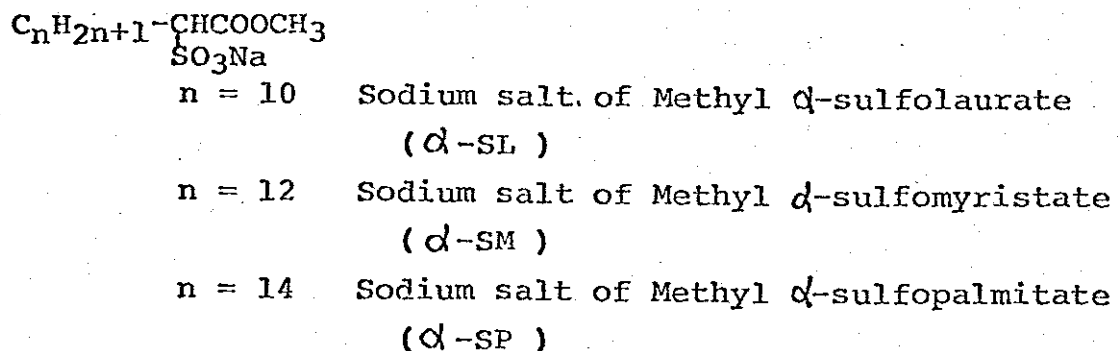
2. Sodium Aliphatic Carboxylic acids.

CH_3COONa	Sodium Acetate (R_1COONa)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$	Sodium Propionate (R_2COONa)
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COONa}$	Sodium Butyrate (R_3COONa)
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COONa}$	Sodium Caproate (R_5COONa)
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COONa}$	Sodium Enanthate (R_6COONa)
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COONa}$	Sodium Caprate (R_9COONa)

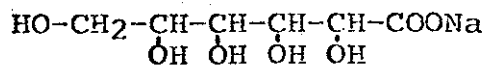
3. Polyoxyethylene Alkylether Sodium sulfates.



4. Sodium salt of Methyl- α -sulfocarboxylates.



5. Sodium Gluconate (SG)



第1章 緒論

1-1 まえがき

コンクリートはセメント、骨材および水の3成分より構成され建築、土木用として大量に使用されている。しかし、この3成分だけでは広範なモルタルやコンクリートの用途をすべて満足させることは不可能であり、3成分以外のものを加えることによりコンクリートの性状を変え、工事や製品の適性を高めている。これらを総称して混和材料といい、必ずしも明確ではないが土木学会コンクリート標準示方書においては便宜的に使用量の多さにより下表のように混和材と混和剤に分類されている。使用量が少な

くコンクリートの配合設計では無視できる混和剤としては、空気連行剤(AE剤)、減水剤、促進剤、遅延剤、防水剤、防錆剤などがあげられる。

特にAE剤、減水剤、遅延剤などとして各種の有機化合物が広範に使用されている。AE剤としては、起泡力のある陰イオン、非イオン性界面活性剤が用いられており、樹脂酸塩などがAE剤としてすぐれているとされている。これは、コンクリート中に微細な独立気泡を一様に分布させる混和剤であり、AE剤の添加によりコンクリートのワーカビリティは向上し耐凍

結融解性が著しく増大する。一方減水剤としては、リグニンスルホン酸塩、オキシカルボン酸塩、芳香族スルホン酸塩の縮合物などが使用されている。これらの添加によりコンクリートの流動性は増大しあるワーカビリティのコンクリートを得るために必要な単位水量を大幅に減じ、高強度を得ることが可能となり、ある強度を得るための単位セメント量も減じられるので省資源・省エネ

混和材 (5%程度以上)		
{ ポゾラン 岩石粉末 膨張材	... 天然ポゾラン フライアッシュ ... 鉄粉 カルシウムシリケート	
	混和剤 (1%程度以下)	
	{ AE剤 減水剤 遅延剤 促進剤 発泡剤 防錆剤	... 樹脂酸塩 界面活性剤 ... リグニンスルホン酸塩 高縮合環状スルホン酸塩 ... 各種有機物 ... CaCl ₂ etc. ... Al, Mg, Zn粉末 ... NaNO ₂ etc. etc.

ルギーという面からも重要である。特に最近、開発された合成の高性能減水剤の添加により800~1000 kg/cm²の高強度が容易に得られている。また、ワーカビリティの向上により、フレッシュコンクリートのポンプアップなどにも役立っている。また、遅延剤としては各種の有機物やケイフッ化物のような無機物が用いられている。遅延剤の使用によりコンクリートの硬化を遅らせ暑中コンクリートの施工やフレッシュコンクリートの長時間の運搬やマスコンクリートにも役立っており、また連続打設を必要とするコンクリートのコールドジョイントを防ぐことを可能にしている。最近、我が国においてはエネルギーについて多くの解決すべき問題があり、そのエネルギー問題の解決と関連して高深度油井セメント、地熱発電用セメントなどとして特殊条件下でセメントが利用され始めている。その場合に、コンクリートがある深さに到達するまでは硬化しないように遅延剤が利用され、適当な遅延剤の選択が重要となっている。

以上に述べたような有機質混和剤の使用においては添加量を誤るとまったく硬化しなくなることや、地熱発電用セメント、高深度油井セメントでは硬化時間のコントロールが問題になるなど使用方法は難しい。また、減水剤などの遅延添加やいくつかの混和剤の組み合わせというような使用方法の改良、新しい使用方法などに関連して、さらには、その規格化という意味からも混和剤の作用機構の基礎的研究は重要となってきている。

基礎的研究として混和剤とセメントやその構成化合物との相互作用は水和反応におよぼす影響などの面から多くのすぐれた研究がなされている。しかし、混和剤を系統的に検討したものは数少ない。このように系統的研究があまりなされていないことと水和反応機構の未解明な点の多いことにより問題は複雑となっている。さらに混和剤の作用は土木、建築と化学の、また、化学においても有機と無機の境界領域の問題であることも複雑性を増す一因と考えられる。従って、セメント化学や界面化学の観点からセメントの水和反応や水和物におよぼす有機化合物の影響について系統的に検討を加えることは、その作用機構の解明やさらには最適な利用方法の確立という意味からも重要である。また、水和反応についても重要な知見を与えらると思われ、廃棄物処理へのセメントの

利用や高深度油井セメント、地熱発電用セメントなどの特殊条件下での添加剤の選択についても重要な情報を与え、さらには、無機-有機系複合材料の界面反応の解明への手がかりを与えると思われる。

本研究はポルトランドセメントとその構成化合物の水和反応や流動性におよぼす有機質混和剤の作用機構を解明することを目的としている。また、有機質混和剤の選択法、分子設計や有効な利用法への指針を与えるものと思われる。

1-2 既往の研究

1-2-1 水和反応に関する研究

ポルトランドセメントの主要構成化合物であるトライカルシウムシリケートの水和反応の考え方は液相反応説とトポ化学反応説に大別される。それぞれは水和過程を溶解-析出過程と考える結晶説と末水和物のあった場所に水和物が生成すると考えるコロイド説に端を発するものである。その後多くの研究者により議論がなされてきたが、着目点が固相であったり液相であったり、また、測定方法の相違などにより問題はさらに複雑となり、今日まだその決着はついていない。従来の研究はKondoとUeda²⁾やKondoとDaimon³⁾により総括されている。

KondoとDaimon⁴⁾は C_3S の水和反応を次のように考えている。まず、 C_3S 表面に C_3SH_n を生成しそれにより水和は強く遅延されるが表面層中に液相への Ca^{2+} イオンと OH^- イオンの放出を伴う C/S 比の低い水和物の核ができる。その成長と $Ca(OH)_2$ の液相からの析出により反応は激しさを増す。内部水和物層が厚くなると拡散が反応律速段階となり反応末期に、 $Ca(OH)_2$ で包まれると水和反応は更に遅くなる。この研究はコンダクションカロリメーターを主に検討を加えている。 C_3S の水和は一定のstoichiometryをもつ水和物を生成するわけではないし、反応熱のみならず物理的なエンタルピー変化も含んでおり、表面エネルギーや水などの吸着熱も無視できない⁵⁾。従って必ずしも発熱量と反応量は比例関係にはないが種々の条件を変えて水和反応がどのように変化するかを調べて水和反応機構について考察するには非常に有益であり、多くの研究

者により利用されている。⁶⁾

さらに、Daimonらは⁷⁾ C_3S の水和相が外部 $C-S-H$ 、内部 $C-S-H$ 、 $Ca(OH)_2$ であることを確め、外部 $C-S-H$ と $Ca(OH)_2$ は液相反応で内部 $C-S-H$ はトポ化学反応で進行すると述べている。しかし、Barnesらは未反応粒子の周囲⁸⁾に空隙のできるHadley粒子を多く観察している。これに対し、Gotoらは硝酸アルコールでエッチングすることにより明確にSEMで外部生成物と内部生成物を観察している。

一方、FujiとKondohは¹⁰⁾ C_3S 水和初期の誘導期は溶液中の Ca^{2+} イオンが最大過飽和に達するまで続き、 $Ca(OH)_2$ を析出し始めることにより C_3S の溶出速度が速くなり加速期に入るとしている。Youngらも C_3S の誘導期は、 $Ca(OH)_2$ の核形成が支配し、¹¹⁾加速期は成長が支配していると述べている。また、Tadrosらは Ca^{2+} イオンがSi-richな表面に特異吸着し、それ以後の溶出を抑え誘導期に入り Ca^{2+} イオンの過飽和の1.5~2倍に達すると $Ca(OH)_2$ 、 $C-S-H$ の急激な生成が始まり C_3S の溶出は促進するとしている。¹²⁾さらに、Maycockらは誘導期は格子欠陥が影響するとしており、Fierensらもサーモルミネッセンスにより格子欠陥に着目している。¹³⁾なお、Sierraらは保護膜の形成は誘導期と関係ないとしているが、植田らは表面電子回折法により¹⁴⁾200~300Åの厚さの初期水合物層が生成すると考えている。¹⁵⁾このように、特に早い時期の水和反応についてはまだ未解明な点が多く残されている。

アルミネート相の反応は液相反応であるとされシリケート相より反応は激しい。また、水和物は着しく温度の影響を受ける。 C_3A は水和により板状の C_2AH_8 や C_4AH_n を生成し、 C_3AH_6 へ転化することが知られている。 C_3A の表面の周囲に生成した板状の水和物が保護膜として働きそれを通しての水の拡散が律速となるとSteinやFeldmannとRamachandranは述べている。¹⁶⁾この板状水和物が C_3AH_6 に転化すると反応は再び加速される。¹⁷⁾

セッコウ存在下では初期にエトリングイト($C_3A \cdot 3\bar{C}\bar{S} \cdot H_{32}$)が生成し、後期ではモノサルフェート($C_3A \cdot \bar{C}\bar{S} \cdot H_{12}$)が生成する。¹⁸⁾SchwieteらやSteinはモノサルフェートの生成は最初に生成した反応物中に亀裂が生ずる

ため加速されるとしている。近藤らは²¹⁾ C_4AF の水和についても同様の考察を行っている。

1-2-2 添加剤の作用に関する研究

近年の凝和剤の使用量の増大にともない、その研究も盛んになり凝和剤に関する出版物も刊行されており、また総説も数多く報告されている。^{22)~24)}しかし、作用機構などについては不明な点が多い。^{25)~29)}

有機化合物の水和反応におよぼす影響については、今までに多くの研究がなされてきた。Young³⁰⁾は、従来の研究を1)吸着 2)沈析 3)錯形成 4)核形成のコントロールに分類整理し $Ca(OH)_2$ 核への有機質の吸着により C_3S の水和は遅延するとしている。しかし、この分類は次のようにもう少し整理することができる。遅延作用について液相に着目すると 1)錯形成であり、固相に着目した場合は 2)吸着膜や沈殿被膜の形成と考えることができる。これは水和反応に関する考え方の相違によることも大きく影響している。

1)錯形成については、笠井は³¹⁾イオン封鎖として説明しており、露木らは、また、錯塩形成によ Ca^{2+} イオンが封鎖され活動が抑制され、それが錯吸着するため水和が遅れるとしている。³²⁾

2)吸着膜や沈殿被膜の形成については多くの報告がある。

川田と西川は³³⁾リグニンスルホン酸カルシウムとセメント構成化合物の作用を検討し、 C_3S 、 $\beta-C_2S$ には吸着し水和を抑制し、 C_3A では化合物を形成すると報告している。Blank³⁴⁾らはアルコール中と水中からの吸着量の比較から、アルミネート相では水和物に対する吸着が多いとし、RossingtonとRunk³⁵⁾はセメント構成化合物の水和物に対する吸着量を求めている。また、Diamond³⁶⁾も同様に C_3A の水和物に対する吸着量が大きいと報告している。一方、Young³⁷⁾は C_3A の水和において、有機物は C_4AH_{13} と層状化合物を生成し C_3AH_6 への転化を抑えるため水和反応を遅延するとしている。³⁸⁾また、Ramachandranは、DMSOや水より C_3S 、 $Ca(OH)_2$ や水化した C_3S への吸着を検討し、 $Ca(OH)_2$ やC-S-Hに対しても不可逆的に吸着するとしており、この際生成する表面錯

体が初期の水和反応の³⁹⁾遅延と関係していると述べている。

Danielson³⁹⁾や山本⁴⁰⁾は分子構造の面から有機物の⁴¹⁾影響を検討し、セメント粒子への吸着により水合反応は遅延されるとし、Singh⁴¹⁾はグルコン酸ナトリウム⁴²⁾について吸着を考えている。しかし、糖類⁴³⁾について鈴木と西や田中らは沈殿被膜の形成を考えている。また、リグニンスルホン酸カルシウム⁴⁴⁾を遅延添加することにより遅延効果が大きくなり、その際に吸着量が減少するという興味ある報告もある。

同じ吸着であっても水合反応において夜相に着目したものにBerger⁴⁶⁾とMcGregor⁴⁶⁾の報告がありCa(OH)₂の結晶の型と数に影響を与えているとしてい

る。また、有機物の⁴⁰⁾分子構造や官能基⁴⁷⁾に着目したものは前述のDanielson³⁹⁾や山本⁴⁰⁾以外にStein⁴⁷⁾、Rakhimbaev⁴⁸⁾とBash⁴⁸⁾、Cherkinsky⁴⁹⁾とSlipchenko⁴⁹⁾の研究があり、Tamanutsky⁵⁰⁾は界面活性剤の影響について水の構造の変化によるとしている。

有機物の減水作用についてはコンクリートに関して多くの研究がなされているが作用機構⁵¹⁾などの研究は少ない。服部らはβ-ナフトレンスルホン⁵¹⁾酸塩の高縮合物のセメント分散作用や強度の影響について検討を加えており、Aignesberger⁵²⁾とKrieger⁵²⁾はメラミン系樹脂塩⁵³⁾のセメントの流動性と強度への影響を報告している。また、児玉らは多環アロマスルホン⁵³⁾酸塩とナフトレンスルホン⁵³⁾酸塩の高縮合物のセメントの分散性、強度、水合反応におよぼす影響について報告している。

真鍋⁵⁴⁾と川田⁵⁴⁾はリグニンスルホン酸カルシウムは多分子層吸着し分散性を向上させるとしているが、一般に減水作用は有機物がセメント粒子^{55)~57)}に吸着することにより負電荷を与え分散性を良くすることと考えられている⁵⁸⁾。しかし、Rauen⁵⁸⁾は水溶性メラミン樹脂は表面にゼラチン状のカルシウム塩を形成するため、流動性が向上すると考えており、その故、アルミナセメントには減水効果はないとしている。また、Petrie⁵⁹⁾は吸着により負電荷を与えるのではなく、セメント粒子の電荷を中和するため流動性を増すと考えており、さらに詳しい検討が必要である。

1-3 研究の方針

本論文は、セメントと有機質混和剤の相互作用に関する基礎的研究であり、セメントの水和反応と流動性におよぼす有機質混和剤の影響をセメント化学的・界面化学的に考察を行う。以下に各章を順におって説明する。

第2章の「セメントの水和反応と流動性について」では、まだ未解明な点の多い Ca_3SiO_5 の初期水和について述べ、さらにそれと関連させて遅延作用の考え方を述べる。また、レオロジカルな測定に基づき、近年特に高強度コンクリート用としてその重要性を増している減水剤の減水作用についても考え方を述べる。

第3章「 Ca_3SiO_5 固溶体とポルトランドセメントの水和反応におよぼす芳香族スルホン酸ナトリウムの影響」では疎水基鎖長、分子構造の異なる一連の芳香族スルホン酸ナトリウムがポルトランドセメントとその主要構成化合物である Ca_3SiO_5 固溶体の水和反応にどのような影響を与えるか改良したコンダクションカロリメーターにより発熱速度を測定し遅延作用を考察する。また、分散作用についても沈降速度、吸着量を測定し遅延作用と関連させ界面化学的検討を試みる。

第4章は「 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ および $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系の水和反応におよぼす芳香族スルホン酸ナトリウムの影響」と題し、前章と関連させ特徴的な芳香族スルホン酸ナトリウム3種類について特に有機物との相互作用の大きいとされているアルミネート相への影響について検討を加える。本章は、添加剤の有効利用や遅延添加の面から重要である。

第5章は「 Ca_3SiO_5 固溶体とポルトランドセメントの水和反応におよぼす脂肪族カルボン酸ナトリウムの影響」であり、第3章のスルホン酸ナトリウムより親水性の弱いカルボン酸ナトリウムを用い疎水基鎖長を変化させた場合の水和反応への影響について、吸着量や浸透速度法による“ぬれ”と関連させ考察する。

第6章の「ポリエチレノキシ型陰イオン界面活性剤、 α -スルホ β -脂脂肪酸メチルエステルナトリウムおよびグルコン酸ナトリウムの水和反応に対する

影響」では、前章と逆にスルホン酸ナトリウムより親水性の強いポリエチレンオキシ型陰イオン界面活性剤、分子構造の異なる α -スルホン化脂肪酸メチルエステルナトリウム、さらには脂肪族カルボン酸ナトリウムより親水性の高いグルコン酸ナトリウムの影響について検討する。

第7章は「ポルトランドセメントと高分子電解質の相互作用」と題し、 β -ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルムアルデヒド縮合物、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムを用いて水合反応、分散作用におよぼす分子量の影響について考察を加える。

第8章は「化学混和剤の選択法に関する一考察」であり、前章までの結果をもとに疎水基と親水基のバランスや分子構造に着目して化学混和剤の分子設計、特殊条件下での混和剤の選択法に有用と思われる一つの考え方を示す。

第9章は「総括」である。

参考文献

- 1) 村田二郎, 菊川浩治, 長滝重義, "土木材料Ⅱ(コンクリート)", 共立出版 (1977)p.47.
- 2) R.Kondo and S.Ueda , Proc.5th Int'l. Symp. Chem. Cement , Tokyo , Vol. II , 203 - 247 (1968).
- 3) R.Kondo and M.Daimon , Proc.6th Int'l. Cong. Chem. Cement , Moscow (1974) p.p.
- 4) R.Kondo and M.Daimon , J.Amer.Ceram.Soc. , 52 , 503 - 508 (1969).
- 5) S.Brunauer and S.A.Greenberg , Proc.4th Int'l. Symp. Chem. Cement , Washington , Vol I , 135 - 165 (1960).
- 6) 峯岸敬一, 大門正機, セラミックス , 11 , 408 - 415 (1976).
- 7) M.Daimon , S.Ueda and R.Kondo , Cement & Concrete Res. , 1 , 391 - 401 (1971).
- 8) B.D.Barnes , S.Daimond and W.L.Dolch , Cement & Concrete Res. , 8 , 263 - 272 (1978).
- 9) S.Goto , M.Daimon , G.Hosaka and R.Kondo , J.Amer.Ceram.Soc. , 59 , 281 - 284 (1976).
- 10) K.Fujii and W.Kondo , 窯業協会誌 , 83 , 214 - 226 (1975).
- 11) J.F.Young , H.S.Tong and R.L.Berger , J.Amer.Ceram.Soc. , 60 , 193 - 198 (1977).
- 12) M.E.Tadros , J.Skalny and R.S.Kalyoncu , J.Amer.Ceram.Soc. , 59 , 344 - 347 (1976).
- 13) J.N.Maycock , J.Skalny and R.S.Kalyoncu , Cement & Concrete Res. , 4 , 835 - 847 (1974).
- 14) P.Fierens and J.P.Verhaegen , Cement & Concrete Res. , 6 , 287 - 292 (1976).

- 15) R. Sirra , Proc. 6th Int'l. Cong. Chem. Cement, Moscow (1974) s.p.
- 16) 植田俊郎、橋本匡史、近藤連一、セメント技術年報 22, 67 - 72 (1968).
- 17) H.N. Stein , J. appl. Chem. , 13, 228 - 232 (1963).
- 18) R.F. Feldman and V.S. Ramachandran, Mag. Concrete Res., 18,
185 - 196 (1966).
- 19) H.E. Schwiete, U. Ludwig and P. Jager, Zement-Kalk-Gips, 17,
229 - 236 (1964).
- 20) H.N. Stein, J. appl. Chem., 15, 314 - 325 (1965)
- 21) 近藤連一、後藤誠史、福原実、窯業協会51年年会講演要旨集 , p.120.
- 22) 日本材料学会編、"コンクリート用化学混和剤", 朝倉書店 (1972).
- 23) A. Joisel, "Admixtures for cement", Numéro Imprimeur (1973).
- 24) M.R. Rixon, "Chemical admixtures for concrete", John Wiley
& Sons, New York (1978)
- 25) R.C. Mielenz, Proc. 5th Int'l. Symp. Chem. Cement, Tokyo, Vol. IV,
1 - 35 (1968).
- 26) 小林晃夫, 表面, 6 , 622 - 633 (1968).
- 27) 葛見 衛, 油化学 , 18, 212 - 222 (1969).
- 28) F. Vavrin, Proc. 6th Int'l. Cong. Chem. Cement, Moscow (1974) p.p.
- 29) 近藤連一、セラミックス, 10, 631 - 643 (1975).
- 30) J.F. Young, Cement & Concrete Res., 2, 415 - 433 (1972).
- 31) 笠井順一、セメント基礎化学討論会資料 (1972) p.57 - p.66
- 32) 露木尚光、須藤智義、常川継男、笠井順一、日化 , 2063 - 2069 (1974).
- 33) 川田尚哉、西山雅也、セメント技術年報 , 14, 41 - 47 (1960).
- 34) B. Blank, D.R. Rossington and L.A. Weinland, J. Amer. Ceram. Soc.
46, 395 - 399 (1963).
- 35) D.R. Rossington and E.J. Runk, J. Amer. Ceram. Soc., 51, 46 - 50
(1968).
- 36) S. Diamond, J. Amer. Ceram. Soc., 54, 273 - 276 (1971).

- 37) J.F.Young, J.Amer.Ceram.Soc., 53, 65 - 69 (1970).
- 38) V.S.Ramachandran, Cement & Concrete Res., 2, 179 - 194 (1972).
- 39) U.Danielsson, Int'l. Symp. Admixture for Mortar and Concrete, Brussels, 57 - 68 (1967).
- 40) 山本泰彦. セメント技術年報, 27, 148 - 152 (1973).
- 41) N.B.Singh, Cement & Concrete Res., 5, 545 - 550 (1975).
- 42) 鈴木節三. 西晴哉. セメント技術年報, 13, 160 - 170 (1959).
- 43) 田中弘文. 村上恵一. 小杵忠明. 窯業協会誌, 75, 54 - 62 (1967).
- 44) G.M.Bruere, Nature, 199(6), 32 - 33 (1963).
- 45) V.H.Dodson and E.Farkas, A.S.T.M.Proc., 64, 816 - 829 (1964).
- 46) R.L.Berger and J.D.McGregor, Cement & Concrete Res., 2, 43 - 55 (1972).
- 47) H.N.Stein, J.appl.Chem., 11, 482 - 492 (1961).
- 48) Sh.M.Rakhimbaev and S.M.Bash, J.appl.Chem.U.S.S.R., 41, 2469 - 2473 (1968).
- 49) Yu.S.Cherkinsky and G.F.Slipchenko, Proc.6th Int'l.Cong.Chem. Cement, Moscow (1974).
- 50) G.M.Tarnarutsky, Proc.6th Int'l.Cong.Chem.Cement, Moscow (1974).
- 51) 服部健一. 山川肇爾. 辻彰敏. 明石外世樹. セメント技術年報 17, 200 - 204 (1963).
- 52) A.Aignesberger and H.Krieger, Zement-Kalk-Gips, 21, 415 - 419 (1968).
- 53) 児玉知日. 福馬直昭. 御所窪邦男. 材料, 22, 11 - 17 (1973).
- 54) 真鍋敏雄. 川田尚哉. セメント技術年報 13, 206 - 213 (1959).
- 55) 小川鑑. コンクリートジャーナル, 11(12), 12 - 21 (1973).
- 56) 山本泰彦. 国分正胤. 日科技連第7回複合材料シンポジウムテキスト (1974)p.109 - p.114

57) 服部健一, コンクリート工学, 14(3), 12 - 19 (1976).

58) A. Rauen, Cement & Concrete Res., 6, 57 - 62 (1976).

59) E. M. Petrie, Ind. Eng. Chem., 15, 242 - 249 (1976).

第2章 セメントの水和反応と流動性

2-1 まえがき

遅延作用と関連して重要と考えられる Ca_3SiO_5 の初期水和に関しては、まだ多くの不明な点が残されている。 Ca_3SiO_5 のごく初期の水和反応について、従来の研究と比較検討することは、水和反応機構の解明のみならず有機物の遅延作用を解明するためにも重要なことである。 Ca_3SiO_5 の初期の水和反応と有機物の遅延作用についての考え方を述べ、さらに、セメントサスペンションのレオロジカルな測定から減水作用に関する基本的な考え方について考察する。

Ca_3SiO_5 の水和反応については多くの研究がなされている。そして、特に反応が一度停止するように観察される誘導期には興味を持たれている。従来の Ca_3SiO_5 の水和反応に対する考え方は、Stein と Stevens¹⁾ や Kondo と Daimon²⁾ らにより提出されているトホ化学反応説と、Young や Fujii と Kondo³⁾ により述べられている液相反応説に分類される。

一般に、発熱速度曲線と反応機構は比較的一致しており、図1に示した

Maycock⁵⁾ らの模式図を用いて、前述の2通りの考え方について詳しく説明する。

a)

トホ化学反応説
Stein と Stevens¹⁾ は誘導期には第1水和物の生成によ

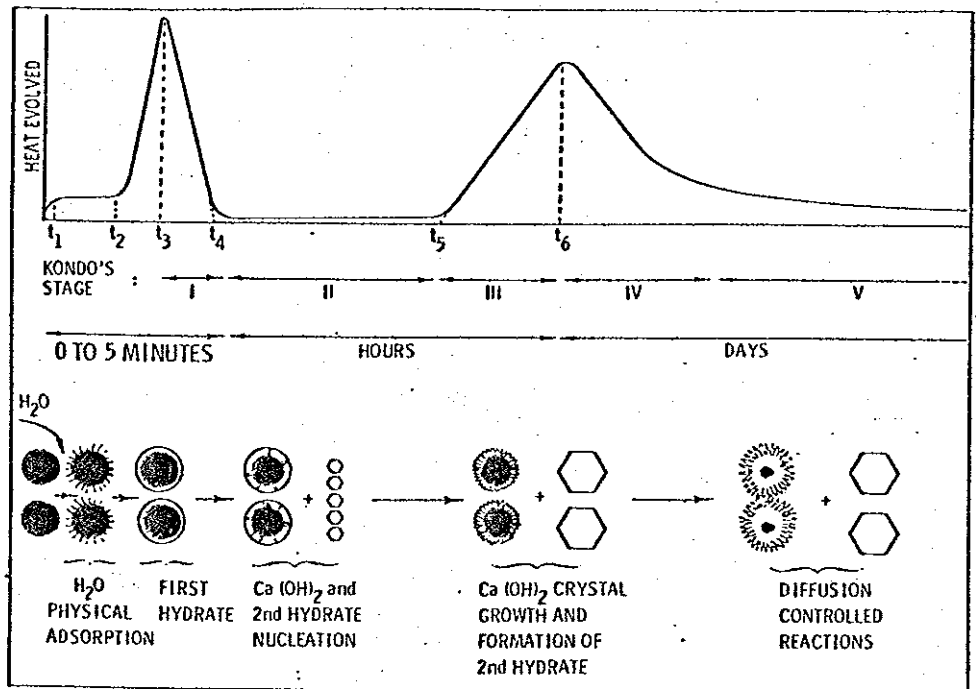


図1 Ca_3SiO_5 の水和反応の模式図 (Maycock⁵⁾, Cement & Concrete Res.)

って水和は抑えられ、C/S比の低い水和を抑えない水和物へ²⁾転化することによって水和反応は活発になるとしている。KondoとDaimonは反応をI~Vの5段階に分類し次のように説明している。Iは液相へのカルシウムイオンの急激な放出を伴うCa₃SiO₅の初期の急激な反応によるC₃S-Hの生成、IIは反応は抑えられるが溶液中のCa²⁺イオンのゆっくりした増加がおこりC/S比の低い水和物の核生成、IIIでは核の成長とCa(OH)₂が析出し細孔が形成されこれは内部にも浸透し始め反応箇所が増え反応が激しくなる。さらにIVは拡散律速へ近づき中間的段階でありVでは完全な拡散律速となると報告している。

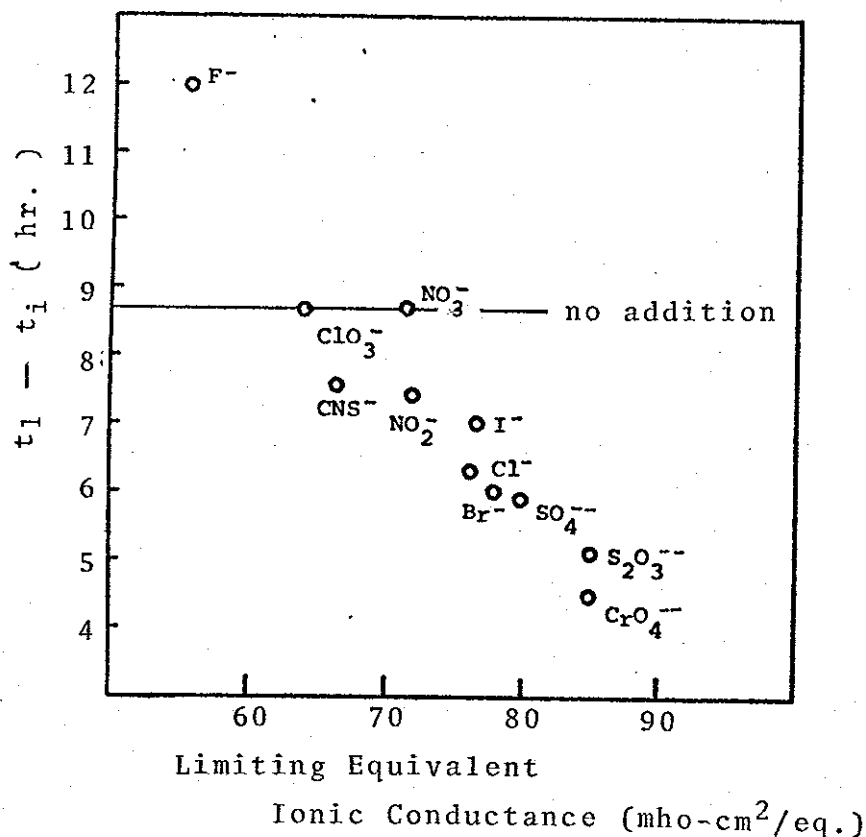
b) 液相反応説

FujiiとKondoは、まず最初⁴⁾に水の物理吸着が起こり、そして、Ca₃SiO₅の溶解によって液相のCa²⁺イオン濃度が過飽和となりCa₃SiO₅表面にCa(OH)₂が直ちに析出し、水和物の核生成³⁾を誘発し反応速度は時間とともに大きくなるとしている。また、Youngらは誘導期はCa(OH)₂の核生成が支配し、発熱速度曲線の第2ピークは続いて起こる成長が支配すると述べている。

両者をまとめてMaycockらは次のように述べている。t₀~t₁は粒子表面への水の物理吸着であり、t₁~t₄は初期のC-S-H水和物を生成する化学反応、t₄~t₅はCa(OH)₂と第2水和物の核形成、t₅~t₆はCa(OH)₂結晶と第2水和物の急激な成長、t₆は拡散律速であるとしている。しかし、両者を単にまとめたものが機構をうまく説明しているとは思われない。

添加剤の研究も両者の機構³⁾を比較する上では重要である。促進作用についてYoungらや近藤と藤井は過飽和が急激に生ずるようになり誘導期を短縮すると考えている。しかし、過飽和になるのはCa(OH)₂の析出が促進された結果であり説明は適当でない。図2にはCa₃SiO₅固溶体に無機電解質を添加した場合の発熱速度曲線の第2ピークの出現時間(t₁…図1ではt₆に相当)とピークの立ち上がる時間(t₂…図1ではt₅に相当)の差を示した。この差の短いものほど反応が急激に生じていることを示している。また、t₁~t₂の短いものほどピークの大きさも大きくなっており水和反応を促進している。図2の横軸は極限当量イオン伝導度であり、イオンの動き易さの目安である。

この場合、動き易いイオンほど水和反応を促進する傾向を示している。硬化体中のイオンの拡散実験において陰イオンはOH⁻イオンとの相互拡散により大きな拡散係数を示した。従って、動き易いイオンほどOH⁻イオンの溶出を促進すると考えられ、図1のⅢの段階を促進させる。これも、



トポ化学反応説の正当性⁸⁾を示す例と思われるが、Stein⁸⁾は最近の研究をまとめ、再検討をし、自分らの正当性を述べている。

遅延作用についても水和反応の考え方により異ってくる。a)の立場に立つと水和物や未水和粒子への吸着⁹⁾となり、b)の立場に立つとCa(OH)₂への吸着^{10), 11)}や錯形成¹²⁾になると思われる。

ごく初期の水和反応については、特にメカノケミカルな効果¹³⁾を考慮する必要があり、水和反応性と格子ひずみ^{14), 15)}や表面活性¹⁶⁾については詳細に検討がなされている。しかし、最も影響の大きいと思われるごく初期の水和反応についてはほとんど検討がなされていない。

さて、フレッシュコンクリートの流動性は施工時の作業性の重要な因子であり、特に近年ではフレッシュコンクリートの流動性をシオロジカルな面より定量的に検討しよう¹⁷⁾と試みられている。しかし、セメントペーストのみにおいてもその取り扱いは難しく現在まだ統一¹⁸⁾的な説明はなされていない。

IshshalomとGreenberg¹⁸⁾によるとフレッシュセメントペーストは時間

の経過とともに“antithixotropic”, “reversible”, “thixotropic”¹⁹⁾の3種類の流動特性を示すとされている。また、Legrand¹⁹⁾は、モルタルの粘度測定において体積濃度の増加とともにBingham²⁰⁾流体からダイラタント流動に変化するとしている。しかし、Lapasin²⁰⁾らは、チクソトロピー性を示すと報告しており、さらに詳しい検討が望まれる。

また、流動性におよぼす高分子電解質の影響についても多くの研究がなされている。

Rauen²¹⁾は水溶性メラミン樹脂がセメント表面でゼラチン状のカルシウム塩を形成するためセメントの流動性を向上させると考えており、Petrie²²⁾はナフタレンスルホン酸塩の縮合物がセメント粒子に吸着して電荷を中和するため流動性が向上するとしている。しかし、Erensberger²³⁾とFrance²³⁾はリグニンスルホン酸カルシウムの吸着によりセメント粒子は陰電荷を帯びるとしており、またβ-ナフタレンスルホン酸塩の縮合物においても服部²⁴⁾やDaimon²⁵⁾とRoy²⁵⁾は同様の報告を行っている。従って、減水作用においてもさらに詳しい検討が必要である。

2-2 実験方法と結果

Ca_3SiO_5 固溶体は表Iに示した²⁶⁾ YamaguchiとTakagiの組成に基づいて、 CaCO_3 , Al_2O_3 , MgO ,

表I 化学組成(%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Total
25.8	1.2	72.0	1.0	100.0

SiO₂を化学量論的に混合しX線回

折でfree-CaOが検出されなくなるまでくり返し焼成し合成した。 Ca_3SiO_5 固溶体はX線回折ではM相に相当しエーライトとも呼ばれている。しかし、本論文においては以下 Ca_3SiO_5 と表記する。

まず粉碎効果を検討するため合成した Ca_3SiO_5 をアルミナの乳ばちで粉碎し、さらに、15, 30, 48時間、メノウのボールミルを用い粉碎した。各々の試料の諸性質について次のように調べた。X線回折の(009)の回折線を用いて $B_{\text{cot}\theta}/B_{\text{cot}\theta}$ を測定した。比表面積はブレン法とKr吸着により求め、KBr

錠剤法により赤外吸収スペクトルを測定した。また、free-CaOはグリセリンアルコール法により求めた。粉碎による諸性質の変化を表2に示した。

表2 粉碎によるCa₃SiO₅の諸性質の変化

Grinding Time (hrs.)	Bcotθ/B°cotθ	Free-CaO (%)	S.S.A. (m ² /g)
0 hr	1	0.019	0.32
15 hrs.	1.025	0.027	0.97
30 hrs.	1.058	0.049	0.99
48 hrs.	1.064	0.055	1.65

$B_{cot\theta}/B^{\circ}cot\theta$ はクリスタリットサイズの大きさが変化しているのが格子不整が増加しているとは一概にいえない。しかし、図3に示す赤外吸収スペクトルにおいて粉碎時間の増加とともに吸収が幅広くなり、高波長側にシフトしており非晶質のものが増加したと考えられる。また、free-CaOの増加から考えても、表面活性は増大していると思われる。図4は比表面積の変化であるが、粉碎時間とともに増加している。Kr吸着法とブレン法の比表面積は一致しておらず、Kr吸着法の方が大きく出ている。また、エテルアルコールを溶媒として光透過法により測定した粒度分布は図5のようになる。粉碎時間の増加により細かい部分が増大している。

一般に水和反応の解析にはコンダクションカロリメーターが用いられている。しかし、迅速な熱測定には時定数の小さいサーミスターにより検出する恒温壁カロリメーターが有効であり、より正確な値が得られる。本章では、ごく初期の水和反応を研究することを目的としているので図6のような、双子型恒温壁カロリメーター (TIC-2D, K.K.東京理工製) を用いて検討した。サンプル左

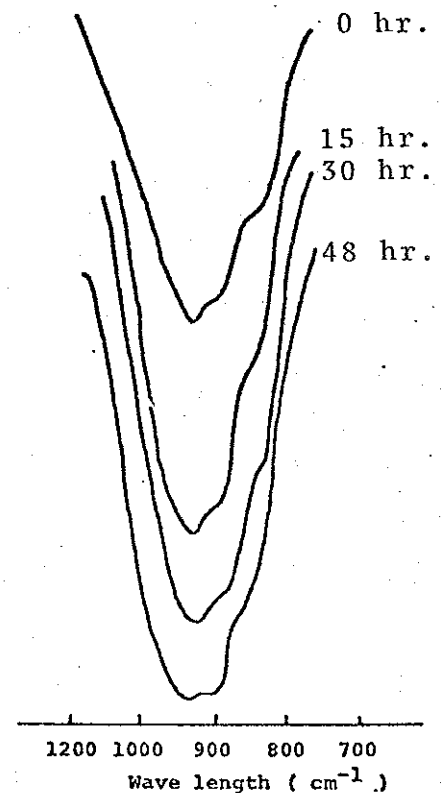


図3 粉碎によるCa₃SiO₅の赤外吸収スペクトルの変化

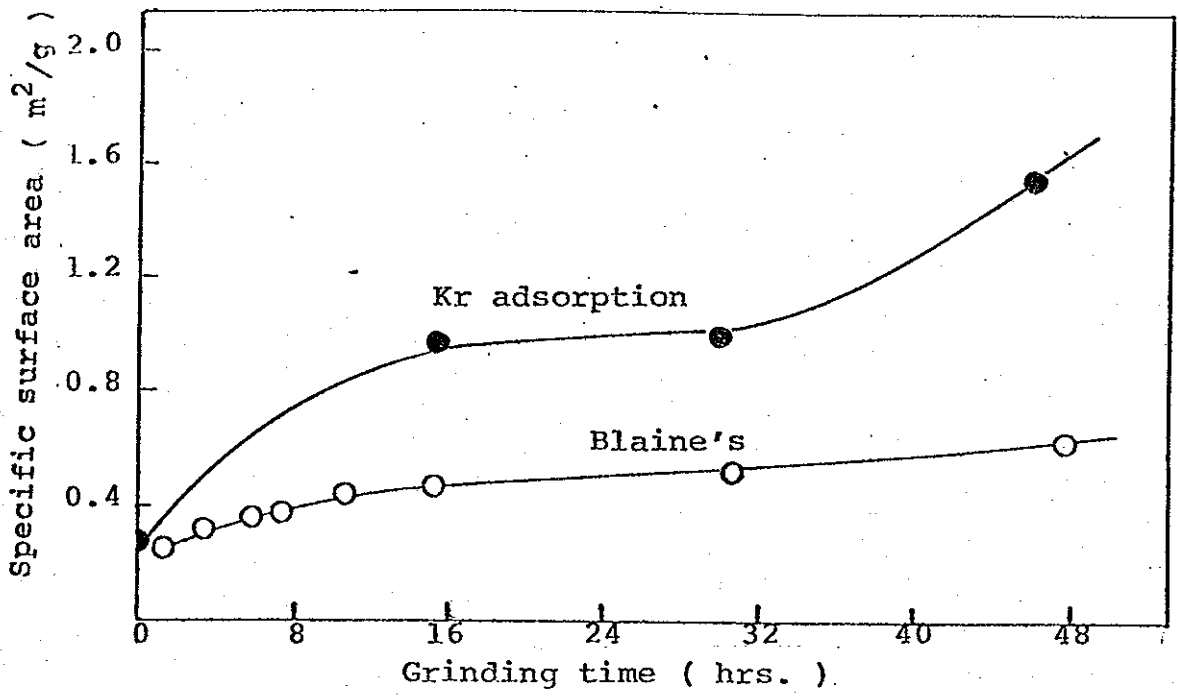
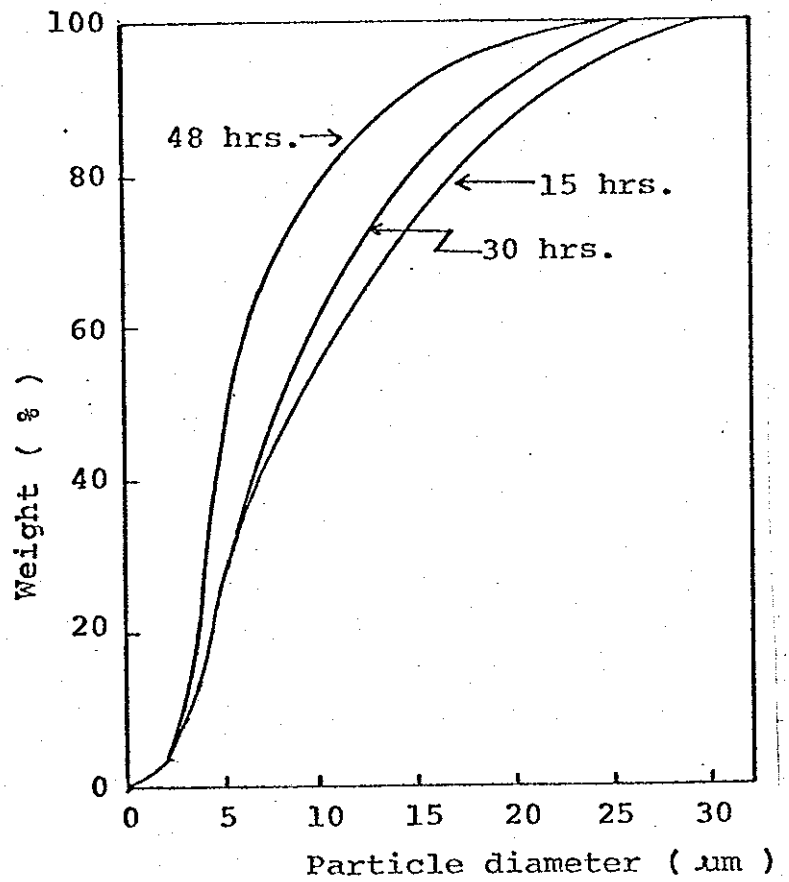


図4 粉碎時間による比表面積の変化

図5 粉碎時間と粒度分布の関係



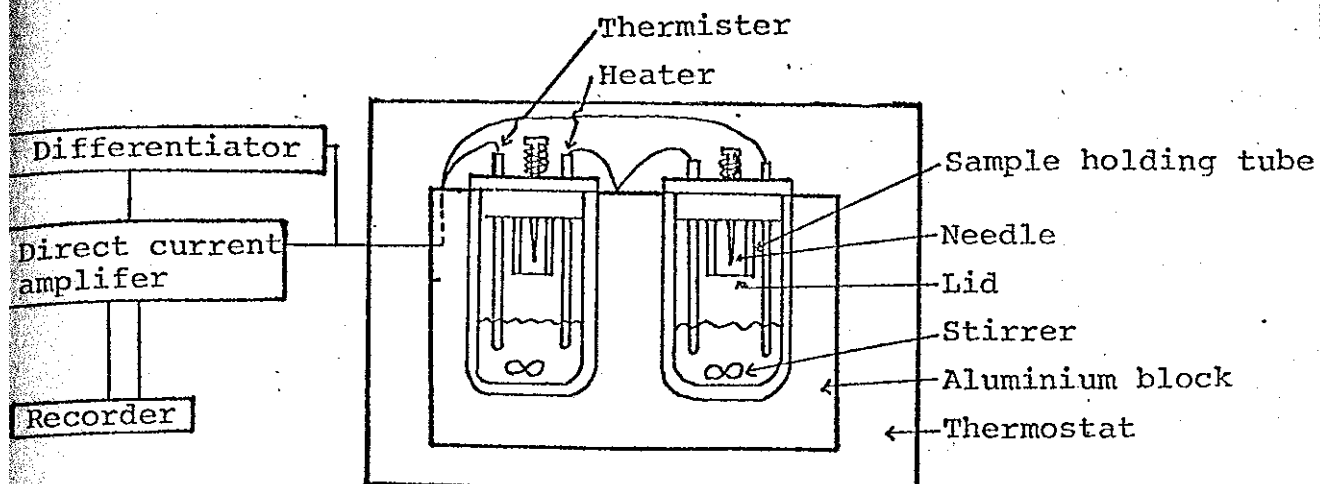


図6 恒温壁カロリメーター

ープに Ca_3SiO_5 を 3g 正確に秤量して入れ、溶液を 30cc シワーびんに入れてセットした。1日放置した後、測定を開始した。得られる発熱曲線は図7のようになり、基準熱量との比較より発熱量を求めることができる。得られた発熱量を表3に示した。なお、実験温度は 20°C とした。粉碎時間とともに発熱量は増大し、2段階に分かれている。この1段目を Q_1 、2段目を Q_2 として以下議論をする。

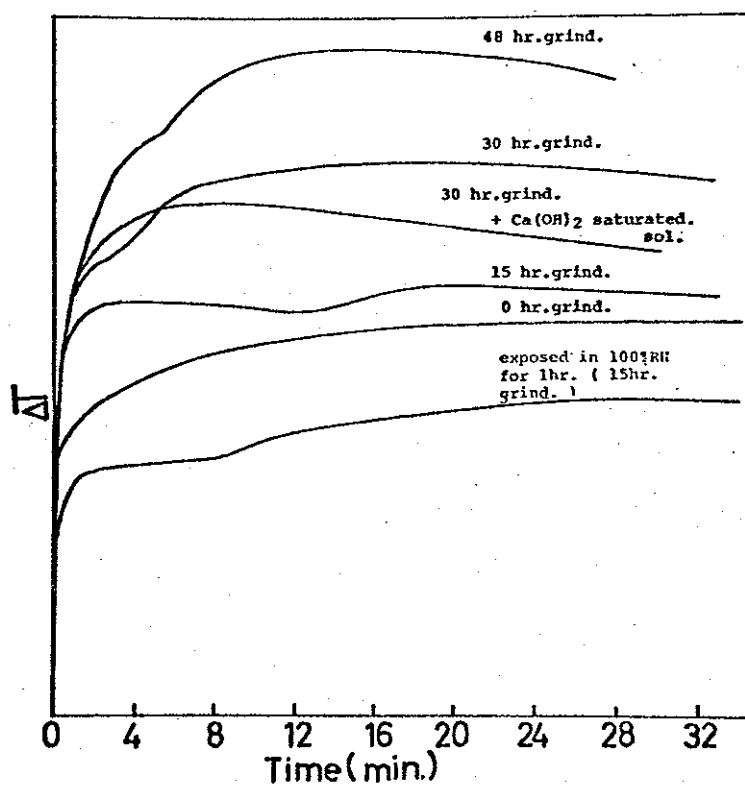


図7 粉碎による発熱量の変化

30時間粉碎の試料を飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中で反応させた場合 Q_1 が増大し、 Q_2 が表われていない。また、15時間粉碎した試料を1時間RH100%中に放置した場合 Q_2 は増加し、 Q_1 が減少している。

さらに、有機物の作用を検討するため、合成した Ca_3SiO_5 をアルミナのボールミルで粉碎し試料とした。以下の各章においては、すべて同じ試料を用い

表3 発熱量と粉碎時間の関係 (cal/g)

Grinding time (hrs.)	Q ₁ (cal/g)	Q ₂ (cal/g)	Total
0 hr	1.83	---	1.83
15 hrs.	1.90	0.14	2.05
30 hrs.	2.12	0.51	2.63
48 hrs.	2.66	0.47	3.11
exposed in 100%RH for 1hr. (15hr. grind.)	1.13	0.44	1.57
30 hrs. grind. + saturated Ca(OH) ₂	2.54	---	2.54

ている。Kr吸着による比表面積は $0.54\text{m}^2/\text{g}$ であり、ブレン法では $0.41\text{m}^2/\text{g}$ であった。赤外吸収スペクトルは15時間粉碎と同じであった。芳香族スルホン酸塩としてはベンゼンスルホン酸ナトリウム(BS)、p-トデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(12N)、 β -ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルムアルデヒド高縮合物(HCNS)を用いた。

BS, 12N, HCNSを添加した場合の発熱曲線をそれぞれ図8, 9, 10に示した。また発熱量は表4に示した。

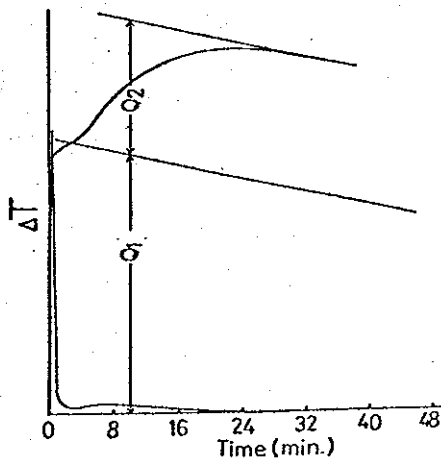


図8 Ca_3SiO_5 の水和反応におよぼすBSの影響

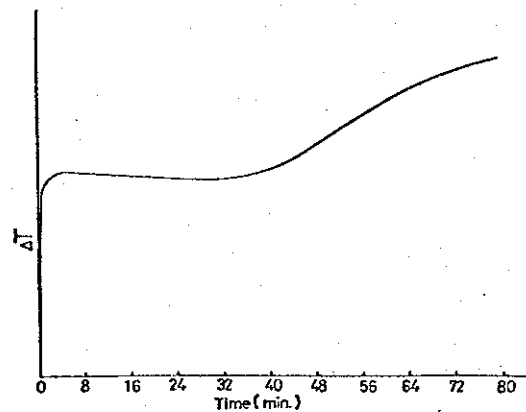


図9 Ca_3SiO_5 の水和反応におよぼすHCNSの影響

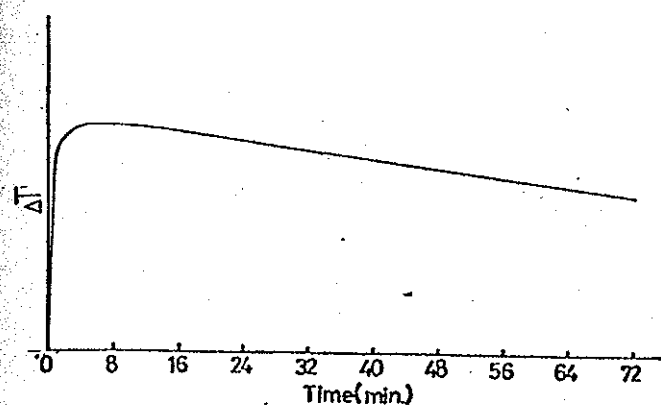


図10 Ca_3SiO_5 の水和反応におよぼす12Nの影響

表4 Ca_3SiO_5 の注水直後の水和反応におよぼす芳香族スルホン酸ナトリウムの影響

Additives	First peak (Q_1 cal/g)	Second peak (Q_2 cal/g)
no add.	0.99	0.50
0.5%BS	0.91	0.61
0.5%12N	0.76	----
0.5%HCNS	0.92	----

Ca_3SiO_5 の主反応に影響を与えないBSは図8のように無添加の場合と同じ型を示した。それに対し Ca_3SiO_5 の主反応を遅らせるHCNS, 完全に抑えてしまう12Nはかなり異った挙動を示した。HCNSでは図9に示すように Q_1 は現われるが Q_2 の出現が遅れ、主反応が続いて起こってしまうために Q_2 は測定できなかった。12Nは図10に示すように Q_1 も低くなり Q_2 は完全に消えてしまっている。

その際の液相組成の変化を次のようにして求めた。図11のような装置を用いて水-固体比10で反応させたものを所定の時間ごとに抽出した。ろ液について Sr^{2+} を干渉イオンを防ぐために加え、 Ca^{2+} イオン濃度を原子吸光(日本ジャーレルアッシュk.k.)により測定した。また、ビーカーに Ca_3SiO_5 を水-固体比が10になるように投入して、その際のpHの変化をpHメーター(東亜電波k.k.)に記録計を接続させ測定した。pHは絶対値は高アルカリ側であるから求められないが傾向は十分に現われている。図12, 13にそれぞれの結果を示した。無添加の場合とBS添加の場合には初期の Ca^{2+} イオンpHの急激な増大が

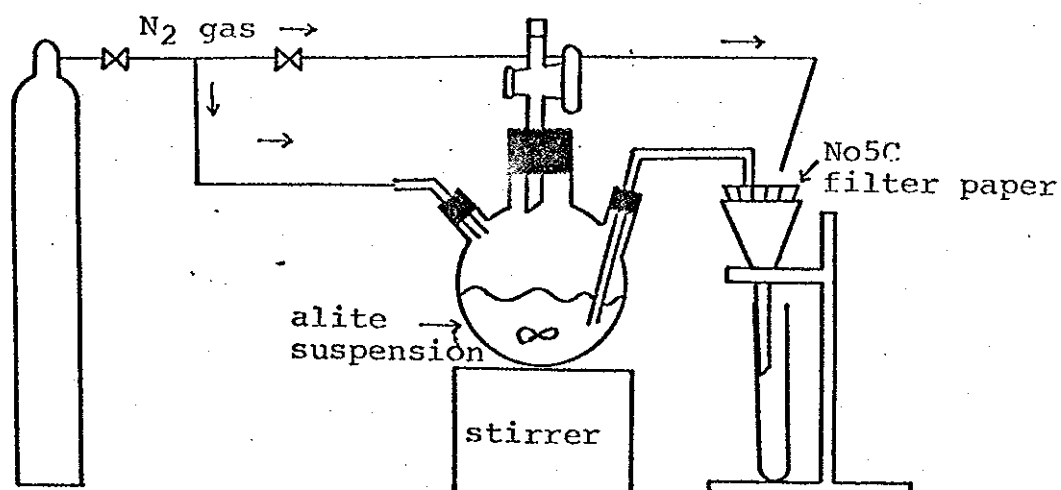


図11 液相分析装置の模式図

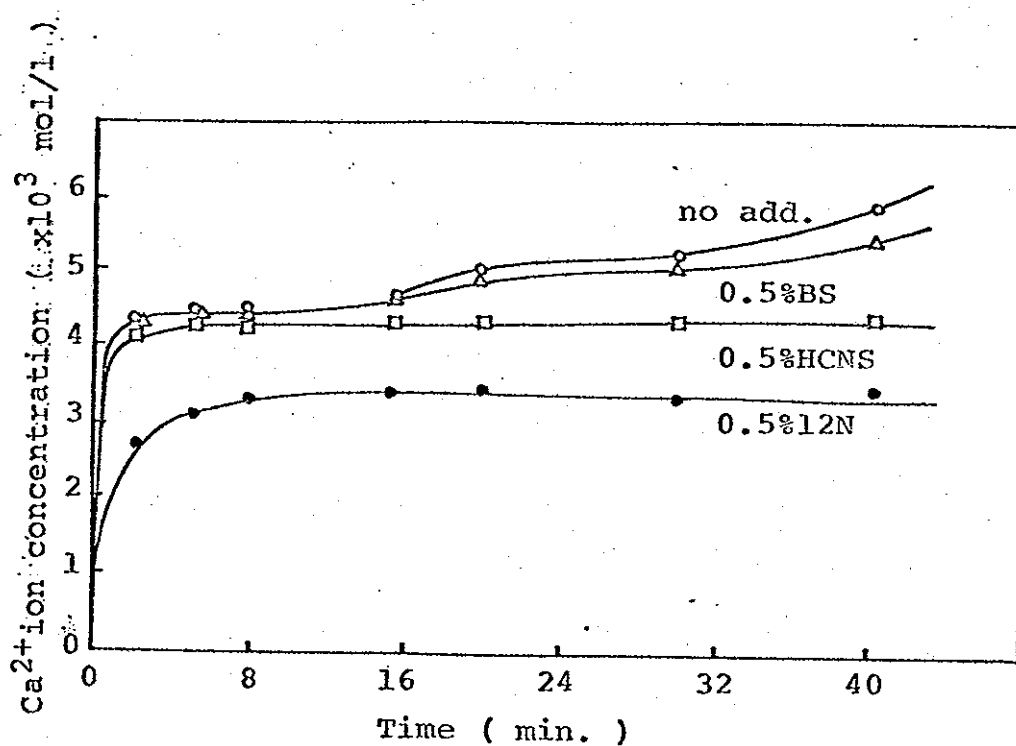


図12 芳香族スルホン酸ナトリウムを添加した場合の Ca_3SiO_5 の水和による Ca^{2+} イオン濃度の変化

起こり、 O_2 の起った中間ぐらいからpH, Ca^{2+} イオン濃度とも徐々に増大する。しかし、HCNS, 12Nとも初期の増大の後にはほぼ一定値を示しており熱測定の結果と一致している。

さて、セメントサスペンションのレオロジカルな測定は次のように行った。

表5に化学組成を示した市販のポルトランドセメントを使用し、図14に示す回転2重円筒型粘度計でセメントサスペンションのせん断応力(τ)ーせん断速度(D)曲線を測定した。粘度計は東機産業社製B8H型2重円筒式回転粘度計に同BL型粘度計のNo.1ローターを組み合わせて使用した。セメントの流動特性は混合方法、温度、水和時間などにより異なるため、これらの条件を統一して次のようにした。所定の水-セメント比で1分間混練した後、ミキサーで3分間攪拌する。そのうち静かに粘度計カップ

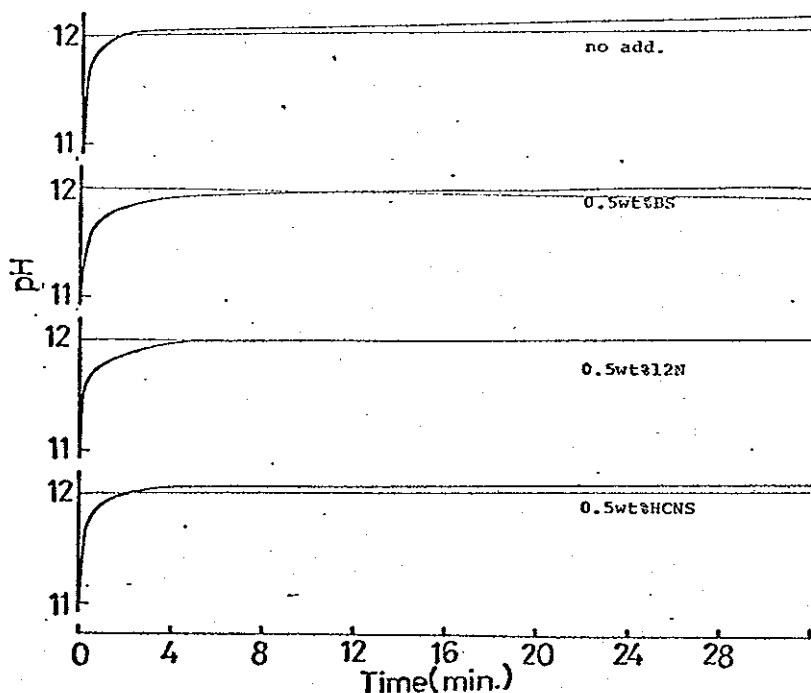


図13 Ca_3SiO_5 の水和によるpHの変化

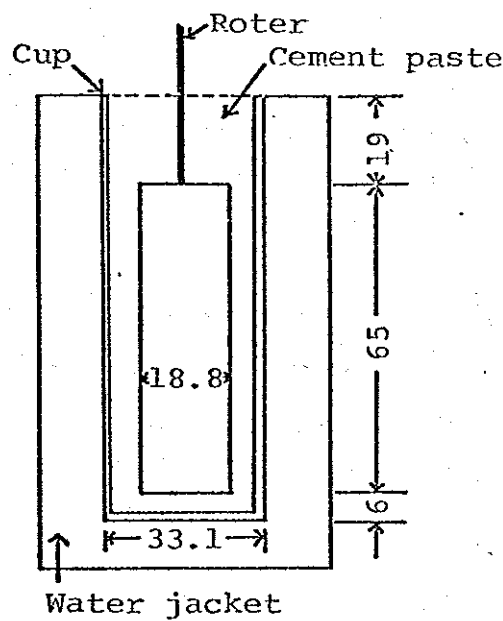


図14 回転2重同筒粘度計

表5 ポルトランドセメントの化学組成 (%)

g. loss Insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	Total	F-CaO
0.4	0.1	22.1	5.3	65.4	1.1	1.9	1.0	100.3	0.4

に注入レロータをセットして5分間静置し、測定を開始した。実験温度は20°Cとした。

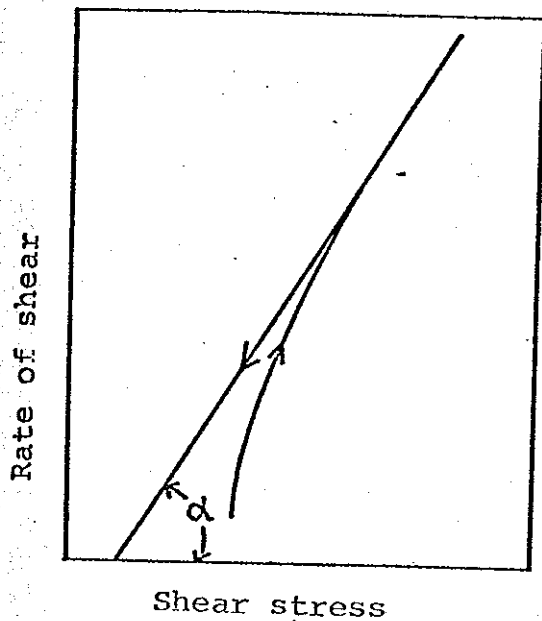


図15 せん断速度-せん断応力曲線

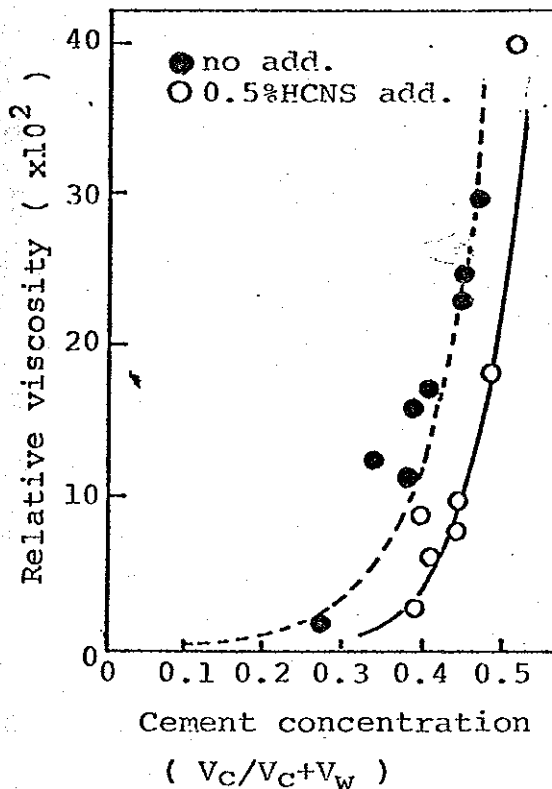


図16 セメントの体積濃度と相対粘度の関係

得られた流動曲線を図15に示す。IshshalomとGreenberg¹⁹⁾の報告による“reversible”に相当し $\eta_a = \tau/D = \tau \tan \alpha$ より見掛けの粘度を求めた。図16には体積濃度と相対粘度の関係を示した。ある体積濃度から急激な粘度の増加が見られる。また、HCNSを0.5%添加した系では同じ相対粘度を示す体積濃度が高くなっている。また、図17には各種の高分子を添加した場合の添加量と見掛けの粘性を示した。高分子の中で非イオン性のポリビニルアルコール(PVA)を添加した場合は添加量の増大とともにセメントサスペンションの見掛けの粘度は増大する。それに対し陰イオン性のリグニンスルホン酸ナトリウム(LS)とHCNSでは添加量の増加によりセメントサスペンションの見掛けの粘度は減少している。

レオロジーの測定は、絶対値を求めらるには、シグマ効果や長滝と米倉²⁰⁾のように試料が均一化していないことを考慮してやる必要がある。しかし、図16、17から明らかのように、流動性におよぼす減水剤の効果などを比較検討

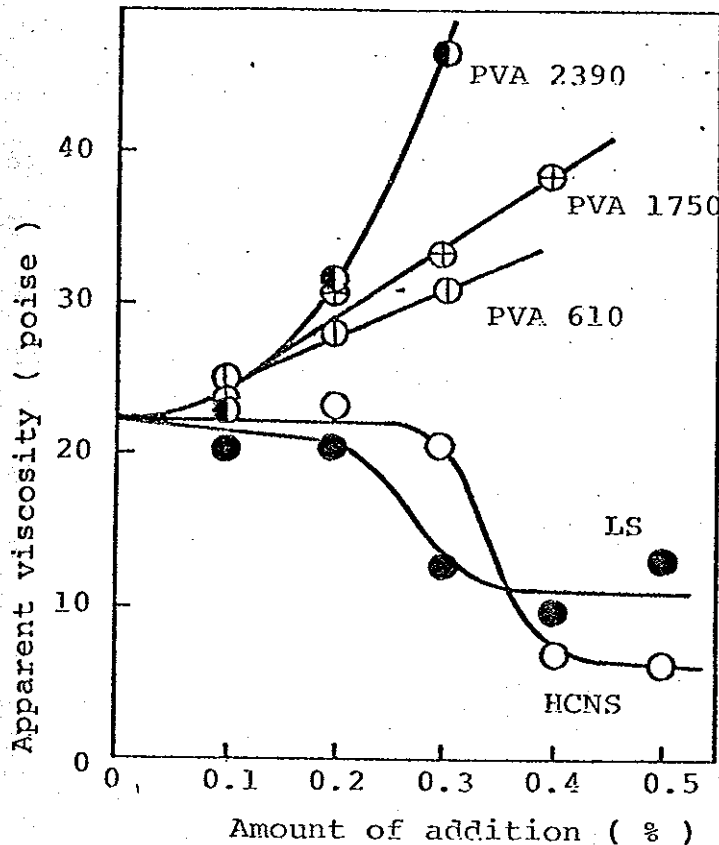


図17 高分子がセメントの見掛け粘度におよぼす影響 (w/c = 0.4)

比バると数倍から十数倍の値を示し、 H_2O などの物理吸着熱と考えるより化学反応熱と考えた方が妥当であろう。また、この Q_1, Q_2 の現象は、トホ化学反応説により次のように説明が可能である。

Q_1 が粉砕時間とともに増大するのは、粉砕による比表面積の増加のみならず赤外吸収スペクトルやfree-CaOの増加に見られるような表面の活性が増大するため反応性が向上した結果と考えられる。 Q_1 を発生する際には Ca^{2+} イオンの激しい増加やpHの急激上昇が観察された。従って、 Q_1 は Ca^{2+} イオンの急激な放熱をともなう第1水和物の生成に相当していると思われる。それ故、RH100%中に一時間放置した試料は赤外吸収スペクトルやX線回折では観察されないけれど第1水和物がある程度生成しているために Q_1 は減少すると考えられる。

Q_2 においては完全に時間は一致していないが、 Ca^{2+} イオン濃度のゆっくりした増加、およびpHのゆっくりした上昇が観察される。この期間には Ca^{2+}

するには充分と思われる。

2-3 考察

(1) $Ca_3Si_2O_8$ の水和反応と遅延作用

注水直後の $Ca_3Si_2O_8$ の水和反応が2段階に生ずることは2-5 μ に分類した $Ca_3Si_2O_8$ においても観察されており、粒度分布の影響ではなく本質的なものである。

Q_1, Q_2 とも SiO_2, TiO_2, SnO_2 、ワイオミングベントナイトの浸漬熱 $0.14 cal/m^2, 0.13 cal/m^2, 0.14 cal/m^2, 0.03 cal/m^2$ に

イオンの放出によるC/S比の低い水和物の核生成が起こっていると考えることができる。Ca(OH)₂飽和溶液中でCa₃SiO₅を反応させると第2水和物の生成が遅れるためにCa₃SiO₅の主反応は遅れると報告されている。Ca(OH)₂飽和溶液中でQ₂が消滅してしまうことより考えても、Q₂を前述のごとく考えるのは妥当である。Ca₃SiO₅の主反応を完全に抑えてしまう12N添加でもQ₂は現われておらずQ₂の出現の遅れや消滅が遅延作用と関係している。つまり、未水和粒子や第1水和物に吸着することにより水との接触や、その後続いて起こるCa²⁺イオンの放出を遅らせたり、抑えたりするのが遅延作用と考えることができる。なお、吸着については第3章で詳しく述べる。

Ca₃SiO₅の水和反応において、Q₁ → Q₂ → 主反応は必ず続いて起こるものであり図18に反応の模式図を示した。

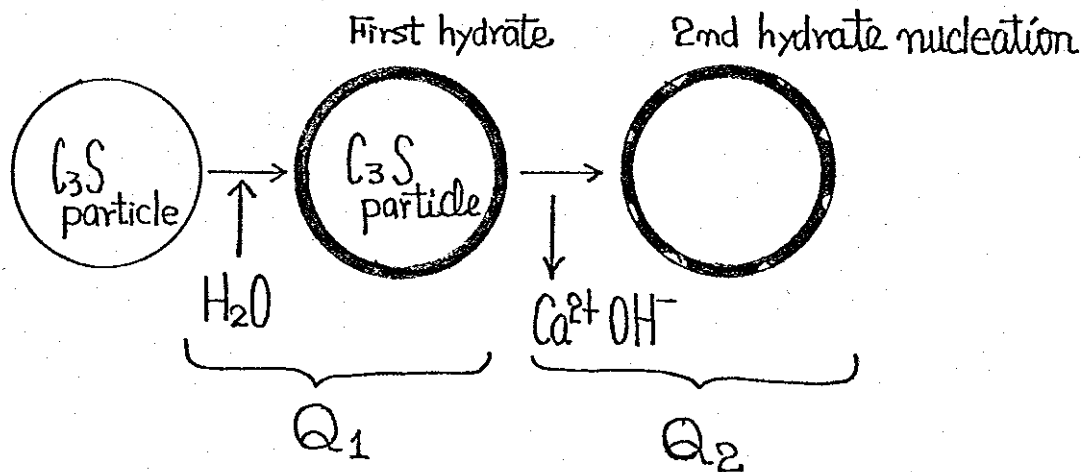


図18 Ca₃SiO₅の注水直後の水和反応の模式図

また、図19には液相反応で水和が進行するとされているCaAl₂O₄の水和反応への影響を示した。明らかな促進作用が観察されている。従って水和機構の異なる化合物への影響に対して同様な考え方を適用するのは妥当ではなく、水和反応にもとづいて遅延作用を考察する必要がある。

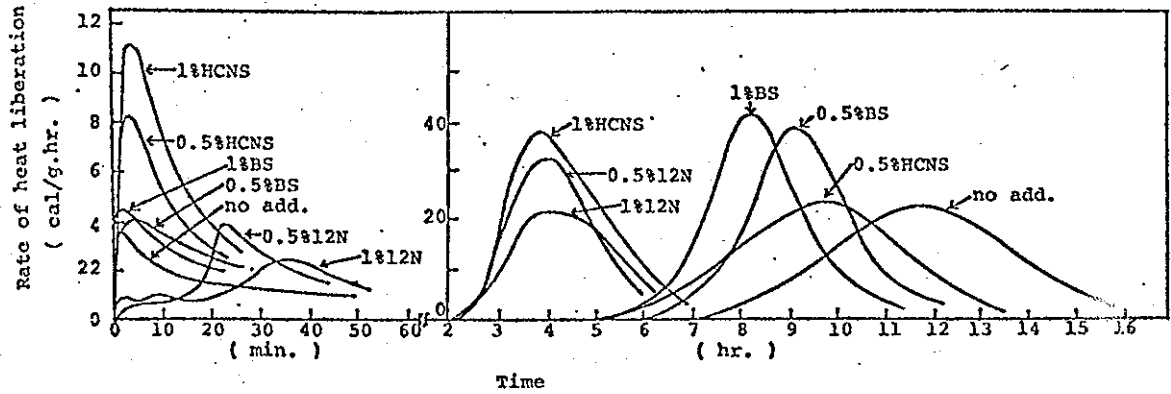


図19 CaAl₂O₄の水和反応におよぼす芳香族スルホン酸ナトリウムの影響

(2) セメントサスペンションの流動性と減水作用

一般に高濃度サスペンションの粘度式は次式が知られている。²⁸⁾

$$\eta_r = 1 + 2.5\phi/\phi_c \quad \dots \text{Mooney式} \quad (1)$$

$$\eta_r = 1 + (K\phi/\phi_c) / (1 - \phi/\phi_c) \quad \dots \text{Robinson式} \quad (2)$$

$$\ln \eta_r = K\phi / (\phi_c - \phi) \quad \dots \text{Asbeck式} \quad (3)$$

しかし、いずれの式も図16の曲線には当てはまらない。なお、 ϕ はサスペンションの濃度、 ϕ_c は実体積濃度、 K は粒形に基づく定数である。これらは、Brinkmanの粘性式をもとにした比較的理論が明確になっている式である。それに対し、次式の村田らの求めた式²⁹⁾はまったくの実験式であり理論的根拠に乏しい。

$$\eta_{rel} = (1 - \frac{Cv}{C})^{16.3Cv - 13.6} \quad \dots (4)$$

しかし、図16の点線が示すように実験結果は良く一致している。なお、 Cv はセメント体積濃度であり、 C は実体積である。また、減水剤として使用されているHCNSを0.5%添加した系では、同じ相対粘度を示す体積濃度が高くなっていることがわかる。

高分子添加による流動性の向上について、セメントの水和反応を遅延させるためとする考え方もあるが図17に示したように若干の遅延効果のあるPVAが流動性を向上させる効果がないこと、また、遅延作用の大きいLSが低いHCNSより流動性を向上させる効果小さいことより妥当でないことがわかる。

一般にサスペンションの分散性を向上させるのに次の2つの効果がある。

a) 電気2重層

b) 吸着膜

そして、サスペンションの粒子径の大小により非水系における実験ではあるがa)、b)の働きについて大藪³⁰⁾がまとめている。

粒子径	電気2重層	吸着膜
大	分散	凝集
小	凝集	分散

従って、セメント粒子は比較的大きいため電気2重層の効果により分散性は向上し、吸着膜の効果は凝集させる働きをする。それ故、陰電荷を与えるLS、HCNSは分散性を向上させ、しかもスルホン化度が高いと考えられるHCNSの方が効果が大きい。一方、吸着をしても電荷を与えることのできないPVAは添加量の増加とともに凝集するようになり分散性は悪くなりセメントサスペンションの粘性は増大する。

以上のように減水作用はセメント粒子に吸着することにより陰電荷を与え、セメント粒子の分散性を向上させセメントサスペンションの流動性を改善する効果と考えることができる。

2-4 まとめ

Ca_3SiO_5 の水和反応は、トホ化学反応説で説明することが可能であり、 $Q_1 \rightarrow Q_2 \rightarrow$ 主反応という過程は必ず続いて起こるものである。従って遅延作用は水和物や末水和物への有機物の吸着により Q_1 、 Q_2 を遅らせたり抑えたりすることにより主反応を遅らせることである。

また、減水作用は有機物の吸着によりセメント粒子へ陰電荷を与え、セメント粒子同士の反発を起こさせ分散性を良くするためセメントサスペンションの流動性を改善することである。

- 1) H.N. Stein and J.M. Stevels, *J. appl. Chem.*, 14, 338 - 346 (1964).
- 2) R. Kondo and M. Daimon, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 52, 503 - 508 (1969).
- 3) J.F. Young, H.S. Tong and R.L. Berger, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 60,
193 - 198 (1977).
- 4) K. Fujii and W. Kondo, *窯業協会誌*, 83, 214 - 226 (1975).
- 5) J.N. Maycock, J. Skalny and R. Kalyoncu, *Cement & Concrete Res.*,
4, 835 - 847 (1974).
- 6) 近藤和吉, 藤井欽一郎, *窯業協会誌*, 82, 333 - 336 (1974).
- 7) R. Kondo, M. Daimon, E. Sakai and H. Ushiyama, *J. appl. Chem. &
Biotechnol.*, 27, 191 - 197 (1977).
- 8) H.N. Stein, *il Cemento*, 3 - 13 (1977.1).
- 9) 坂井悦郎, 山中清二, 大門正機, 近藤連一, *日化*, 208 - 213 (1977).
- 10) J.F. Young, *Cement & Concrete Res.*, 2, 415 - 433 (1972).
- 11) R.L. Berger and J.D. McGregor, *Cement & Concrete Res.*, 2, 43 -
55 (1972).
- 12) 露木尚光, 須藤智義, 宮川継男, 笠井順一, *日化*, 2063 - 2069 (1974).
- 13) 久保輝一郎, "Xカノケミストリ-概論", *東京化学同人* (1971).
- 14) 佐藤健, 福永誠, *セメント技術年報*, 24, 8 - 14 (1970).
- 15) 小野吉雄, 白坂優, *セメント技術年報*, 25, 64 - 68 (1971).
- 16) 須藤儀一, 秋葉徳二, 新井和政, 名和田論俊, *セメント技術年報*, 27,
33 - 36 (1973).
- 17) 村田二郎, *セメントコンクリート*, 312, 16 - 23 (1973).
- 18) M. IshHalom and S.A. Greenberg, *Proc. 4th Int'l. Symp. Chem.
Cement, Washington, Vol. II*, 731 - 743 (1962).
- 19) C. Legrand, *Cement & Concrete Res.*, 2, 17 - 31 (1972).
- 20) R. Lapasin, V. Longo and S. Rajgeli, *il Cemento*, 91 - 102 (1976).
- 21) A. Rauen, *Cement & Concrete Res.*, 6, 57 - 62 (1976).

- 22) E.M. Petrie, *Ind. Eng. Chem.*, 15, 242 - 249 (1976).
- 23) F.M. Ernsberger and W.G. France, *Ind. Eng. Chem.*, 37, 598 - 600 (1945).
- 24) 服部健一, *コンクリート工学*, 14(3), 12 - 19 (1976).
- 25) M. Daimon and D.M. Roy, *Cement & Concrete Res.*, 8, 753 - 764 (1978).
- 26) G. Yamaguchi and S. Takagi, *Proc. 5th Int'l. Symp. Chem. Cement, Tokyo*, 1, 181 - 225 (1968).
- 27) 長瀬重義, 米倉重州夫, *セメント技術年報*, 29, 207 - 212 (1975).
- 28) 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 (1972) p.207 - p.221
- 29) 村田二郎, 菊川浩澄, 大塚茂雄, *セメント技術年報*, 26, 268 - 271 (1972).

第3章 Ca_3SiO_5 固溶体とポルトランドセメントの水和反応におよぼす芳香族スルホン酸ナトリウムの影響

3-1 まえがき

広範なコンクリートの用途に対する適性を高める目的で各種の混和剤が使用されており、有機化合物は凝結遅延剤、減水剤、空気連行剤などとして数多く用いられている。

セメントの水和反応におよぼす有機化合物の影響は多くの研究者により試みられ、Young¹⁾により従来の研究は分類整理されているが系統的に有機化合物の影響について論じたものは少ない。また、減水剤の分散作用について検討を加えたものもあまり見られない。

本章では遅延剤および減水剤の作用機構を解明することを目的とし、分子鎖長の異なる一連の芳香族スルホン酸ナトリウムがポルトランドセメントおよびその主要構成化合物である Ca_3SiO_5 の水和反応にどのような影響を与えるかコンダクションカロリメーターにより発熱速度を測定し遅延作用機構について考察した。また、分散作用については、各種陰イオン界面活性剤を添加したセメントサスペンションの沈降速度を測定し検討を加えた。さらに吸着量の測定結果と両者を関連させ界面化学的検討を試みた。

3-2 実験方法

表1に示したポルトランドセメントと第2章と同様の山口²⁾と高木の組成に基づいて合成した Ca_3SiO_5 固溶体を用いた。

表1 化学組成(%)

	Specific surface area		Ig. loss	In. sol.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	R_2O	Total
	Blaine's method	Kr adsorption										
Portland	3000 cm^2/g	7530 cm^2/g	0.4	0.1	21.5	5.1	3.1	65.0	1.5	1.6	0.84	99.14
SiO_5	4100 cm^2/g	5420 cm^2/g			25.8	1.2		72.0	1.0			100.0

芳香族スルホン酸塩としては、ベンゼンスルホン酸ナトリウム（以下BSと略記する）、*p*-トルエンスルホン酸ナトリウム（*p*-TS）、*p*-エチルベンゼンスルホン酸ナトリウム（*p*-EBS）、 α -ナフタレンスルホン酸ナトリウム（ α -NS）、 β -ナフタレンスルホン酸ナトリウム（ β -NS）、*p*-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム（BNS、 α 、 β -混合物）、*p*-(1,3,5,7-テトラメチルオクテル)ベンゼンスルホン酸ナトリウム（12T）、*p*-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（12N）、 β -ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルムアルデヒド低縮合物（重合度 ≈ 5 、LCNS）を使用した。

水和反応速度の測定にはコンダクションカロリメーターを用いた。水硬性化合物の水和にともなう発熱量の測定は発熱量と水和反応率が必ずしも比例関係にはないが、水和反応機構の究明に重要な手がかりを与える³⁾。現在多くの研究者により双子型コンダクションカロリメーターが使われている。しかし、これは同時に多くのサンプルを測定することが不可能である。そこで、本研究では、図1のように双子型の長所をそこなうことなく同時に多くの試料の測定が可能なるように多点式に改良した。

その熱量計により図2のような発熱速度曲線が得られる。 t_1 は Ca_3SiO_5 の反応に基づく最大発熱速度を示す時間であり、 t_f はおもにアルミネート相の水和に基づく最大発熱速度を示す時間である。また、第1ピークの t_1 までの発熱量を q とした。上述の t_1 (hr)、 t_f (hr)、 q (cal/g)を用いて水和反応速度におよぼす芳香族スルホン酸ナトリ

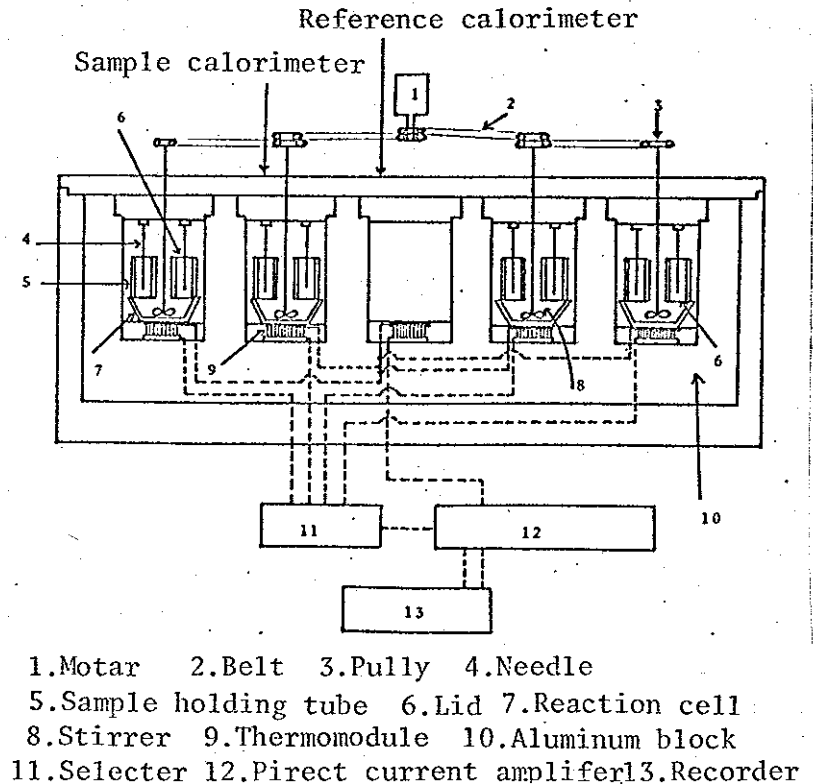


図1 多点式コンダクションカロリメーター

ウムの影響を検討した。なお、混練の効果も考慮して手動混練のカロリメーターも使用した。水-固体比は0.5, 添加量は固体に対し0.1~0.5wt%とし、あらかじめ適当な濃度の水溶液を調整し使用し、実験温度は20℃とした。

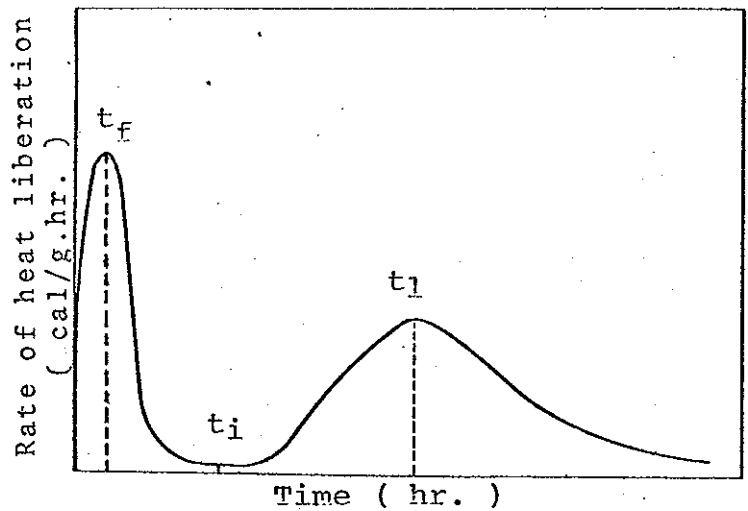


図2 発熱速度曲線

沈降速度の測定は次のように行った。ポルトランドセメント

3gを30ml沈降管に入れ水を加えて28.5mlとし、よくふりまぜて5分後所定の添加濃度の2倍の濃度の界面活性剤を1.5ml加え30mlとし4秒に1回の転倒を30回行った。これは気泡の混入を防ぐため坂口と長瀬⁴⁾の方法に基づいて行ったものであり、かき混ぜが終わったらただちに垂直に立て、沈降界面の目盛を所定時間ごとに読みとり等速部分の速度をもって沈降速度とし cm/min で表わした。

代表的な分子構造を有するP-EBS, 12N, HCNSに関してポルトランドセメントおよび Ca_3SiO_5 に対する吸着量を求めた。所定の濃度のP-EBS, 12N, HCNS溶液を固体に対し10倍加え、回転恒温構内(20℃)で吸着させたのち、遠心分離し溶液を抽出した。抽出した溶液の濃度をWeber⁵⁾らと同様の方法により紫外吸収スペクトル(島津マルチパーパス自記分光光度計)により求め、原液との濃度差から吸着量を求めた。なお、P-EBS, 12N, HCNSの最大吸収を示す波長はそれぞれ224, 225, 229nmである。

3-3 実験結果

表2にポルトランドセメントの水和反応に対する芳香族スルホン酸ナトリウムの影響を示した。

BS, P-TS, P-EBS, α , β -NSは添加量が0.5%でも η の値は無添加と

ほぼ同じである。HCNS, LCNSは θ の値はわずかに小さくなっている程度である。それに対し図3は12Nの場合であるが、12T, BNSも同様にある添加濃度から急激に水和反応が抑制されている。界面活性剤を添加した場合のポルト

表2 ポルトランドセメントの水和反応におよぼす芳香族スルホン酸ナトリウムの影響

Addition (wt%)	Heat liberation (cal/g)	t_1 (hr)
no add.	3.3	9.7
BS	3.2	9.8
p-TS	2.9	10.0
p-EBS	3.2	9.9
α -NS	3.4	10.0
β -NS	3.2	10.0
HCNS	2.5	22.0
	0.4	2.5
	0.3	2.8
	0.2	2.9
	0.1	3.0
LCNS	3.0	15.5
	0.4	2.9
	0.3	3.2
	0.2	3.0
	0.1	2.7

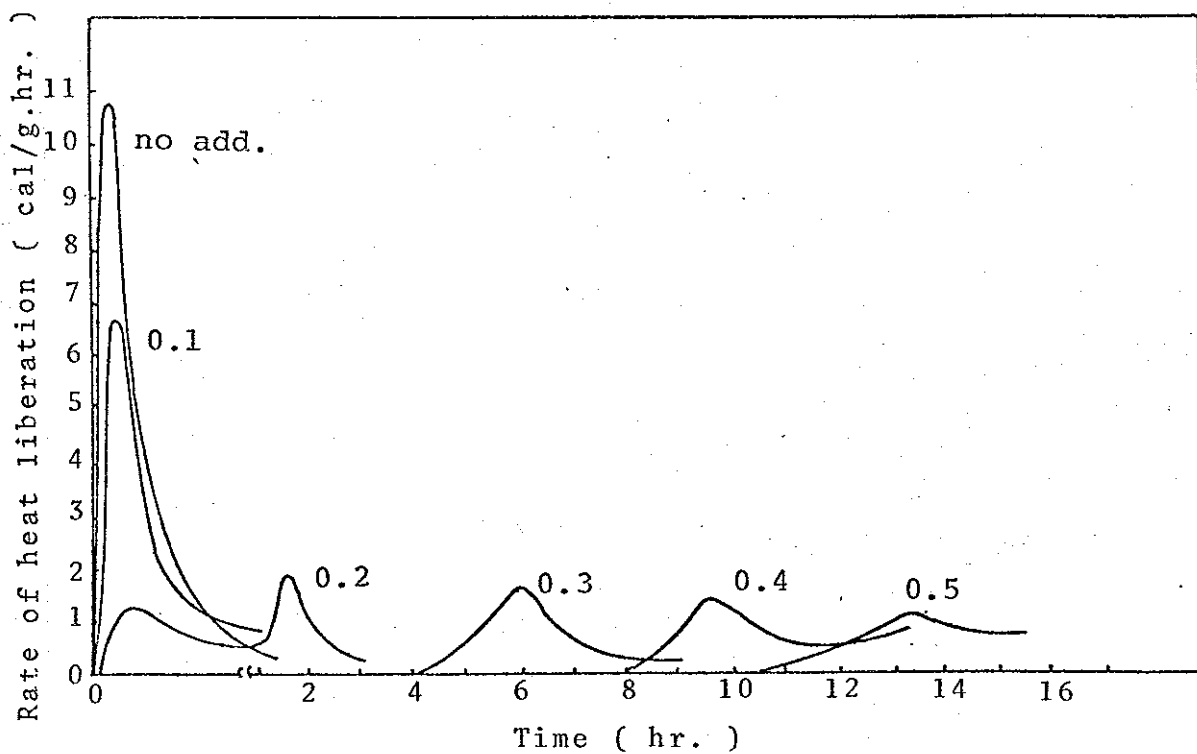


図3 ポルトランドセメントの水和反応におよぼす12Nの影響

ランドセメント水和反応を t_1 について整理をすると図4のようになる。

図5には t_1 と添加濃度の関係を示した。12N, 12T, BNS, はある添加濃度から急激に t_1 を遅らせ、HCNS, LCNSは添加量とともに徐々に t_1 を遅らせている。それに対し疎水基鎖長の短いBS, p-TS, p-EBS, α, β -NSは添加量が0.5%であるにもかかわらず t_1 は無添加と変わっていない(表2, 図5参照)。図6に示すように、 Ca_3SiO_5 の水和反応に対

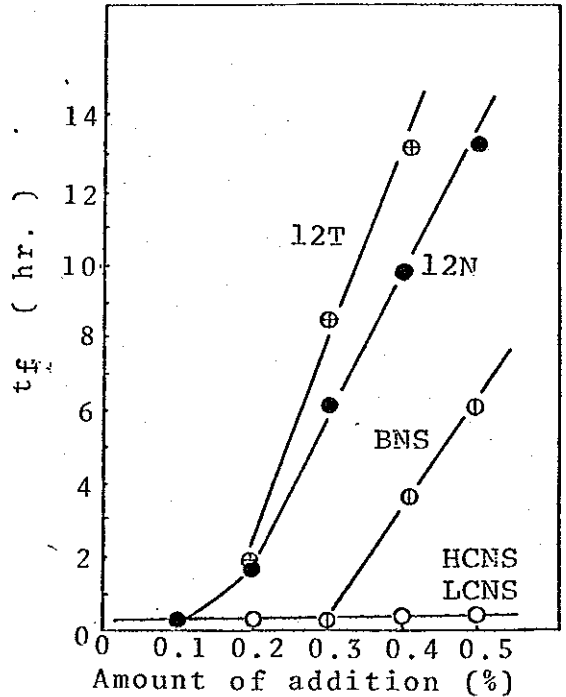


図4 ポルトランドセメントの初期水和反応におよぼす界面活性剤の影響

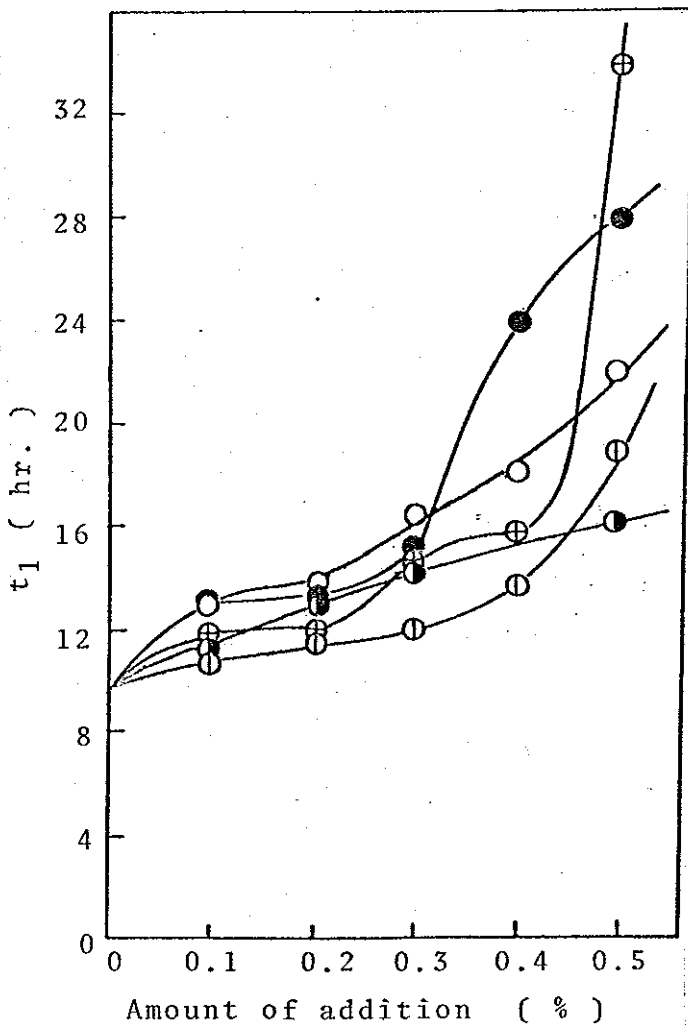


図5 ポルトランドセメントの水和反応におよぼす界面活性剤の影響

● 12N ⊕ 12T ⊖ BNS ⊙ LCNS ○ HCNS

してもセメントと同様の傾向を示している。なお、12T 0.5% 添加では反応は完全に抑えられてしまっている。

図7に界面活性剤を加えた場合のセメントの沈降速度を示した。12N, 12T, BNSでは沈降速度は初め添加濃度とともに増大し、さらに添加濃度を増やすと減少している。一方、HCNS, LCNSは添加濃度の増加にともない減少している。

さて、セメントに対する水溶液からの有機化合物の吸着は、一般の固液界面とくらべて、セメントの水和反応が進行するため複雑である。しかし、Blankらはサリチル酸やリグニンスルホン酸カルシウムのセメントおよびその主要構成鉱物に対する吸着量を求め、遅延機構について論じている。本実験においても、5, 10, 20, 30, 60分の吸着量を求めてみると図8に示したように60分以

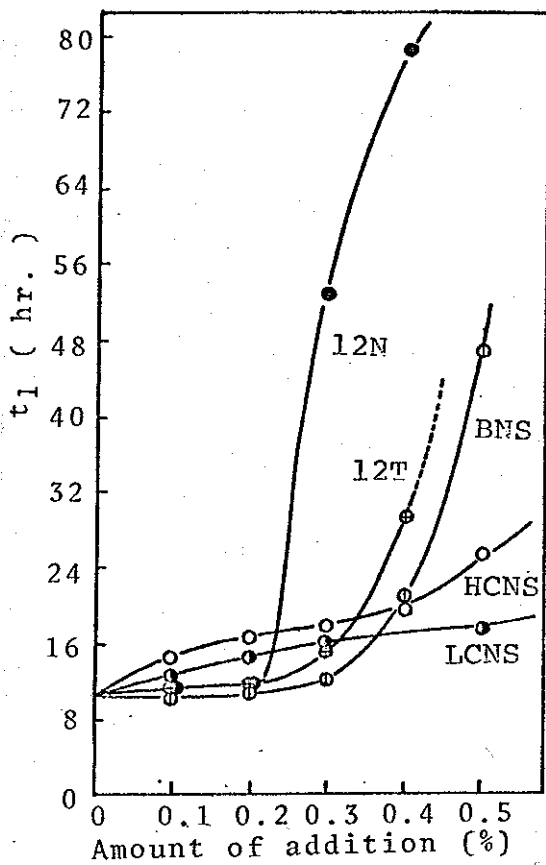


図6 Ca_3SiO_5 の水和反応によぼす界面活性剤の影響

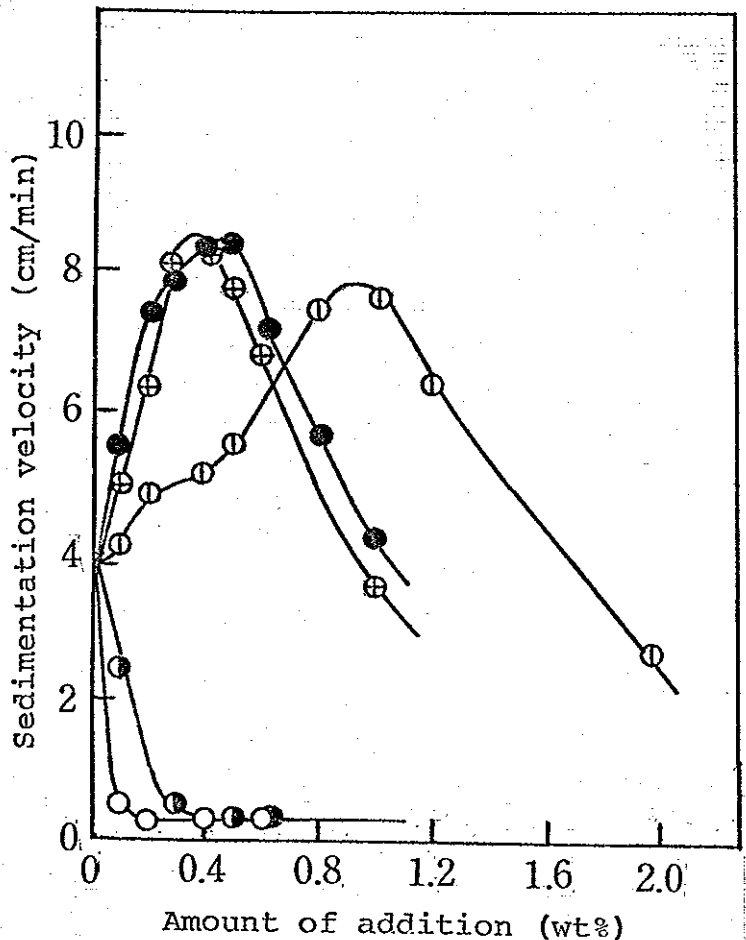


図7 界面活性剤溶液中のポルトランドセメントの分散

内にはある見かけ上の一定値を示した。従って真の吸着量ではないとしても、固液界面の現象を議論する上で重要な見かけの吸着量は求めることが可能である。

なお、吸着という言葉を用いたが、ポルトランドセメントの主要構成化合物の一つである $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ は有機化合物の存在において水和反応が進行すると有機化合物を取り込んだ層状化合物を形成することが知られており、吸着という言葉が適当と思われる。しかし、実際のポルトランドセメントではセッコウが存在するために、このような層状化合物を形成することは少なくほとんどが固体表面への吸着と考えられる。なお、この点については第4章においてさらに詳しく検討を加える。

図9にポルトランドセメントと Ca_3SiO_5 に対する60分後の吸着量を示した。12Nは、溶液にはほとんど残存せず固体に吸着しているが、HCNSはある濃度から飽和している。p-EBSは、12Nとは対照的にほとんどが溶液中に残存していることがわかる。

3-4 考察

疎水基がある程度以上長い芳香族スルホン酸ナトリウムがポルトランドセメントと Ca_3SiO_5 の水和反応を遅延させ、その分子構造の相異によって水和反応の遅らせ方が異なっていた。

12N, 12T, BNSのように末端にのみ親水基を有している界面活性剤はある

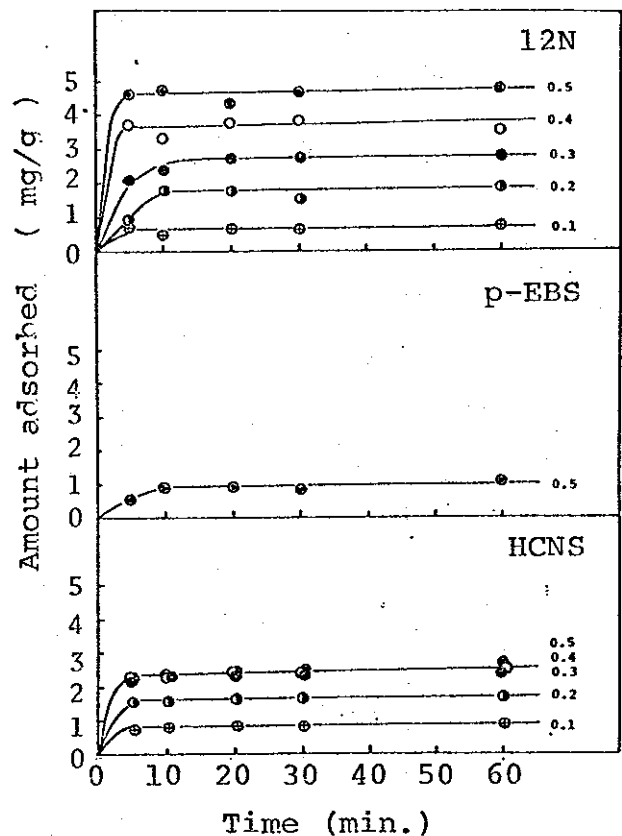


図8 ポルトランドセメントに対する芳香族スルホン酸ナトリウムの吸着量の時間変化

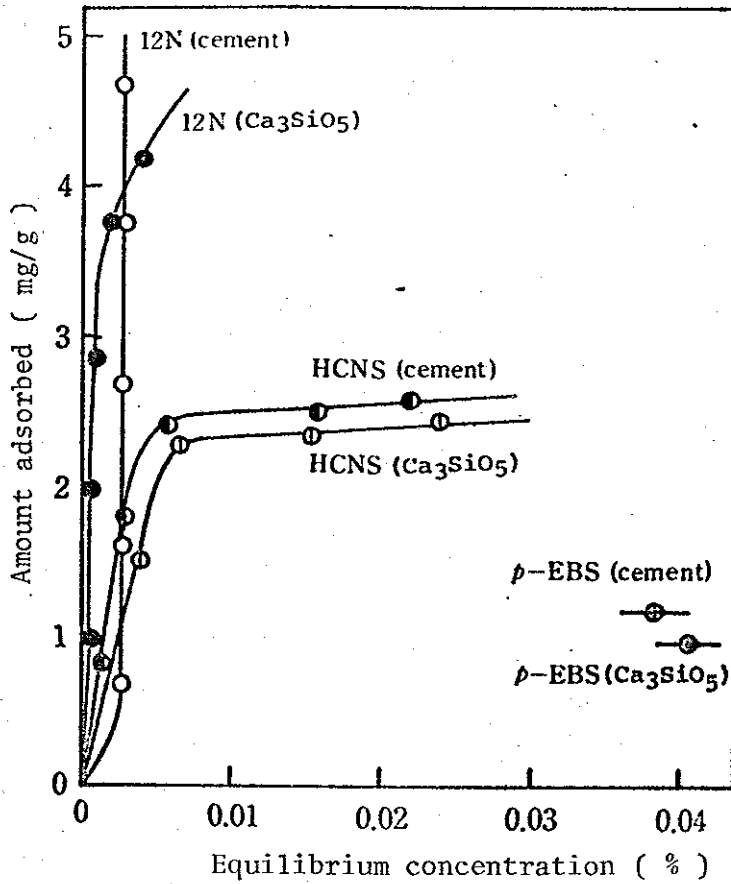


図9 ポルトランドセメントとCa₃SiO₅に対する芳香族スルホン酸ナトリウムの吸着量

表3 吸着した12Nの分子占有断面積

Amount of addition (wt%)	The cross sectional area of an adsorbed molecule (Å ² /molecule)	
Cement	0.1	63
	0.2	25
	0.3	16
	0.4	12
	0.5	9
Alite	0.1	32
	0.2	16
	0.3	11
	0.4	8
	0.5	7

添加濃度から急激に水和反応を遅らせ、HCNS, LCNSのように分子鎖中に親水基を有するものは添加濃度とともに徐々に水和反応を遅延させた。

12Nのような末端に親水基を有する分子の占有面積は官能基のスルホン酸基によって支配される。SO₄²⁻イオンの見かけの半径は2.36Å⁽⁸⁾であるから表面上で最密充填しているとすれば12N 1分子の占有面積は19Å²となる。表3に単位面積当たりの吸着量から求めた吸着した分子(12N)の吸着分子占有断面積(吸着した分子の逆数)を示した。これによるとポルトランドセメントでは0.3%添加でCa₃SiO₅の場合には0.2%添加で単分子吸着が可能となっている。

また、同じ添加濃度において吸着量がほとんど同じであるにもかかわらず、Ca₃SiO₅の方がポルトランドセメントよりはるかに遅延効果が大きい。

い。これはアルミネート相の影響と考えられるが詳細については第4章で報告する。

沈降速度については12N, 12T, BNSは添加濃度とともに凝集→分散という過程を示した。これは目黒が無機顔料の分散機構について行った考察と一致している。目黒の提出したモデル(図10)とともおよび吸着量より12N, 12T, BNSのように末端に親水基を有する分子の遅延機構は図11(a)のように考えることができる。ある添加濃度までは図11(a₁)のようにセメント粒子表面に対し横に寝ているような粗な吸着をしている。しかし、ある添加濃度を過ぎると、図11(a₂)のように分子はセメント粒子表面に垂直に配向し、密な吸着をする。従って、この濃度からセメント粒子がほぼ完全に疎水化されることにより水和反応が急激に遅延される。さらに添加濃度を増加させると図11(a₃)のように2分子吸着をし、水和反応はさらに遅れると考えられる。沈降速度の結果も、良く一致している。

HCNSの吸着等温線はL型であり、その分子構造から考えても分子はセメント粒子表面に平らに吸着していると思われる。また、LCNSも同様の傾向を示すと考えられるが第7章で詳しく検討を加える。

沈降速度は添加濃度とともに小さくなり良好な分散状態を示している。大数によれば、非水系ではあるが粒子が大きな場合には電気2重層の効果によらないと粒子を分散させることがで

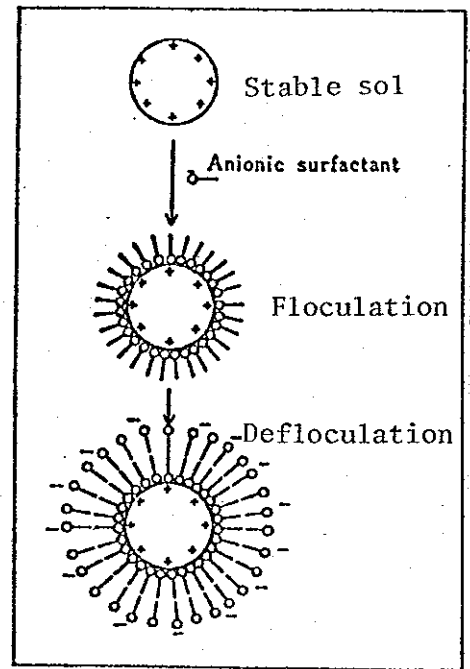


図10 界面活性剤による分散、凝集の機構
(目黒, 工化)

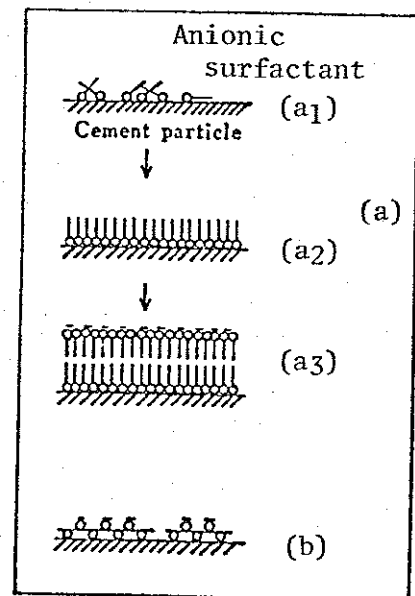


図11 セメントに対する界面活性剤の吸着モデル

きないと報告されている。また、第2章の結果より考えてもHCNS, LCNSは平らに吸着するのみならず、いくつかの親水基を水中に向けた吸着形態をとり、陰電荷を与えるため、分散性を向上させる。そして、このような吸着形態により添加濃度とともに徐々に水和反応は遅延される。

p-EBSのように疎水基鎖長の短いものは溶液中にほとんどが残存していて固体に対し吸着していないことと疎水基鎖長が短いために粒子を疎水化することができず水和反応を遅延させない。

以上のことと、第2章より考えて Ca^{2+} イオンを介在し有機分子がセメント粒子表面に吸着し、粒子を疎水化することにより水和反応が遅延すると考える。また、従来、別々な作用と考えられていた遅延作用と減水作用(分散作用)が無関係でないことが明らかとなった。

3-5 まとめ

有機化合物のセメント水和反応速度への影響と、そのセメント粒子分散作用を研究するため、分子構造の異なる芳香族スルホン酸ナトリウムを用いて検討した。セメントの水和反応速度はコンダクションカロリメーターで求めた発熱速度曲線により、また分散作用については沈降管により求めた沈降速度から考察し、両者をスパクトル法により求めた吸着量と関連させ検討した。疎水基鎖長の短い芳香族スルホン酸ナトリウムは水和反応を遅らせず、ある程度以上の疎水基鎖長を有するものは水和反応を遅らせた。遅延効果を示すものの中で、末端にのみ親水基を有するものは、ある添加濃度から密な吸着が起こり水和反応を急激に遅らせた。また、分散作用は添加濃度の増加にともない、凝集→分散の過程をしめした。一方、分子鎖中に親水基を有するものは粒子表面に平らな吸着を行っているため、添加濃度とともに徐々に水和反応を遅延させ、ある程度以上の濃度では良好な分散状態を示した。

参考文献

- 1) J.F.Young, Cement & Concrete Res., 2, 415 - 433 (1972).
- 2) G.Yamaguchi and S.Takagi, Proc.5th Int'l.Symp.Chem.Cement, Tokyo, 1, 181 - 225 (1968).
- 3) 岸敬一, 大門正機, セラミックス, 11, 408 - 415 (1976).
- 4) 坂口 嘉平, 長瀬邦彦, 工化, 69, 1189 - 1191 (1966).
- 5) W.J.Weber, J.C.Morris and W.Stumm, Anal.Chem., 34, 1844 - 1845 (1962).
- 6) B.Blank, D.R.Rossington and L.A.Weinland, J.Amer.Ceram.Soc., 46, 395 - 399 (1963).
- 7) J.F.Young, ibid., 53, 65 - 69 (1970).
- 8) 齋藤一夫, "無機化合物", 裳華房 (1968)p.172
- 9) 目黒謙次郎, 工化, 58, 905 - 907 (1955).
- 10) G.H.Giels, T.H.Macewan, S.N.Nakkwa, D.Smith, J.Chem.Soc., 3973 - 3993 (1960).
- 11) 大藪権昭, 色材, 37, 481 - 492 (1964).

第4章 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ および $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6-\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系の水和反応 におよぼす芳香族スルホン酸ナトリウムの影響

4-1 まえがき

カルシウムシリケートやその水和物に対しては、有機物は一般に吸着するだけと考えられている。しかし、 C_4AH_n のようなカルシウムアルミネートの水和物は有機物を層間に取り込むことが知られている¹⁾²⁾。この現象は、減水作用のような有機物の効果を低下させるが、一方では廃棄物のセメントによる固化や無機-有機複合材料として有用である。また、特にアルミネート相は有機物との相互作用が大きいといわれており、前章と関連させて検討を加えることは重要である。

$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ の水和反応におよぼす有機物の影響³⁾について、Youngは C_4AH_x ⁴⁾⁵⁾の C_3AH_6 への転化を抑えるため水和反応は遅れると述べており、Milestoneも同様の考察を加えている。また、CiachとSwensonは、リグニンスルホン酸カルシウムマトリエタノールアミンの存在する場合の $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ および $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6-\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系の水和における組織の変化について述べている。しかし、有機物の分子構造などの面からの研究は少ない。

本章では、前章に基づき分子構造の異なる芳香族スルホン酸ナトリウムの $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6-\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系の水和反応への影響についてコンダクションカロリメーター、示差熱分析(DTA)、走査電子顕微鏡(SEM)、X線回折(XRD)を用いて検討を加えた。

本章により、前章におけるポルトランドセメントと Ca_3SiO_5 への影響の相違や、吸着が妥当であるかあるいは収着の方がより妥当であるかなど明らかにすることができるとと思われる。

4-2 実験方法

$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ は CaCO_3 と Al_2O_3 と化学量論的に混合し、 1380°C でくり返し焼

成し、ブレーン値 $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ にボールミルで粉碎した。X線回折では $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ のみで観察され、free-CaOはグリセリンアルコール法で0.62%であった。

有機物としては、ベンゼンスルホン酸ナトリウム(BS)、p-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(12N)、 β -ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルムアルデヒド高縮合物(HCNS)を用いた。添加量は、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ の水和反応においては、固体に対し重量で2, 4, 6%とし $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6-\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系では $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ に対して1, 2%とした。 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ と $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の比は77:23とし、水-固体比は1、実験温度は20℃とした。

水和反応への影響は前章と同様のコンブクシヨンカロリメーターを用い、水生成物をXRD, DTA, SEMにより検討した。XRDには湿った試料をそのまま使用し、DTA, SEMにはアセトンで水和をとめた後48時間、D-dryをしたものを用いた。

4-3 実験結果

$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ の水和反応による発熱量に対する芳香族スルホン酸ナトリウムの影響を図1に示した。表1に、その時のXRDによる水和生成物を示した。また、図2は $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ の水和物のSEM写真である。BS添加はほとんど

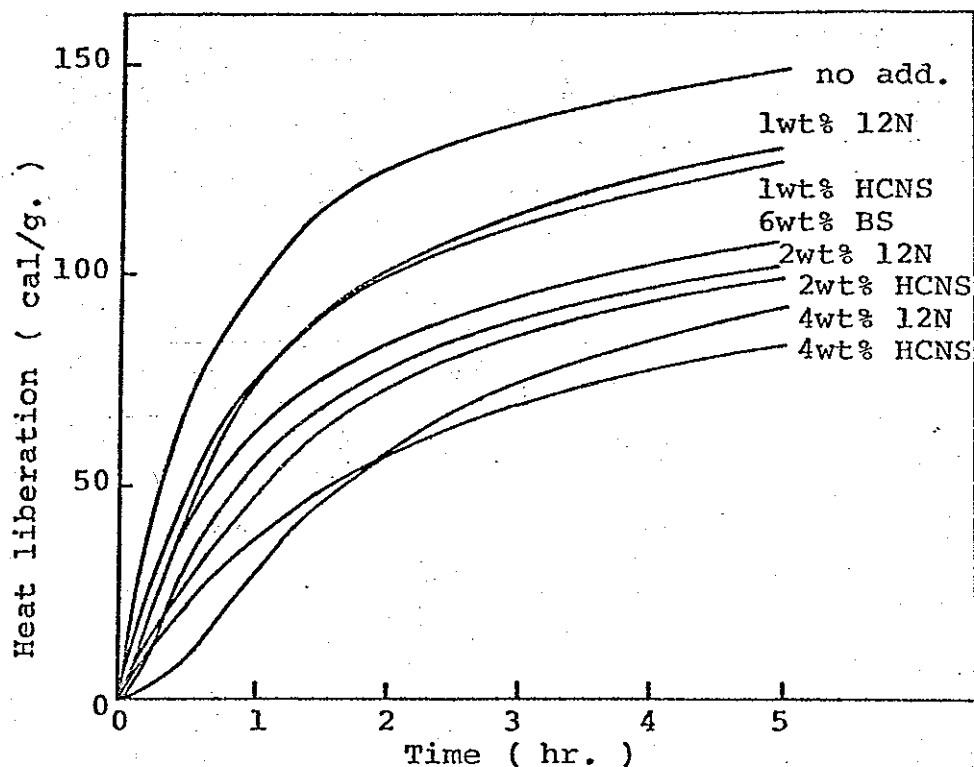


図1 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ の水和反応におよぼす芳香族スルホン酸ナトリウムの影響

表1 C_3A の水和生成物のX線回折の結果

Age	Detected phases	No add.	6wt% BS	4wt% 12N	4wt% HCNS
1 hr.	C_3A	VS	VS	VS	VS
	C_4AH_x	S	M	VW	W
1 day	C_3A	S	VS	VS	VS
	C_4AH_x	S	S	S	M
	C_3AH_6	M	W		M
3 days	C_3A	M	S	S	S
	C_4AH_x	S	S	VS	M
	C_3AH_6	VS	S	W	VS
	complex*		W		
7 days	C_3A	VW	W	W	W
	C_4AH_x	VW	W	W	W
	C_3AH_6	VS	VS	VS	VS
	complex		M	M	

VS:very strong S: strong M:medium W:weak

VW:very weak complex*: C_4AH_x -organic complex

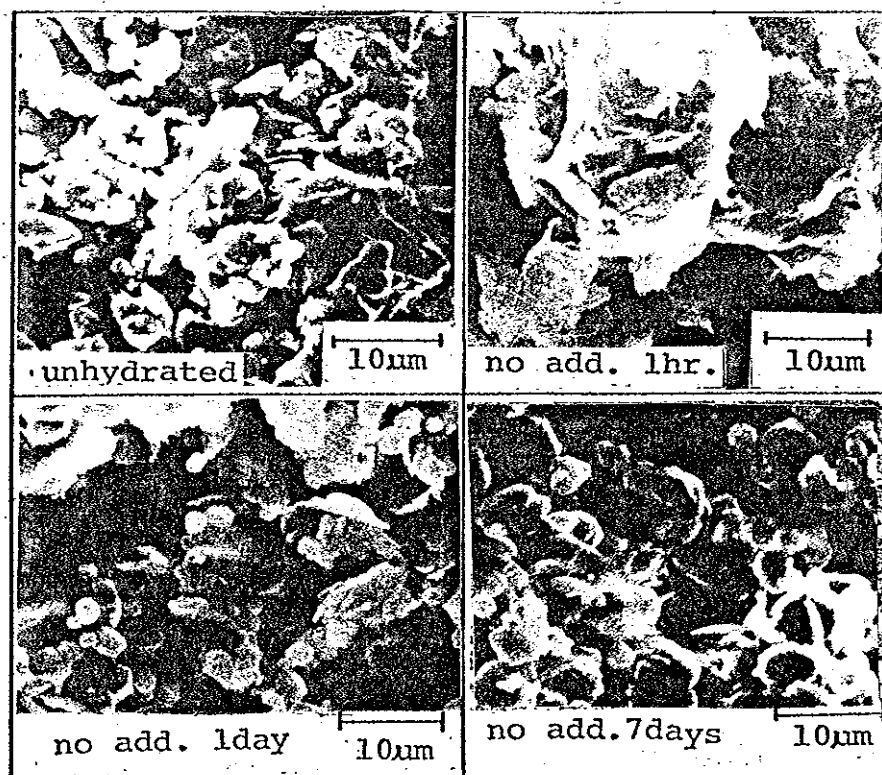


図2 $Ca_3Al_2O_6$ の水和生成物のSEM写真

無添加と変わりがなかった。図3には4%HCNSと12Nを添加した場合の結果を示した。これらの場合には無添加より水和物は小さくなっている。

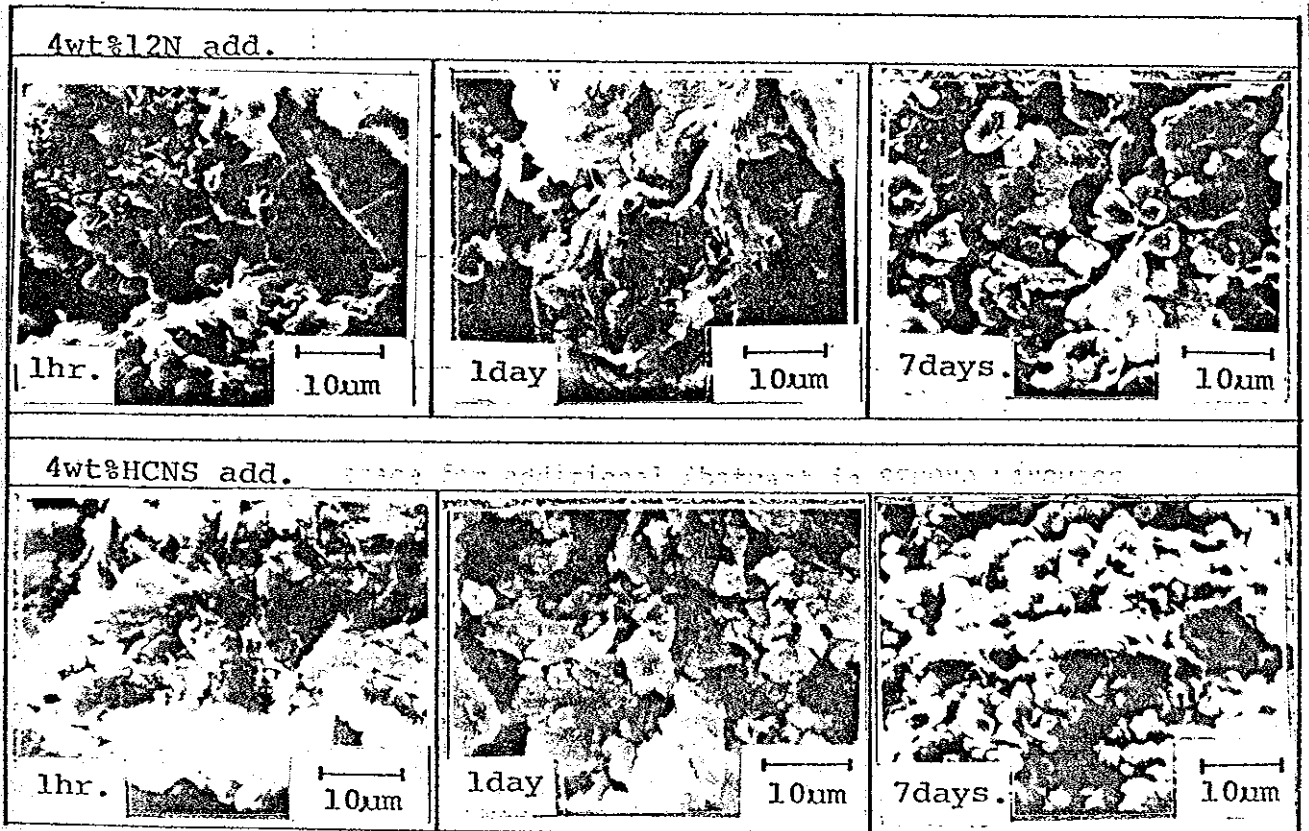


図3 芳香族スルホン酸ナトリウムを添加した場合の $Ca_3Al_2O_6$ の水和生成物のSEM写真

$Ca_3Al_2O_6-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 系の水和反応におよぼす芳香族スルホン酸ナトリウムの影響については、表2に初期1時間の発熱量を示した。また、後期の発熱速度曲線を図4に示した。一般に第1ピークはエトリンガイトの、また、第2ピークはモノサルフェートの生成によるといわれている。XRD、DTAの結果を図5、図6に示した。

表2 初期1時間の
 $Ca_3Al_2O_6-CaSO_4 \cdot 2H_2O$
系の水和反応にお
ける発熱量

Additives	Amount of add.	cal/g.C3A
no add.		14.1
BS	1wt%	14.0
	2wt%	12.9
12N	1wt%	9.6
	2wt%	2.5
HCNS	1wt%	13.6
	2wt%	11.1

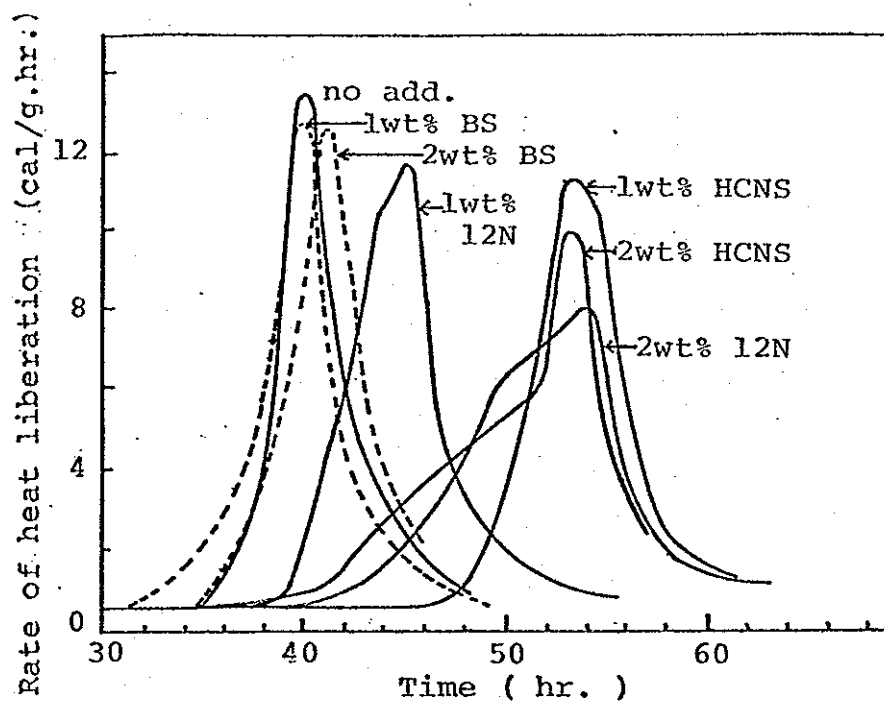


図4 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系の水和反応におよぼす
芳香族スルホン酸ナトリウムの影響

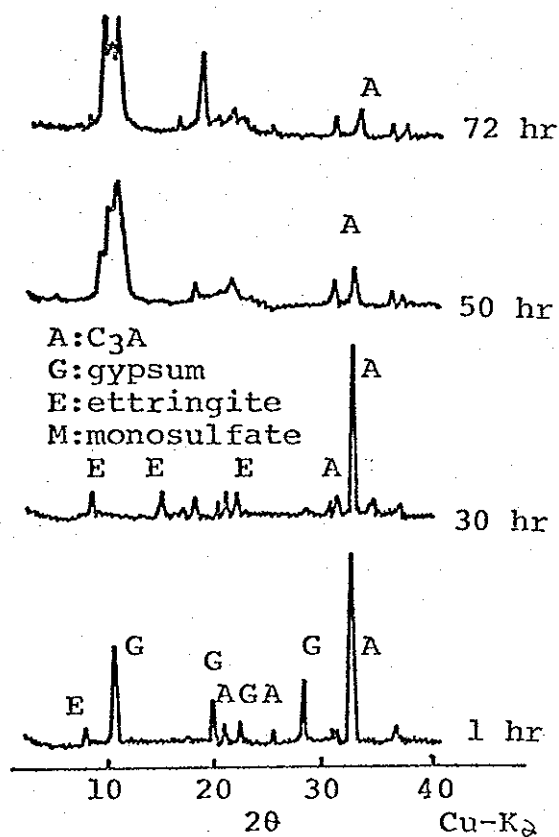
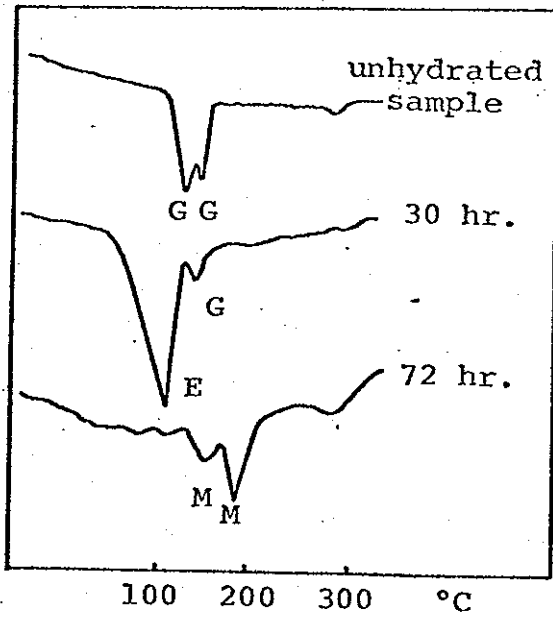


図5 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系の水和生成物の
X線回折図



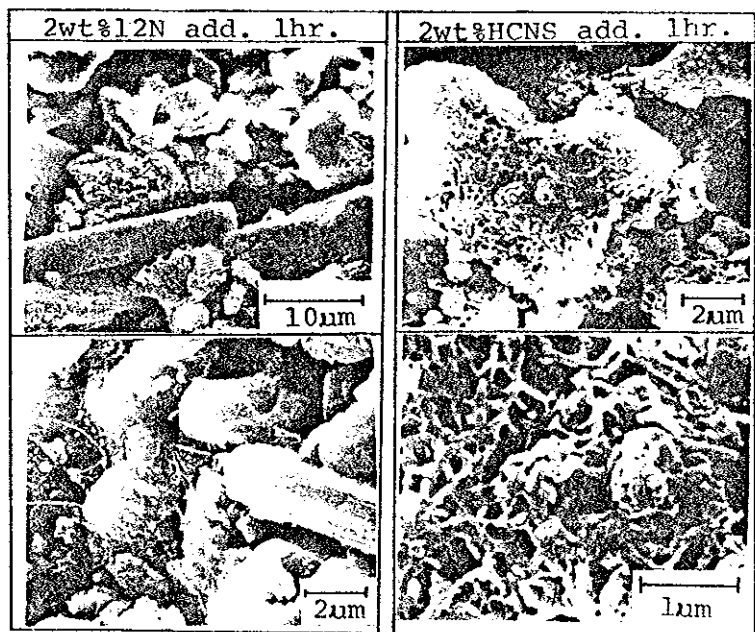
第1ピークはエトリンガイトの生成である。第2ピークは、DTAではモノサルフェートの生成と考えられるが、X線回折図はあまりはっきりしなかった。CiachとSwenson⁶⁾も同様のX線回折図を観察している。これらは $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ と C_4AH_7 の固溶体と考えられるがさらに詳しい検討が必要である。SEM写真を図7~9に示した。

図6 $Ca_3Al_2O_6-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 系
水和生成物のDTA



図7 $Ca_3Al_2O_6-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 系の水和生成物のSEM写真

図8 添加剤を加えた場合
の $Ca_3Al_2O_6-CaSO_4 \cdot 2H_2O$
系の1時間後の水和
生成物のSEM写真



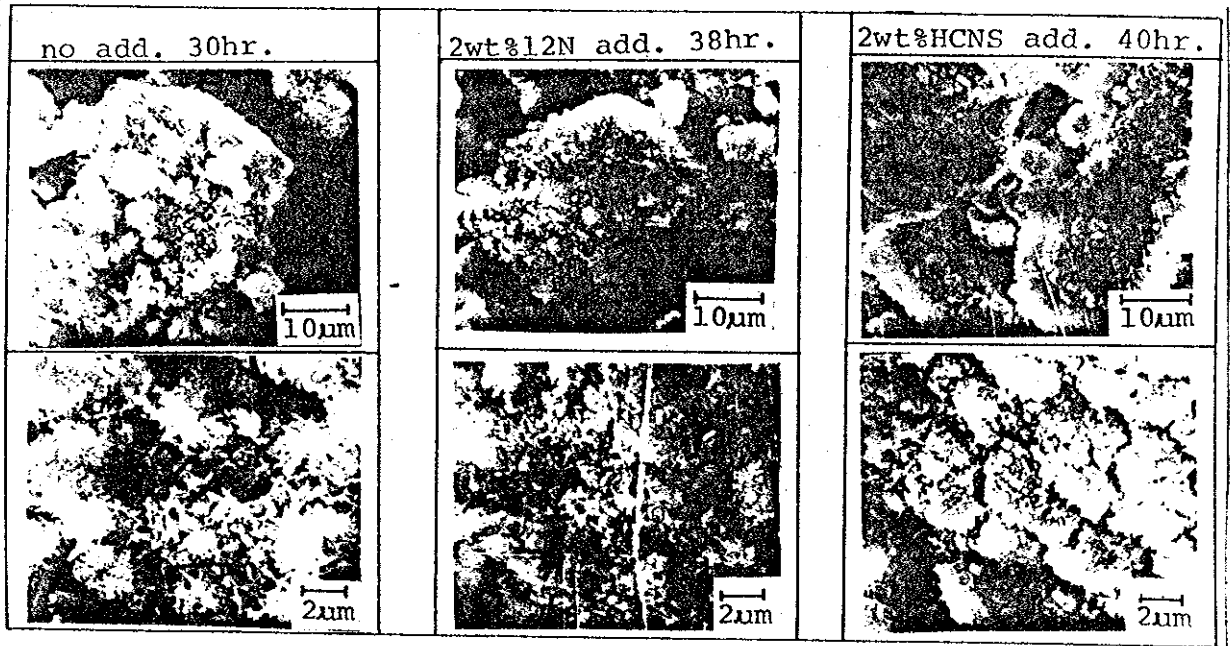


図9 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系の第2ヒューワの立ち上がる直前の水和生成物のSEM写真

BS添加はあまり無添加と比べても変化がない。HCNSを添加した場合、1時間で他のものと大きく異なり網目状のエトリングイドが生成している。40時間後のエトリングイドは他のものに比べて密になっている。12N添加は水和物を小さくしている。72時間後には、すべての場合にモノサルフェートであり、それほど大きな差は観察されなかった。

BSはあまり効果がなく、12Nは初期反応に、HCNSは後期反応に特に影響を与えている。

4-4 考察

ポルトランドセメントと Ca_3SiO_5 の水和反応において異なる作用を示した分子構造の違う芳香族スルホン酸ナトリウムとしてBS、12N、HCNSについて $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ および $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系の水和反応におよぼす影響について検討した。

ポルトランドセメントと Ca_3SiO_5 の水和反応に対して末端にのみ親水基を有し疎水基鎖長の短いBSは、ほとんど吸着できず効果がなかった。それに対

疎水期鎖長の長いI2Nは密な吸着をし、ある添加濃度から急激に水和反応を遅らせ、分子鎖中に親水基を有するHCNSは添加濃度の増加とともに徐々に水和反応を遅らせた。以上のことをもとにして、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ および $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系の水和反応への影響を考察する。

BSとI2Nを添加した $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ の水和反応において表1に見られるように、 C_4AH_x -有機複合体が生成している。もし、Young³⁾の述べているように C_4AH_x -有機複合体の生成により C_4AH_x が安定化され C_3AH_6 への転化が防げられるために水和反応が遅延されるとすれば、BSは $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ の水和反応を遅延させるはずである。しかし、BSは6%添加と添加量の高い割にはあまり水和反応を遅らせていない(図1参照)。それに対し、I2Nの遅延効果が大きい。それ故、Young³⁾のように考えるのではなく、前章と同様に吸着ということから説明が可能となる。吸着に注目した場合、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ と $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系は生成する水和生成物が異なるだけで同じに取り扱える。

つまり、右表に示すように、

	系	初期	後期
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ の水和においては、	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	C_4AH_x の生成	C_3AH_6 への転化
初期には C_4AH_x の生成であり、	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	エトリンガイトの生成	モノサルフェートの生成
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系では			

初期はエトリンガイトの生成、後期はモノサルフェートの生成である。そして C_3AH_6 への転化を除いてすべてカロリメーターによって測定可能な発熱反応であった。

従って、BSは未反応粒子や水和物に対して吸着量が低く、図1、図4、表1に示すように遅延効果は低い。それに対し密な吸着膜の形成が可能なI2Nは初期の水和反応を抑え、それにより後期の水和反応を遅らせている。また、HCNSは、初期の水和反応はそれほど遅らせないが後期の水和反応を激しく遅らせている。これは、次のように説明できる。前章の結果から考えて、HCNSはL型の吸着等温線を示しており、密な吸着膜は形成されないため初期の激しい反応をそれほど抑えることはできない。しかし、液相中での残存濃度が高いため、後期において新しく生成し始める水和物に対して吸着をし後期の水和反

応を遅らせると考えられる。

また、有機物を添加した系の水和物のSEM写真によると、無添加に比べて水和物は小さく、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系においては、HCNSを添加した場合に、1時間で網目状のエトリンガイドが生成し、第2ピークの立ち上がる前のエトリンガイドは他のものと比べて密であった。このような水和物の生成も反応を遅延させる一因となるが、水和物の生成機構などについてはさらに詳しい検討が必要である。

アルミネート相への芳香族スルホン酸ナトリウムの影響は、シリケート相に比べて、高添加濃度であらわれる。これは、水和生成物の比表面積が大きいことや水和生成物の中へ有機物を取り込まれることによると考えられる。セッコウの存在する系では、XRDにより層状化合物のようなものは観察されなかったが、やはり水和物の中へ埋ってしまって表面に対しては影響をしていないことも十分に考えられる。前章において、ポルトランドセメントと Ca_3SiO_5 の水和反応の遅延に差があったのは、以上の結果からもアルミネート相によっていることは明らかである。なお、アルミネート相への有機物の影響は、遅延添加や添加剤の有効利用と関連して重要であり、今後さらに詳しい検討が望まれる。

4-5 まとめ

$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系の水和反応におよぼす分子構造の異なる芳香族スルホン酸ナトリウムの影響をコンダクションカロリメーター、XRD、DTA、SEMを用いて検討を加えた。

分子構造により遅らせ方が異っていた。疎水基鎖長の短いBSはそれほど効果はなく、疎水基鎖長の長い2Nは初期の水和反応を遅らせ、そのために後期も遅延させていた。それに対し、分子鎖中に親水基を有するHCNSは、初期の反応はあまり遅らせないが、後期に新しく生成してくる水和物に吸着して、後期の反応を遅らせていた。また、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系の水和反応において、HCNSの存在したとき、1時間後に網目状のエトリンガイドが観察された。

参考文献

- 1) W. Dosch, Fifteenth Conference on Clay and Clay Minerals, 273 - 292 (1967).
- 2) T. Yasuda, S. Goto and R. Kondo, to be published.
- 3) J. F. Young, J. Amer. Ceram. Soc., 53, 65 - 69 (1970).
- 4) N. B. Milestone, Cement & Concrete Res., 6, 89 - 102 (1976).
- 5) N. B. Milestone, *ibid.*, 7, 45 - 52 (1977).
- 6) T. D. Ciach and E. G. Swenson, *ibid.*, 1, 143 - 158 (1971).
- 7) 坂井悦郎, 山中清二, 大門正機, 近藤連一, 日化, 208 - 213 (1977).

第5章 Ca_3SiO_5 固溶体とポルトランドセメントの水和反応におよぼす脂肪族カルボン酸ナトリウムの影響

5-1 まえがき

第3章において各種芳香族スルホン酸ナトリウムが、 Ca_3SiO_5 とポルトランドセメントにおよぼす影響を検討し疎水基鎖長の長いものの遅延作用の著しいこと、また、分子構造によりその遅らせ方が異なることを述べた。

本章では、親水基と疎水基のバランスが遅延作用にとって重要な役割を果たすと考え、スルホン酸ナトリウムより親水性の弱いカルボン酸ナトリウムを用いて、疎水基鎖長を変化させ検討を加えた。

5-2 実験方法

用いたポルトランドセメント、 Ca_3SiO_5 は前章と同様のものである。

脂肪族カルボン酸ナトリウムとしては、酢酸ナトリウム(以下 R_1COONa と略す)、プロピオン酸ナトリウム(R_2COONa)、酪酸ナトリウム(R_3COONa)、カプロン酸ナトリウム(R_5COONa)、エオント酸ナトリウム(R_6COONa)およびカプリン酸ナトリウム(R_9COONa)を使用した。なお、いずれも東京化成工業K.K.製試薬である。

水和反応速度の測定はコンダクションカロリメーターにより、前章と同様に t_1 (hr.)、 t_f (hr.)、 q (cal/g)を用いて水和反応におよぼす脂肪族カルボン酸ナトリウムの影響を検討した。

ポルトランドセメントの脂肪族カルボン酸ナトリウム溶液に対する“ぬれ”を評価するため浸透速度を次のように測定した。

ポルトランドセメント2gを秤量し、 $400\text{kg}/\text{cm}^2$ で予備成型した後、 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ で静水圧プレスをし、円柱状のサンプルを作製した。このサンプルの高さは、ほぼ 0.93cm 、直径は 1.08cm であった。サンプルの重量、直径、高さを正確に測定し空隙率を求めた。すべてのサンプルにおいて空隙率は $0.33\sim$

0.34 であった。

Poiseuille flowに対する“ぬれ”の式は(1)式が知られている。²⁾

$$l_2 = \frac{r \cdot \gamma G/L \cos \theta}{2\eta} \cdot t \dots \dots (1)$$

ここで l_2 は t 時間後に液体の浸透した高さ、 r は毛細管の平均半径、 η は液体の粘性係数、 $\gamma G/L$ は液体の表面張力、 θ は接触角である。

$l_2^2 - t$ が直線関係にあるものとし図1のような装置を用いて、サンプルを上下微動計により液面につけた瞬間より一番上まで浸透していく時間を測定し、 l_2^2/t をもって浸透速度とした。結果は3回の平均値を求めた。さらにウベローデ型粘度計により粘度を測定し(1)式より $r \gamma G/L \cos \theta$ を求めた。なお、比較のため12Nについても検討を加えた。

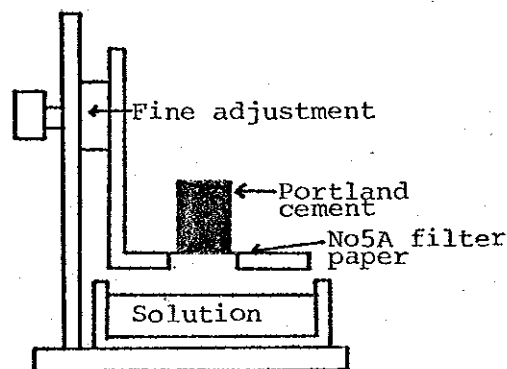


図1 浸透速度測定用装置

代表的な R_2COONa , R_5COONa , R_9COONa についてポルトランドセメントおよび Ca_3SiO_5 に対する吸着量を求めた。所定の濃度の溶液を固体に対して10倍加え、回転恒温槽内で1時間吸着させた後、遠心分離し溶液を抽出した。溶液の濃度を全有機炭素分析計(TOC-102, 東芝バックマンK.K.製)により測定し吸着量を求めた。なお、実験温度は $20^\circ C$ とした。

5-3 実験結果

表1に脂肪族カルボン酸ナトリウムをポルトランドセメントに添加した場合の初期の発熱量 q を示した。 q はほとんど変化しておらず、2% R_9COONa の場合は無添加より大きくなっているがこれは図2に示すように t_1 が遅れていることによる。

t_1 については Ca_3SiO_5 の場合も含め

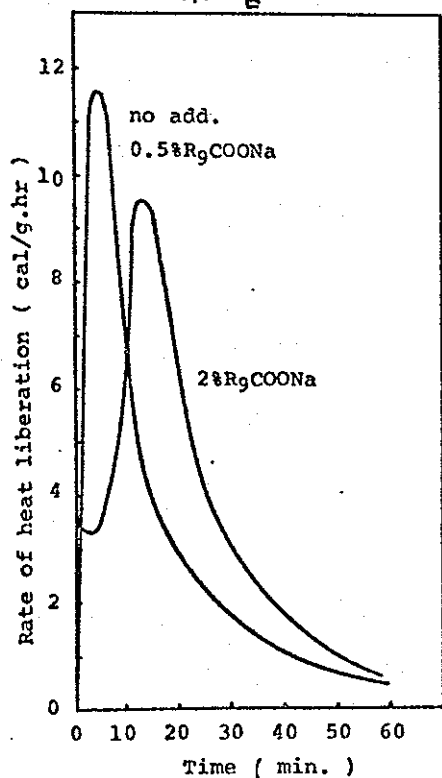
表1 ポルトランドセメントの初期水和反応におよぼす脂肪族カルボン酸ナトリウムの影響

Additives (%)	q (cal/g)
no add.	3.3
R_2COONa 0.5	2.7
2.0	3.3
R_3COONa 0.5	3.3
2.0	3.4
R_5COONa 0.5	3.8
2.0	3.0
R_6COONa 0.5	3.4
2.0	3.6
R_9COONa 0.5	3.1
2.0	4.3

て表2に示した。R₁COONa, R₂COONa, R₃COONaは添加量の増大とともに、また、疎水基鎖長の増加とともにt₁を遅らせている。しかし、それ以上疎水基鎖長を長くしてもt₁は遅くならず、RaCOONaでは1%以上の添加においてはむしろ早くなっている。

図3では浸透速度 (l²/モ)の結果を示した。溶液濃度の増加および炭素鎖数の増加とともに浸透速度は減少している。4% RaCOONa溶液では浸透速度が増加しているのは測定中に試料円柱の底に沈殿を析出したことによると思われる。これは底でRaCOONaが不溶性のカルシウム塩となって析出してしまい実際には希薄な溶液が浸透していったことによるのであろう。スルホン酸塩の12Nはカルボン酸塩に比べて炭素鎖の長い割には浸透速度は大きい。

図2 ポルトランドセメントの水和反応におよぼすRaCOONaの影響



Additives (%)	t ₁ (hr)	
	Portland cement	Ca ₃ SiO ₅
no add.	9.7	11.2
R ₁ COONa	0.5	10.4
	1.0	10.9
	2.0	11.4
R ₂ COONa	0.5	10.5
	1.0	11.5
	2.0	11.8
R ₃ COONa	0.5	11.2
	1.0	12.7
	2.0	14.5
R ₅ COONa	0.5	10.5
	1.0	11.0
	2.0	11.3
R ₆ COONa	0.5	10.7
	1.0	10.7
	2.0	10.7
R ₉ COONa	0.5	10.7
	0.7	10.7
	0.8	10.9
	0.9	11.3
	1.0	11.5
	2.0	10.7
		9.5

3)
 久野と阿部に従って(1)式により
 図3の l^2/t と表3の粘度を用いて
 $r \cdot \gamma_{gl} \cos \theta$ を算出した。その
 結果を図4に示した。毛細管の平
 均半径 r を決定することにより、
 $\gamma_{gl} \cos \theta$ を求めることができる
 が水銀圧入法により細孔径分布を
 測定すると図5のようになり正確
 に決定することはできなかつた。
 従ってぬれの評価法としては、 r
 はすべての試料について同一と考
 え $r \cdot \gamma_{gl} \cos \theta$ をそのまま用い
 た。

カルボン酸ナトリウム塩は図4
 から明らかのように疎水基鎖長の

表3 溶液の粘度 (CP)

H ₂ O		1.005
R ₂ COONa	1%	1.047
	4%	1.183
R ₃ COONa	1%	1.048
	4%	1.181
R ₅ COONa	1%	1.021
	4%	1.167
R ₆ COONa	1%	1.043
	4%	1.198
R ₉ COONa	1%	1.054
	4%	1.237
12N	1%	1.107

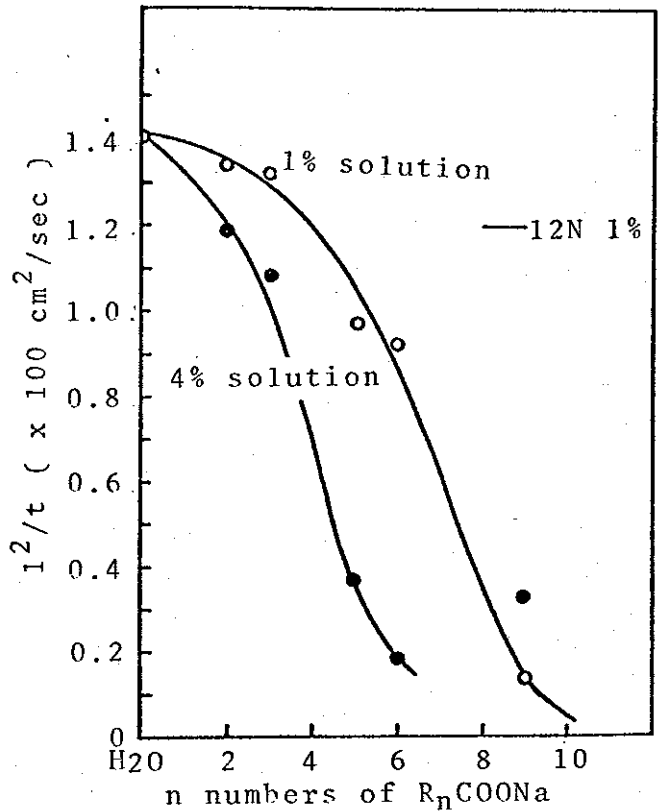


図3 炭素鎖数と浸透速度の関係

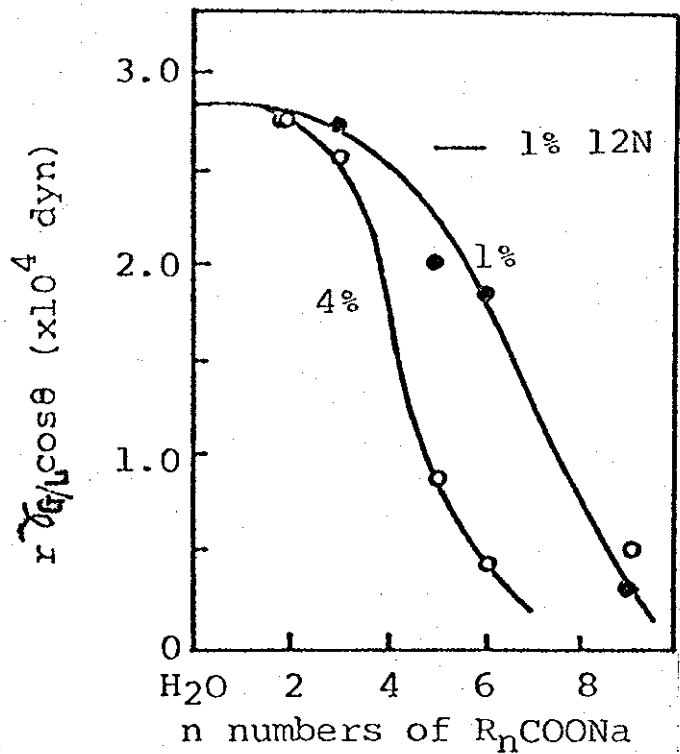


図4 $r \cdot \gamma_{gl} \cos \theta$ と炭素鎖数の関係

増加とともに $r \cdot \gamma / \cos \theta$ は小さくなりぬれにくくなる傾向を示している。しかし、12Nでは疎水基鎖長の長い割にはぬれにくくなっていない。

表4に R_2COONa , R_5COONa , R_9COONa のポルトランドセメントおよび Ca_3SiO_5 への吸着量を示した。添加濃度の増加とともに吸着量は増大している。 R_2COONa , R_5COONa に比べて R_9COONa の吸着量が異常に高くなっている。 R_9COONa の場合には吸着実験中に大量の白色固形物が浮遊

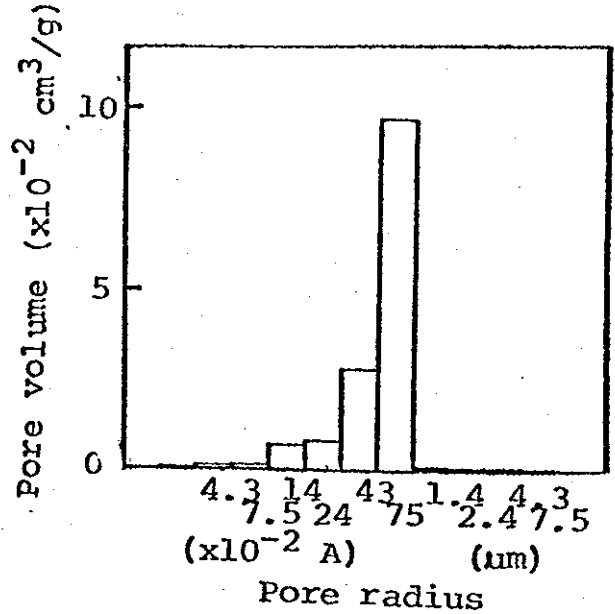


図5 ポルトランドセメント成型体の細孔径分布

表4 ポルトランドセメントと Ca_3SiO_5 に対する脂肪族カルボン酸ナトリウムの吸着量

Additives	Initial conc. (%)	Equilibrium conc. (%)	Amount of adsorbed (mg/g.solid)	
Ca_3SiO_5	R_2COONa	0.05	0.044	0.6
		0.10	0.091	0.9
		0.20	0.187	1.3
	R_5COONa	0.05	0.047	0.3
		0.10	0.091	0.9
		0.20	0.176	2.4
	R_9COONa^*	0.05	0.007	4.3
		0.10	0.010	9.0
		0.20	0.012	18.8
Portland cement	R_2COONa	0.05	0.045	0.5
		0.10	0.090	1.0
		0.20	0.187	1.3
	R_5COONa	0.05	0.045	0.5
		0.10	0.086	1.4
		0.20	0.166	3.4
	R_9COONa^*	0.05	0.011	3.9
		0.10	0.008	9.2
		0.20	0.011	18.9

*) The equilibrium concentration is low because of scum formation.

していたが、これは遠心分離により固相に移るものであり吸着量は残存濃度の測定から求めているので、このような白色固形物も吸着量となってしまう。

5-4 考察

脂肪族カルボン酸ナトリウムは芳香族スルホン酸ナトリウムの場合と異なり疎水基鎖長を長くしても急激な水和反応の遅延は観察されなかった。それとは逆に R_5COONa から遅延効果が鈍くなり R_6COONa , R_9COONa では添加量とともに遅延効果は減少している。また、脂肪族カルボン酸ナトリウムは炭素鎖数の増大とともにセメントをぬらしにくくしている。それに対し、12Nでは疎水基鎖長の長い割にぬれにくくしていない。 R_9COONa の2%添加では図2のように初期水和反応が遅れていること、逆に R_6COONa や R_9COONa が12Nに比べてほとんど遅らせていないことは、ぬれの現象と関連づけて次のように説明されている。

一般に高エネルギー面に対する界面活性剤水溶液のぬれ^{4)*}についてはYoungの式とGibbsの吸着式より次の関係式が導かれている。

$$\gamma_{GL} \sin \theta \frac{d\theta}{d \ln C} = RT(\Gamma_{G/S} - \Gamma_{L/S} - \Gamma_{G/L} \cos \theta) \dots (2)$$

(2)式において γ_{GL} は溶液の表面張力、 θ は接触角であり、 C は溶液の濃度であり、 $\Gamma_{G/S}$, $\Gamma_{L/S}$, $\Gamma_{G/L}$ はそれぞれ気固、固液、気液界面における界面活性剤の表面過剰量である。また、 R は気体定数、 T は絶対温度である。(2)式において γ_{GL} , $\sin \theta$ は正であるから $d\theta/d \ln C$ は $(\Gamma_{G/S} - \Gamma_{L/S} - \Gamma_{G/L} \cos \theta)$ の符号と一致する。従って、 $\Gamma_{L/S}$ の増加によって $d\theta/d \ln C$ は負の値をとる。つまり、界面活性剤の濃度の増加にともない θ は一度上昇し、その後ふたたび小さくなる。 $\ln C$ と θ の関係は図6のようになる。事実、マイカやシリカの界面活性剤溶液に対するぬれは、純溶媒ではよくぬれていた面がある濃度以上でぬれにくくなり、さらに濃度を増すとぬれるようになることが報告されている⁵⁾。また、RuchとBartell⁶⁾は単分子吸着層が形成される濃度で接触角が最大となり、

* 付録I参照

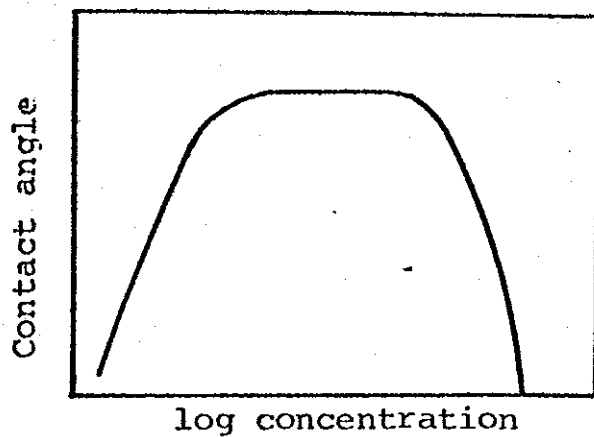


図6 界面活性剤水溶液の濃度と接触角の関係

2分子吸着層の形成により接触角は減少するとしている。このように、ぬれの理論と実験結果は一致している。

先に報告したように1%12N溶液でポルトランドセメントが比較的よくぬれるのは、固液界面の吸着量の増加つまり、2分子吸着層が形成されるためと考えられ、この吸着膜のために残力¹⁾な遅延作用を示すことは既に報告した。

それに対し、 R_9COONa 溶液では表

4に示すようにかなり高い吸着量が測定されているにもかかわらずぬれにくくなっている。これは、上述のぬれの理論と異っている。 R_9COONa は不溶性のカルシウム塩を、まず最初にセメント粒子表面上に生成する。この被膜のため図2に示したように初期水和反応のピークの出現は遅れる。そして、この被膜のため自己疎液現象^{2)***}と同様の現象によりぬれにくくなっていると考えられる。すなわち、 R_6COONa 、 R_9COONa では不溶性カルシウム塩の被膜を形成することにより固体の表面張力が低下し4% R_6COONa の 62.3 dyn/cm より4% R_9COONa の 39.4 dyn/cm より低い値となりぬれにくくなっていると考えられる。なお、滴落法により求めた溶液の表面張力を図7に示した。

しかし、この被膜は混練中に時間とともに剥離してしまい図8のようなスカム(逆ミセル)を形成する。これが吸着実験中に観察された白色浮遊物と考えられ遠心分離によって固相に移るものであり吸着量が異常に高くでている。しかし、実際には固液界面に有効に働いていない。このように、 R_6COONa 、 R_9COONa では被膜が剥離してスカムを形成してしまうためむしろについてはほとんど影響を与えていない。

なお、浸透速度法によりぬれを測定しているので細孔内に不溶性物質が析出し浸透を遅らせる効果も考えられるが、実際に混練した場合にも炭素鎖の長い

***) 付録2 参照

脂肪族カルボン酸ナトリウム溶液とセメントのなじみは悪かった。

親水基を $-SO_3Na$ から $-COONa$ に変えることによりセメントの水和反応におよぼす影響は大きく異っていた。 $-SO_3Na$ は親水性が大きいため疎水基鎖長が短い場合には遅延作用を示さず、疎水基鎖長を長くすると遅延作用を示すようになった。 $-COONa$ では $-SO_3Na$ に比して親水性が弱くなっているため、疎水基鎖長を長くすると前述のごとく、あまり遅延効果を示さなかった。従って親水基と疎水基のバランスが遅延作用を考える上では重要であることが明らかとなった。

また、セメントの水和反応において難溶性の被膜を形成するものは遅延作用を示すことが知られている。⁸⁾⁹⁾しかし、カルシウム塩の溶解度は遅延作用を示す有機物の選択の一つの目安とはなりうるが、前述のごとく疎水基鎖長の長い有機物などではスカムを形成することなどがあるので注意をする必要がある。

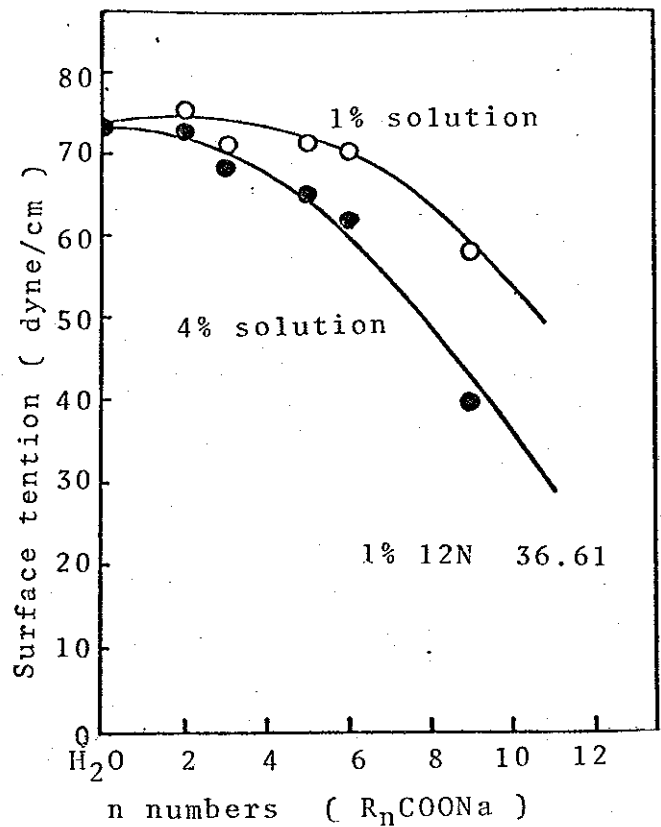


図7 脂肪族カルボン酸ナトリウム水溶液の表面張力

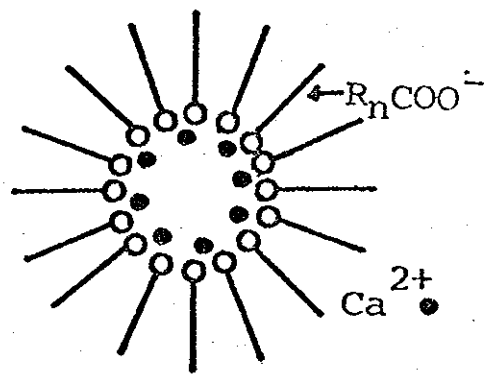


図8 スカムのモデル

5-5 まとめ

ポルトランドセメントと Ca_3SiO_5 の水和反応への有機化合物の親水基と疎水基のバランスの影響を検討するため $-\text{SO}_3\text{Na}$ より親水性の弱い $-\text{COONa}$ の疎水基鎖長を変化させ芳香族スルホン酸ナトリウムの影響と比較検討した。セメントの水和はコンダクションカロリメーターにより、ぬれは浸透速度法により求め、TOCにより測定した吸着量と関連させ考察した。

脂肪族カルボン酸ナトリウムでは芳香族スルホン酸ナトリウムの場合と異なり、疎水基鎖長を長くするとぬれにくくなり、注水直後の反応は若干遅らせるがむしはほとんど遅らせていなかった。これは最初セメント表面に沈析した不溶性のカルシウム塩が剥離して、スカムを形成したためと考えられる。

従って遅延作用においては親水基と疎水基のバランスが重要であることが明確になった。

参考文献

- 1) 坂井悦郎, 山中清二, 大門正機, 近藤連一, 日化, 208 - 213 (1977).
- 2) 小丘真純, 角田光雄, "粉体の表面化学" 日刊工業新聞社 (1975)p.59
- 3) 久野洋, 阿部竜二, 工化, 61, 1445 - 1448 (1958).
- 4) R.E.Johnson and R.H.Dettre, "Surface and Colloid Science", Vol.II, E.Matejevic ed., Wiley - Interscience (1969)p.140 - p.142
- 5) D.J.O'Connor and J.V.Sanders, J.Colloid Sci., 11, 158 - 166 (1956).
- 6) R.J.Ruch and L.S.Bartell, J.Phys.Chem., 59, 513 - 519 (1960).
- 7) E.F.Hare and W.A.Zismann, J.Phys.Chem., 59, 335 - 340 (1955).
- 8) 鈴木節三, 西晴哉, セメント技術年報, 13, 160 - 170 (1959).
- 9) 村上憲一, 田中弘文, 佐藤健朗, 橋本邦彦, 市村一彦, 窯業協会誌, 76, 253 - 263 (1968).

付録 1)

(2)式は次のように導かれる。

ぬれに関する Young の式は次のようになる。

$$\gamma_{G/S} = \gamma_{G/L} \cos \theta + \gamma_{L/S}$$

$$\gamma_{G/L} \cos \theta = \gamma_{G/S} - \gamma_{L/S} \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

$\gamma_{G/S}$, $\gamma_{G/L}$, $\gamma_{L/S}$ はそれぞれ気固, 気液, 固液界面の表面張力であり, θ は接触角である。

吸着に関する Gibbs の式'によると表面過剰量 Γ は次のようになる。

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln a} \quad (\text{単位面積当り})$$

ここで, γ は表面張力, a は活量, R は気体定数, T は絶対温度である。

これを理想溶液近似し, 活量を濃度 C でおきかえる。

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln C} \dots\dots\dots \textcircled{2}$$

①を $\ln C$ で微分する。

$$\cos \theta \frac{d\gamma_{G/L}}{d \ln C} - \gamma_{G/L} \sin \theta \frac{d\theta}{d \ln C}$$

$$= \frac{d\gamma_{G/S}}{d \ln C} - \frac{d\gamma_{L/S}}{d \ln C} \dots\dots\dots \textcircled{3}$$

②を③に代入すると(2)式が導くことができる。

付録 2)

自己疎液現象とは次のようなことである。つまり側鎖を有する純粋な液体に高エネルギー面の物質を浸すとある一定の接触角を示す。これは固体表面が液体分子の吸着膜でおおわれてしまい, そのため固体の表面張力は液体の表面張力よりも低くなって, ぬれにくくなる。

第6章 ポリエチレンオキシド型陰イオン界面活性剤、 α -スルホン化脂肪酸メチルエステルナトリウムおよびグルコン酸ナトリウムの水和反応に対する影響

6-1 まえがき

第3章と第5章においてスルホン酸塩¹⁾とそれより親水性の弱いカルボン酸塩²⁾において疎水基鎖長および分子構造を変えてポルトランドセメントおよび $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ の水和反応におよぼす影響について検討を加えた。本章では $-\text{SO}_3\text{Na}$ より親水性の強い $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p\text{SO}_4\text{Na}$ をもつポリエチレンオキシド型陰イオン界面活性剤と疎水基鎖の末端に親水基を有さず分子構造の異なる α -スルホン化脂肪酸ナトリウムの水和反応におよぼす影響について検討を加えた。さらに、 $-\text{COONa}$ の他に分子鎖中に $-\text{OH}$ を有し親水性の高くなっているグルコン酸ナトリウムについても同様に検討を加えた。

6-2 実験方法

用いたポルトランドセメントおよび $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ は第3章において使用したものと同一である。

各種添加剤の水和反応におよぼす影響は、前述のコンプラクションカロリメーターを用いて検討を加えた。水-固体比は0.5とし、添加量を変え、 20°C で測定した。

ポリエチレンオキシド型陰イオン界面活性剤(花王石鹼K.K.提供) $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p\text{SO}_4\text{Na}$ では $n=12$ において $p=0, 3, 5, 10$ を $p=3$ で $n=8, 10, 12, 14$ を、 α -スルホン化脂肪酸メチルエステルナトリウム(日本油K.K.提供) $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{COOCH}_3$ では $n=10, 12, 14$ を用いた。さらに、グルコン酸ナトリウム(SG)は東京化成工業K.K.製試薬を用いた。なお、ポリエチレンオキシド型陰イオン界面活性剤は $\text{NaC}_n(\text{EO})_p\text{S}$ と略した。

6-3 実験方法

図1, 図2にホリ)エチレンオキシド型陰イオン界面活性剤の $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_5$ の水和反応におよぼす影響を示した。炭素鎖数 $n=12$ でエチレンオキシド鎖数 P を変えると, $P=0$ では $12N$ のようにある添加濃度から急激に t_1 を遅らせている。しかし, $12N$ に比べて遅延の現われる濃度が高濃度側によっている。 P の増加とともに t_1 の遅れは小さくなり, また遅らせ方も PVA のように³⁾添加量とともに徐々に遅らせている。しかし, $P=10$ では, t_1 の遅れは再び大きくなっている。 $P=3$ で炭素鎖数を増加させると t_1 の遅れは大きくなり, 添加量とともに徐々に t_1 を遅らせる。

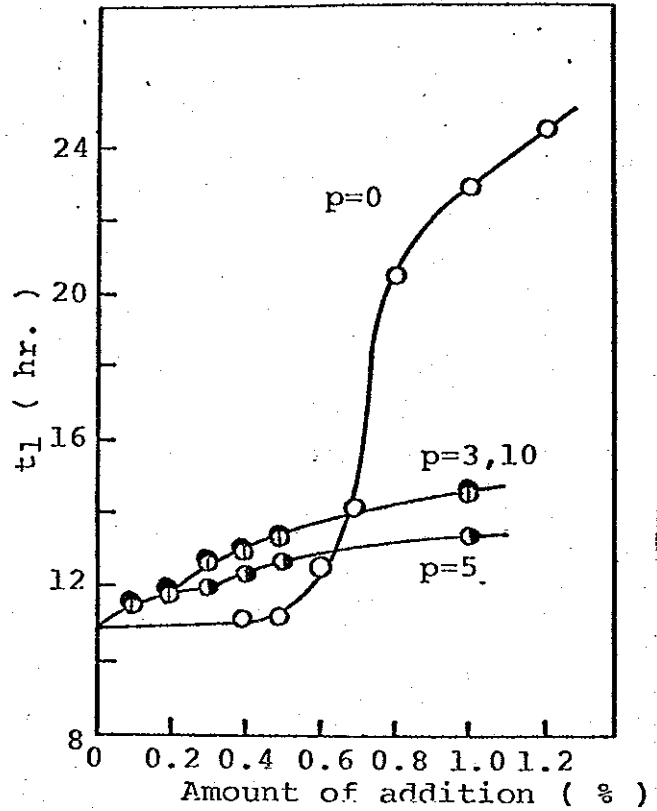


図1 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_5$ の水和反応におよぼす $\text{NaC}_n(\text{EO})_3\text{S}$ の影響

図2

$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_5$ の水和反応におよぼす $\text{NaC}_n(\text{EO})_3\text{S}$ の影響

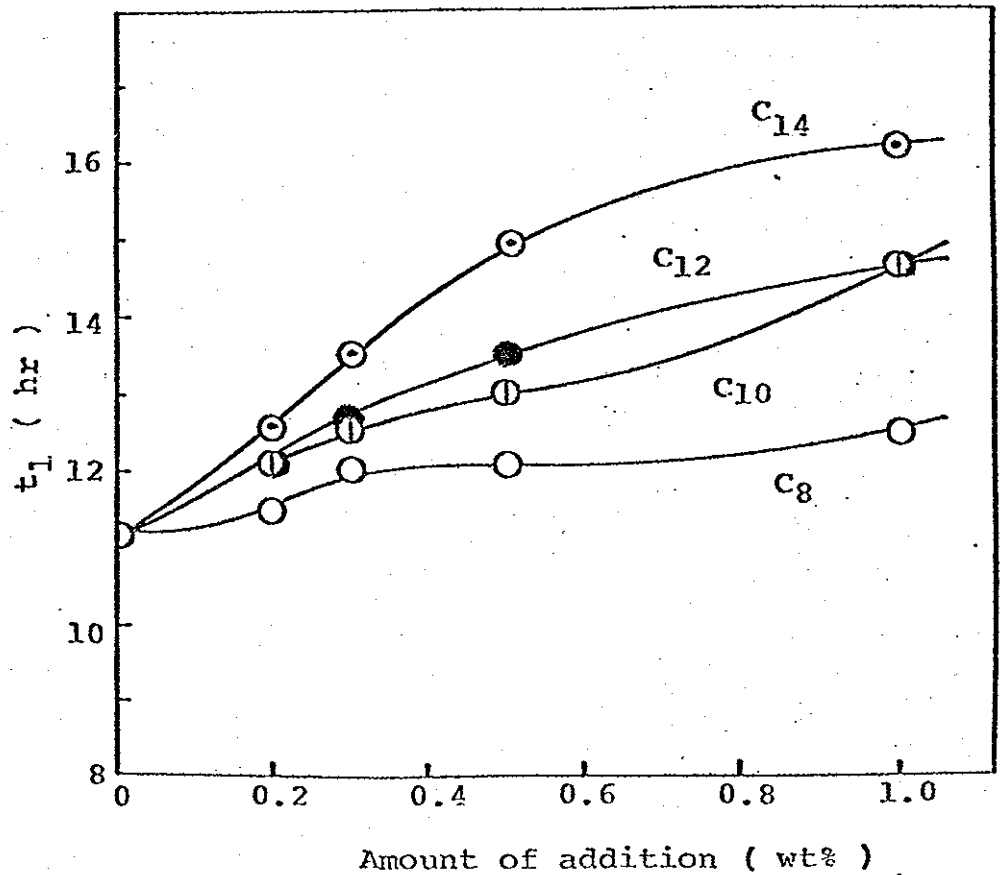


図3に α -スルホン化脂肪酸メチルエステルナトリウムの Ca_3SiO_5 の水和反応におよぼす影響を示した。 η が10,12の場合には12Nと同様の傾向を示し、ある添加濃度から τ_1 の急激な遅れを示し炭素鎖数の増加により遅延効果は増大している。しかし、 $\eta=14$ では、ほとんど影響がない。また、12Nなどに比べて τ_1 の遅れは小さい。

ポルトランドセメントにおいても同様の傾向が得られたが遅延効果は、 Ca_3SiO_5 の場合より小さく、第4章で考察したアルミネート相の影響と考えられる。

SGのポルトランドセメントの水和反応におよぼす影響を図4, 5に示した。初期の水和反応も12Nのように遅らせ、また、 τ_1 も12Nに比べてかなり低濃度から遅らせている。 Ca_3SiO_5 においては、かなり激しく遅れ0.02%添加で τ_1 は40 hr.であった。

6-4 考察

ポリエチレノキシ型陰イオン界面活性剤の影響においてエチレノキシ鎖

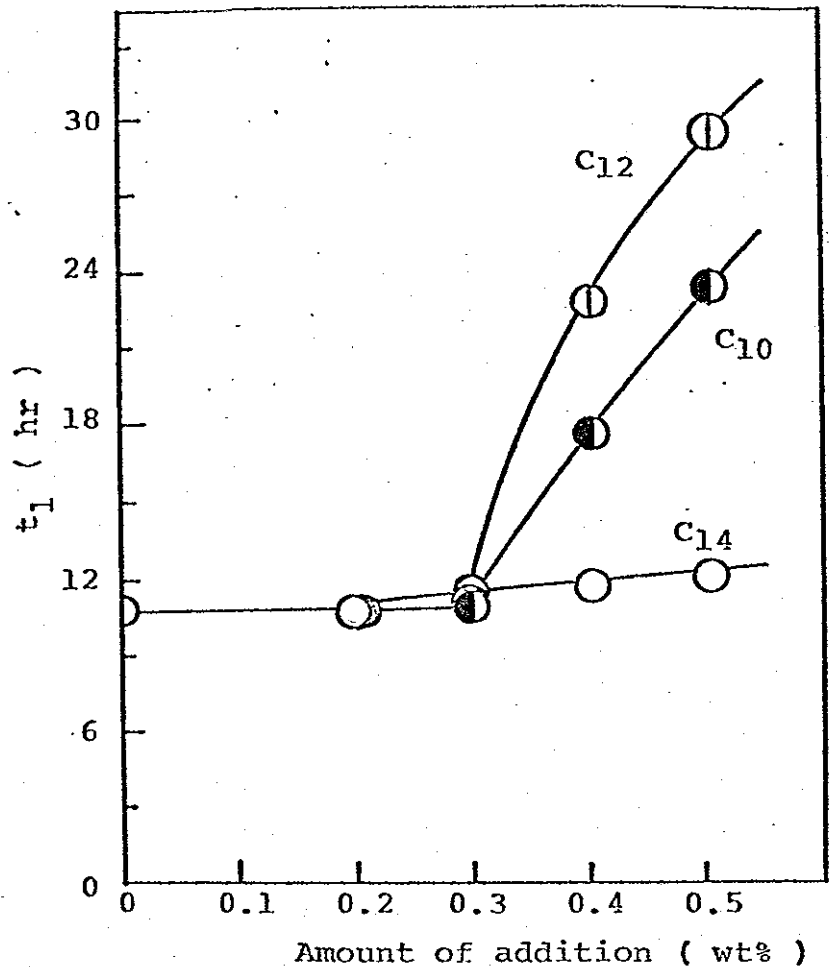


図3 Ca_3SiO_5 の水和反応におよぼす α -スルホン化脂肪酸メチルエステルナトリウムの影響

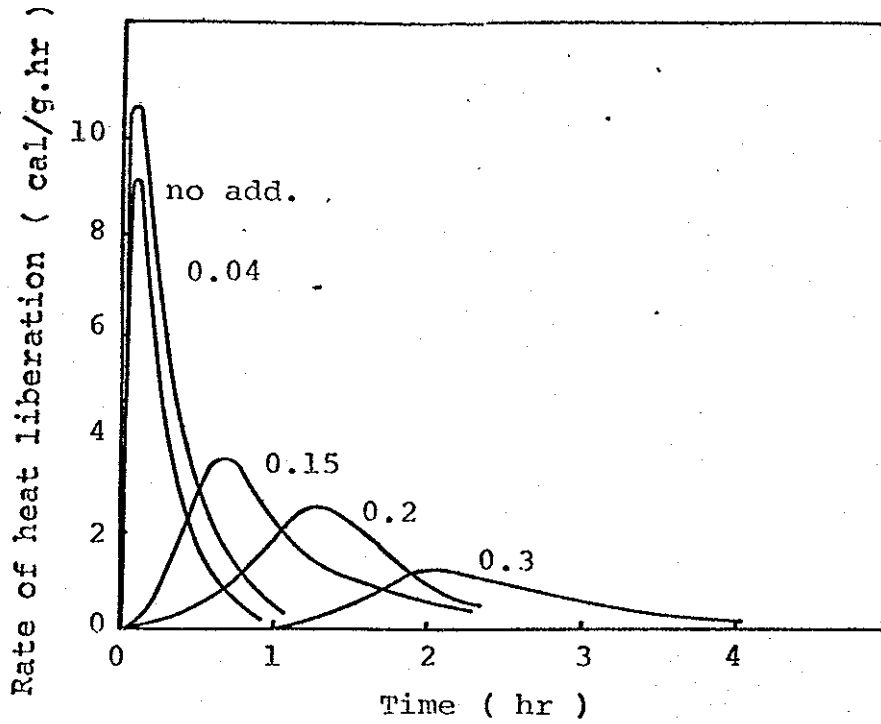
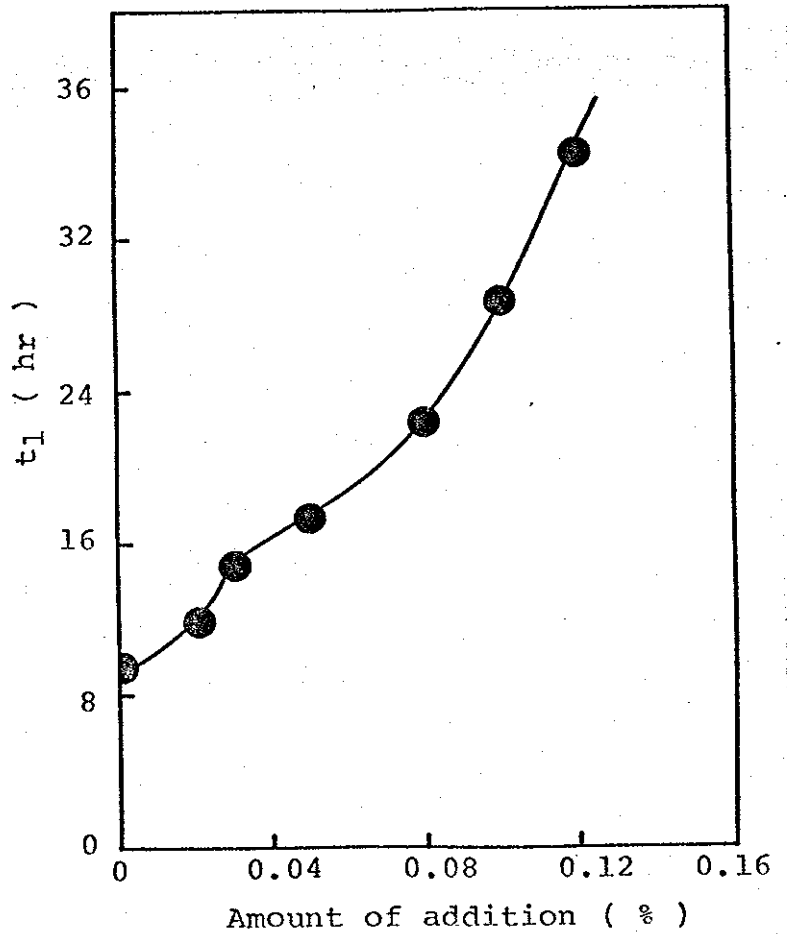


図4 ポルトランドセメントの初期水和反応におよぼすSGの影響

図5 ポルトランドセメントの水和反応におよぼすSGの影響



の増加とともに、つまり親水性の増大とともに遅延効果は低くなる。P=0のときには12Nと同様にある添加濃度から急激な遅延を示したが、遅延を示す濃度が高くなっていった。これは $-SO_4Na$ が $-SO_3Na$ よりも親水性が強く、また、12Nより疎水基が短いため添加濃度が高くなると密な吸着ができないためと考えられる。Pの増加とともにPVAと同様に添加量とともに徐々に τ_1 が遅れており³⁾ P=0のような急激な遅延を示さない。これは、図6にモデルを示したが、エチレンオキシ鎖の導入により明らかに密な吸着膜を形成しにくくなっている。そして、エチレンオキシ鎖も表面に吸着するため高分子であるPVAと同様の遅らせ方をする。また、P=10でP=5より遅延効果⁴⁾が大きくなっているのは、常盤が可溶化におけるホリエチレンオキシ型陰イオン界面活性剤の作用において、P=10ではエチレンオキシ鎖が疎水基として働くようになると述べていることと一致している。

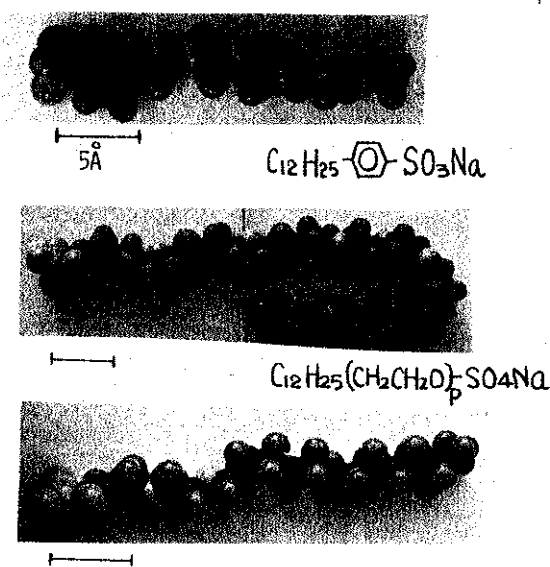


図6 12Nとホリエチレンオキシ型陰イオン界面活性剤のモデル

エチレンオキシ鎖数Pを3にして炭素鎖数を変えると、その増大にともない遅延効果は増加する。しかし、急激な遅延は現れず、エチレンオキシ鎖を有する場合には疎水基鎖長を長くし吸着しやすくさせても吸着形態までは変わらず密な吸着膜の形成が不可能になっていることを明らかにした。

α-スルホン化脂肪酸メチルエステルナトリウムは、C₁₀, C₁₂においては、ある添加濃度から急激に τ_1 を遅らせている。しかし、12Nに比べて τ_1 の遅れが小さいのは、ある程度、密な吸着膜を形成するが分枝しているため完全に密な吸着膜を形成するのが不可能と考えられる。また、C₁₄では立体障害の効果が大きく密な吸着膜を形成するのが不可能であり、 τ_1 をあまり遅らせていない。従って親水基と疎水基のバランス以外に分る構造の影響についても考察

を加える必要がある。

ポリエチレノキシ型陰イオン界面活性剤とα-スルホン化脂肪酸メチルエステルナトリウムは Ca^{2+} イオンに対する安定性がすぐれ、また気泡力も高い⁵⁾ので遅延作用の低い空気連行剤としても利用が可能であろう。

セッコウの溶解速度におよぼす SG, HCNS の影響を図7に示した。水-固体比を10とし液相を抽出し原子吸光分析により Ca^{2+} イオン濃度を求めセッコウの溶解度に換算した。

SG, HCNS などの Ca 塩の溶解度の高いもの、つまり Ca^{2+} イオンと錯体を形成するものは、無添加よりも飽和溶解度が高くなっている。笠井は、この現象をイオン封鎖とし、錯塩を形成するために水和反応は遅延すると述べている⁶⁾。しかし、第2章の $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_5$ の注水直後の水和反応の検討において、HCNS は、吸着することにより Ca^{2+} イオンの溶出を抑え水和反応を遅らせると考察した。また、 CaAl_2O_4 の水和反応に対して、HCNS は溶解を速くしていることが予想され、第2章に示したように発熱量がかなり増大していた。

間接的な証明ではあるが以上のことから SG のポルトランドセメントおよび $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_5$ の水和反応におよぼす影響を考えると、やはり今まで述べて来た有機物と同様に吸着することによって遅延作用を示すと考えるのが妥当であろう。ポルトランドセメントの C_1 , C_2 が 12N などと比べて低添加濃度より遅れだしている。また、沈降速度も低添加濃度から小さくなっていった。従って、介子

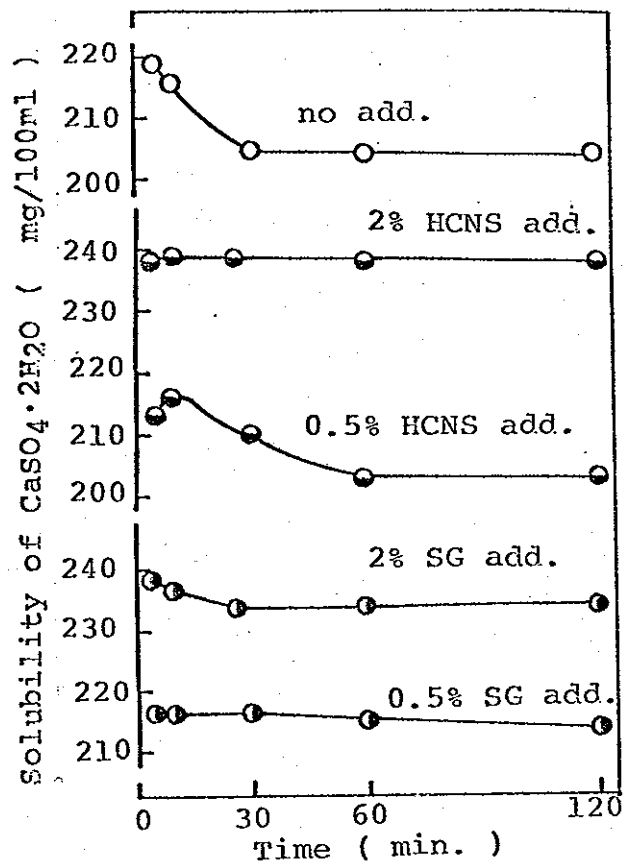


図7 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の溶解速度 (at 20°C)

間水素結合により分子占有断面積の大きな、しかも、親水基が交互に外側に向いていると思われる図8のような吸着形態を取っていると考えられる。しかし、SGは溶液中ですでに何分子か会合していると考えた方が妥当と思われる。吸着形態についてはさらに詳しい検討が必要である。

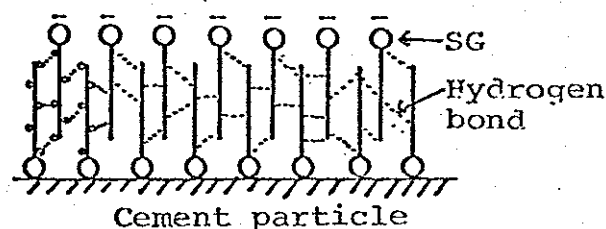


図8 グルコン酸ナトリウムの吸着模式図

6-5 まとめ

$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ とポルトランドセメントへの有機物の影響について疎水基と親水基のバランスや分子構造の影響をより明確にするために第3章、第5章の結果をもとに、さらに多くの有機物についてコンダクションカロリメーターを用いて検討を加えた。

スルホン酸ナトリウムより親水性の高いポリエチレンオキシド型陰イオン界面活性剤は遅延効果は低くなっている。また、カルボン酸ナトリウムより親水性の高くなっているグルコン酸ナトリウムは激しい遅延作用を示した。さらに、分枝していて分子構造の異なる α -スルホン化脂肪酸メチルエステルナトリウムは炭素鎖数が長くなり過ぎると遅延効果は低くなった。

以上のように親水基と疎水基のバランス、および分子構造に関して考察を加えた。これらの結果は、さらに第8章において総括する。

参考文献

- 1) 坂井悦郎, 山中清二, 大門正機, 近藤連一, 日化, 208 - 213 (1977).
- 2) 坂井悦郎, 大門正機, 近藤連一, 窯業協会誌投稿中.
- 3) 近藤連一, 大門正機, 坂井悦郎, 山中清二, セメント技術年報, 30, 49 - 52 (1976).
- 4) 常盤文克, 油化学, 19, 195 - 204 (1970).
- 5) E.A.Knaggs, J.A.Yeager, L.Varenyi and E.Fischer, J.Amer.Oil. Chem.Soc., 42, 805 - 810 (1965).
- 6) 笠井順一, セメント基礎化学討論会資料, (1972)p.57 - p.66
- 7) 龜木尚光, 須藤智義, 宮川継男, 笠井順一, 日化, 2063 - 2069 (1974).

第7章 高分子電解質とポルトランドセメントの相互作用

7-1 まえがき

高分子は食品、医薬品、コーティング工学や廃水処理などに広範に使用されている。コンクリートの分野でも、既に述べて来た通り高分子電解質は減水剤として使用されている。多くの研究者がポルトランドセメントや構成化合物の水和反応に対する¹⁾⁻⁴⁾影響やポルトランドセメントの流動性におよぼす⁵⁾⁻⁷⁾影響について検討を加えている。しかし、作用機構などについての系統的な研究は少ない。

本研究においては、高分子電解質の水和反応および分散性におよぼす影響について報告する。すでに第3章に報告したβ-ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルムアルデヒド縮合物(CNS)とポリスチレンスルホン酸ナトリウム(NaPSS)を比較し分子量の効果について考察する。第2章の結果より高分子電解質は、吸着することにより水合反応を遅延させ、陰電荷を与え分散性を向上させ流動性を良くしていた⁸⁾。従って減水作用の評価は本章では沈降速度を用いて検討した。

7-2 実験方法

P-スチレンスルホン酸ナトリウム(和光純薬k.k.製)10gを水20mlに溶かし、開始剤として1% $K_2S_2O_8$ を2ml, 4ml加え重合管中で60°Cで24時間反応させた。反応後、メタノールで沈析させる過し、さらにメタノールで洗浄した。残存しているメタノールを凍結乾燥で除去し試料のポリスチレンスルホン酸⁹⁾ナトリウムを得た。重合度(P)は極限粘度($[\eta]$)と次の関係が知られている。

$$[\eta] = 5.75 \times 10^{-4} P \text{ (in 0.5N NaCl aq. at } 20^\circ\text{C)} \dots (1)$$

それぞれの重合度は1380 (NaPSS-1), 2540 (NaPSS-2)であった。

上記のようにして得られたNaPSSと第3章と同様にHCNS(重合度 $n=10$) LCNS($n=5$)を高分子電解質として用いた。

水和反応速度、分散性への影響は第3章と同様にコンダクションカロリメーター、沈降速度により検討した。

また、吸着量の測定も第3章と同じく水-固体比を10とし、1時間吸着の後に遠心分離し紫外吸収スペクトルにより残存濃度を求め吸着量を測定した。用いた吸収波長はNaPSSで227nm, HCNSで229nmである。

7-3 実験結果

図1にCNSのポルトランドセメント、 Ca_3SiO_5 の水和反応におよぼす影響を、図2にNaPSSの影響を示した。

添加濃度の増大とともに徐々に水和反応が遅れている。そして、分子量の大きいHCNSのほうがLCNSより遅れ方が大きい。また、NaPSSについても同様であるが、NaPSSとCNSを比べた場合にNaPSSの方が分子量が大きいほど遅延効果が大きいとはいえない。

沈降速度はCNSが添加量とともに小さくなるのに対し、NaPSSは低添加濃度では大きくなりその後添加量の増大とともに減少する。図3に沈降速度と分子量の関係を示した。これにより低添加濃度から沈降速度を小さくする最適な分子量が存在すると思われる。

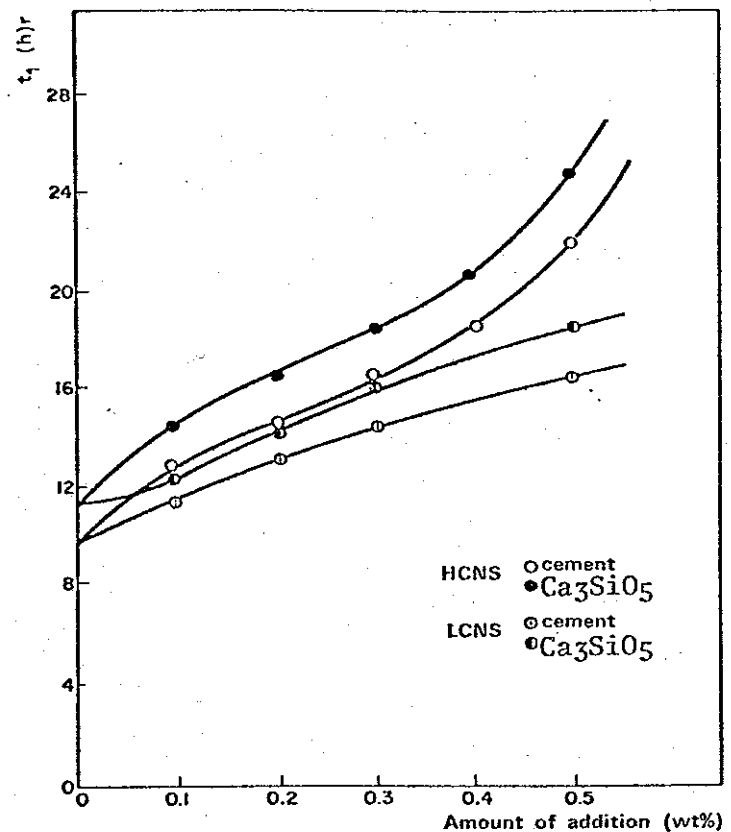


図1 ポルトランドセメントおよび Ca_3SiO_5 の水和反応におよぼすβ-ナフタリンスルホン酸ナトリウムホルムアルデヒド縮合物の影響

図2 ポルトランドセメントおよび Ca_3SiO_5 の水和反応におよぼすポリスチレンスルホン酸ナトリウムの影響

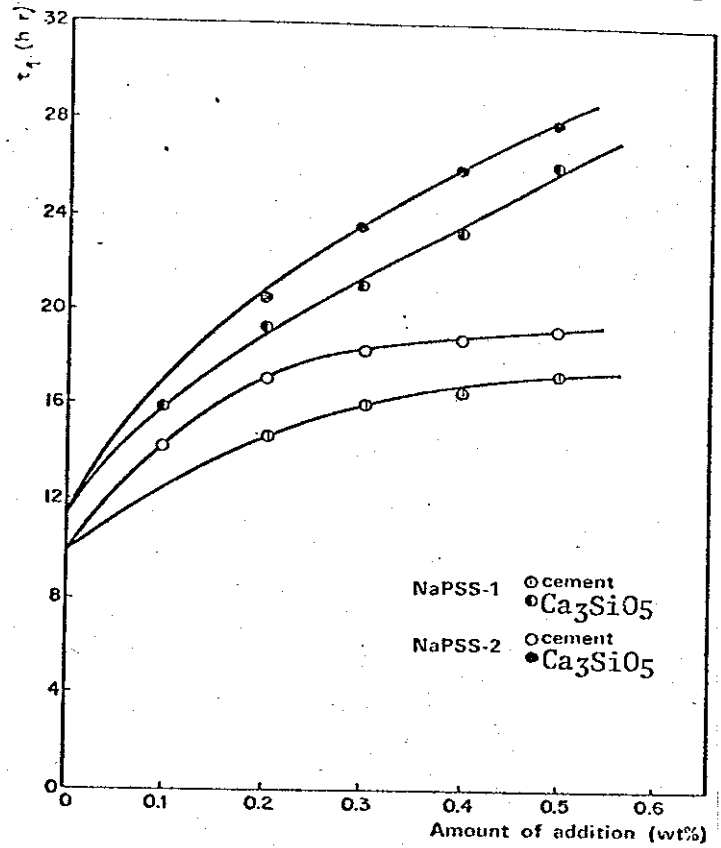


図3 沈降速度と分子量の関係

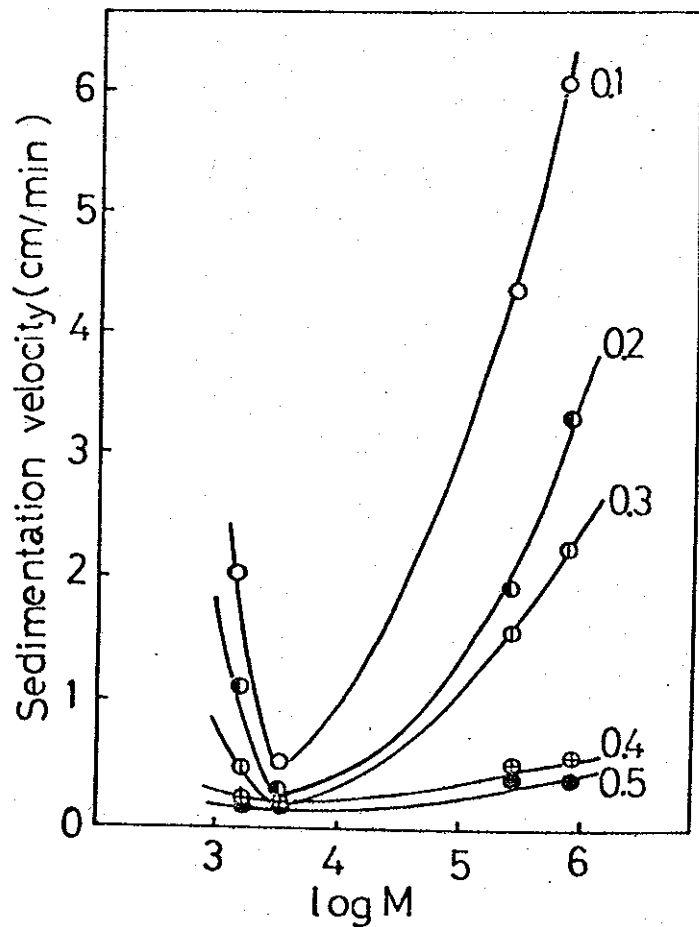


図4、図5にポルトランドセメントとCa₃SiO₅に対するCNS, NaPSSの吸着量を示した。CNSはラングミュア型¹⁾の吸着等温線を示し、NaPSSはH(high affinity)型を示した。しかし、CNSにおいてもDaimonとRoyは初めから吸着しないものが含まれているのを差し引いてやるとH型の吸着等温線になることを報告している。また、CNSにおいてはHCNSの方がLCNSより吸着量は大きく、NaPSSにおいてもNaPSS-2の方が分子量の小さいNaPSS-1より大きい。しかし、NaPSSとCNSではそれほど差がみられずCNSは高分子といってもどちらかというオリゴマーという言葉を用いた方がよいものであるためCNSとNaPSSを同様に扱うことには若干無理があると思われる。そこで、個々の場合について分子量の相違による影響を以下に考察するが、実用上分散作用についてはまとめて考察した。

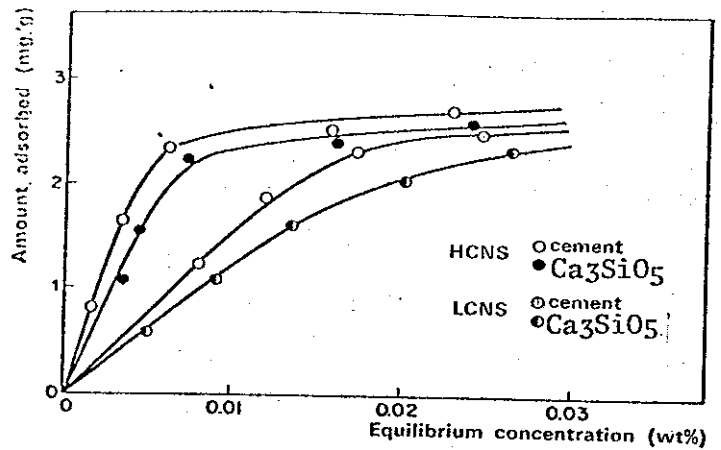


図4 Ca₃SiO₅ およびポルトランドセメントへのβ-ナフトレンスルホン酸ナトリウムホルムアルデヒドの縮合物の吸着量

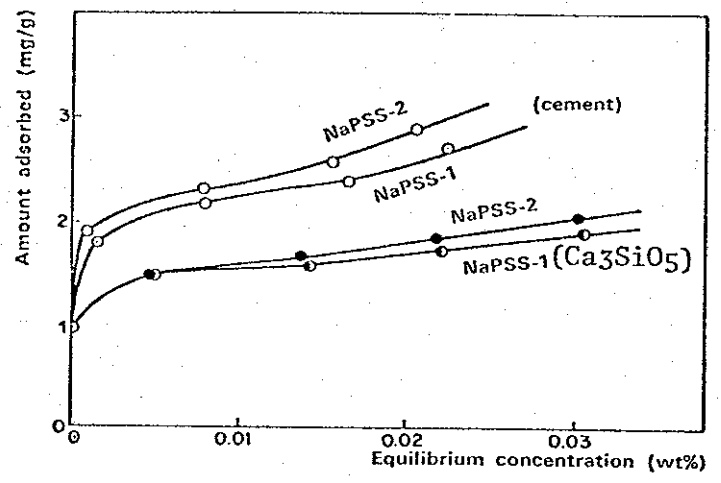


図5 ポルトランドセメントおよびCa₃SiO₅へのポリスチレンスルホン酸ナトリウムの吸着量

7-4 考察

第3章において、芳香族スルホン酸ナトリウムはセメント粒子表面に吸着す

ることによって遅延作用や分散作用を示すことを述べた。¹¹⁾

CNSにおいても、NaPSSにおいても分子量の大きいものの方が吸着量が増えている。一般に飽和吸着量 $[A_s]$ と分子量 $[M]$ の間には次の(2)式が知られている。

$$[A_s] = KM^\alpha \dots (2)$$

K は定数であり、 α の値により吸着形態を推測できる。CNS、NaPSSとも α は $0 < \alpha < 1$ の範囲であり、この場合は溶液中の形態を維持して吸着している¹²⁾と考えられ、図6のようなモデルで吸着していると思われる。なお、NaPSSは特に添加量の低いところでは、溶液中に伸びていると考えた方が妥当である。

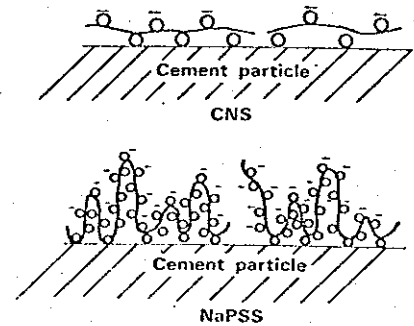


図6 吸着形態のモデル

高分子の吸着においてH型は良く観察されており、¹³⁾固体表面との親和性の高いことを示すものである。図7に示すように吸着量に対して

Ca_3SiO_5 の τ をプロットすると分子量の大きいものほど遅延効果が大きくなっている。しかし、12Nのような分子に比べて粒子を完全に疎水化することはできない。従ってある程度は添加量とともに徐々に水和反応を遅らせるが、12Nのように急激に水和反応を遅らせることはない。

低添加濃度のNaPSSは凝集作用を示し、添加量の増大とともに分散作用を示す傾向を示した。これは、添加量が低い場合には

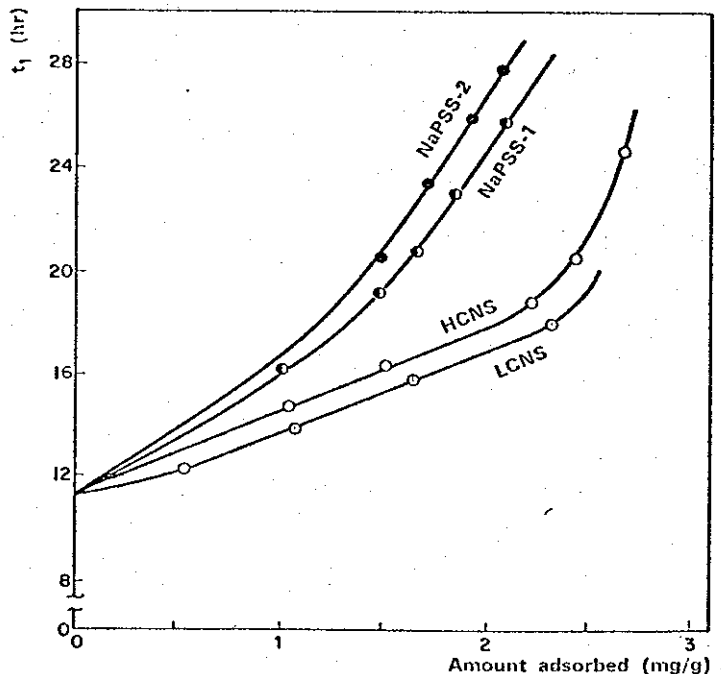


図7 Ca_3SiO_5 における τ と分子量の関係

NaPSSは液中に分子鎖を伸ばした形で吸着するため橋かけ効果¹⁴⁾により凝集する。添加量の増大とともに図6のような吸着形態¹⁵⁾⁻¹⁷⁾をとり陰電荷を与え、セメント粒子を分散させる。このような現象は、一般のコロイド-高分子系においてよく観察される。

それに対し、分子量の低いCNSは橋かけ効果による凝集は起こらず、添加量とともに沈降速度は減少している。しかし、短かすぎると吸着量が低いことにより、陰電荷を与える効果が小さくより分散性を良くするためにはある程度添加量を多くしてやる必要がある。また、分子量を上げすぎると低添加濃度において凝集作用を示し、分散性を向上させるためには、この場合も添加量を高くしてやる必要がある。

従って図3に示したように分散性を向上させる高分子電解質では最適な分子量が存在することが明らかとなった。

7-5 まとめ

ポルトランドセメントと Ca_3SiO_5 の水和反応とポルトランドセメントの分散におよぼす高分子電解質の影響をコンダクションカロリメーター、沈降速度により吸着量と関連させて検討を加えた。

ポルトランドセメントと Ca_3SiO_5 の水和反応は高分子電解質の添加量の増加とともに徐々に遅延した。また、沈降速度はNaPSSを添加すると添加量の増加にともない、一度大きくなった後再び小さくなった。それに対し、CNSは徐々に小さくなっており、セメントの減水剤としては最適な分子量を有することが必要である。

- 1) H.N.Stein, J.appl.Chem., 11, 474 - 482 (1961).
- 2) H.N.Stein, *ibid.*, 11, 482 - 492 (1961).
- 3) T.D.Ciach and E.G.Swenson, Cement & Concrete Res., 1, 143 - 158 (1971).
- 4) V.S.Ramachandran, *ibid.*, 2, 179 - 194 (1972).
- 5) G.M.Bruere and J.K.McGrowan, Australian J.appl.Sci., 9, 127 - 140 (1958).
- 6) A.Aignesberger and H.Krieger, Zement - Kalk - Gips, 21, 415 - 419 (1968).
- 7) A.Rauen, Cement & Concrete Res., 6, 57 - 62 (1976).
- 8) 近藤連一, 大門正機, 坂井悦郎, 山中清二, セメント技術年報, 31, 56 - 59 (1977).
- 9) M.Kato, T.Nakagawa and H.Akamatu, Bull.Chem.Soc.Japan, 33, 322 - 329 (1960).
- 10) C.H.Giels, T.H.Macewan, S.N.Nakhwa and D.Smith, J.Chem.Soc., 3973 - 3993 (1960).
- 11) 坂井悦郎, 山中清二, 大門正機, 近藤連一, 日化, 208 - 213 (1977).
- 12) 古沢邦夫, 界面化学セミナーテキスト (1978.7).
- 13) G.J.Fleer, L.K.Koopal and J.Lyklema, Kolloid z.u.z. Polymer 250, 689 - 702 (1972).
- 14) G.J.Fleer and J.Lyklema, J.Colloid & Interface Sci., 46, 1 - 12 (1976).
- 15) A.S.Michaels, Ind.Eng.Chem., 46, 1485 - 1490 (1954).
- 16) F.L.Sanders and J.W.Sanders, J.Colloid Sci., 11, 260 - 271 (1956).
- 17) T.L.Pugh and W.Heller, J.Polymer Sci., 54, 219 - 227 (1960).

第8章 化学混和剤の選択法に関する一考察

8-1 まえがき

セメントの水和反応におよぼす有機化合物の影響は、多くの研究者により検討されているが、その影響について系統的に検討を加えることは今後の発展の展望を得るため重要である。減水剤は超高強度コンクリート、フレッシュコンクリートのポンプアップなどに役立ち、遅延剤は常温での使用のみならずサーモセットセメント、また最近では高深度油井セメント、地熱発電用セメントなどエネルギー問題の解決にも役立ち始めている。

従来の研究は Young¹⁾ によって分類整理され、山本²⁾ により分子構造の面から系統的な検討が加えられ始めているが、総合的研究は少ない。また報告されている有機物には、特に実用面で重要な界面活性剤に属するものは少ない。

遅延作用はセメントと水の固液界面にのみ着目した場合、沈殿被膜の形成と吸着膜形成の2種類に分類される。従来取り扱われている有機物は前者に属するものが多く、鈴木³⁾と西や田中⁴⁾らにより報告され、著者らも確かめているがマロン酸、酒石酸、クエン酸、シュウ酸、ケイ皮酸、サッカロースなどが含まれる。ただし、これらは溶解度のみならず沈殿の形状などの検討も必要であろう。また、有機物に限らず無機物でもフッ化物、リン酸塩⁵⁾、ホウ酸塩⁶⁾、などの陰イオンを含むものと、塩素イオン自身は促進剤用をもつが塩化物でも $MgCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $CdCl_2$ などの陽イオン⁷⁾を含むものは難溶性のカルシウム塩や水酸化物を生成し遅延作用を示す。

本章では前章までに報告した吸着膜形成による水和の遅延や分散性の向上に着目して有機物の選択法について検討を加える。

8-2 選択法に関する考察

前章までに報告したものは陰イオン性の有機物であった。図1, 2, 表1に陽イオン, 非イオン性の有機物の水和反応におよぼす影響を示した。

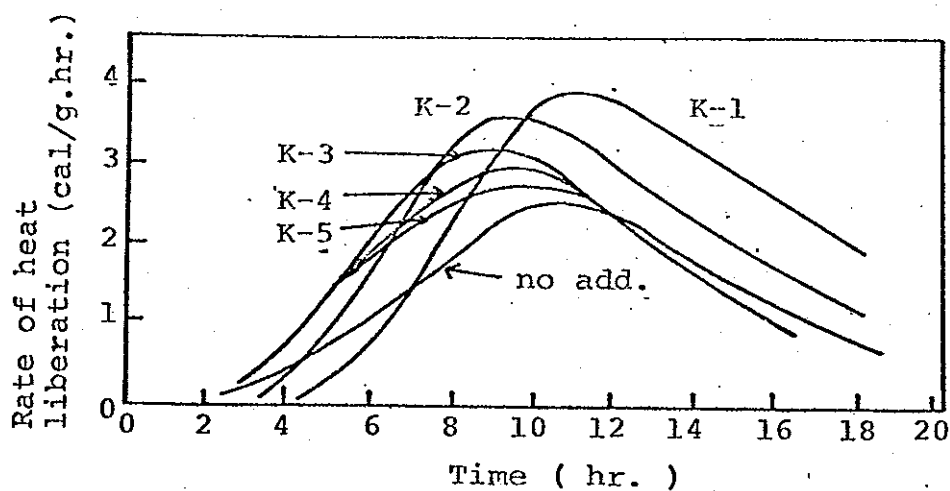


図1 陽イオン性有機化合物の Ca_3SiO_5 の水和反応におよぼす影響 (1% 添加)

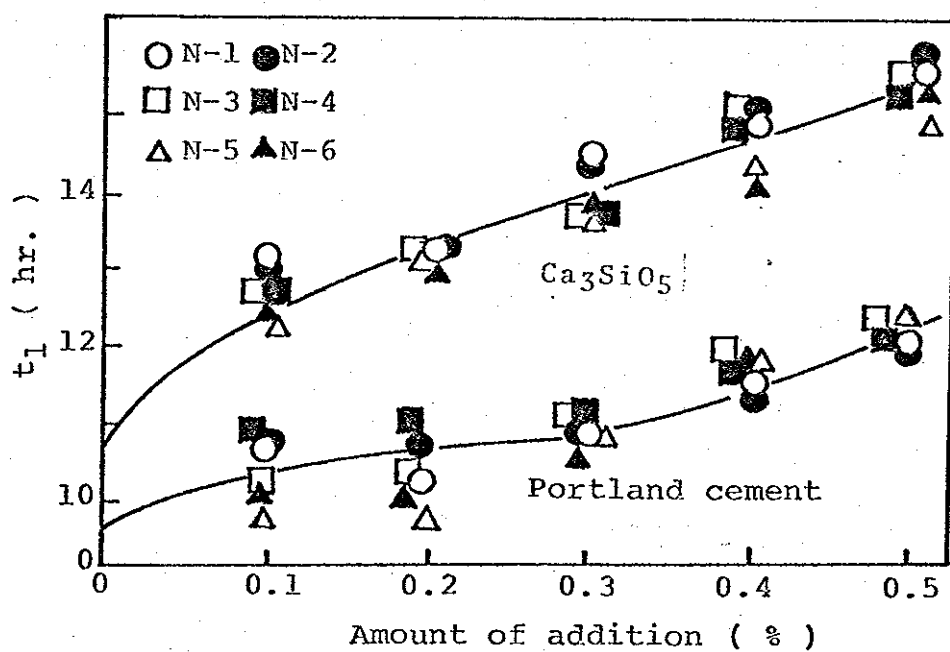


図2 PVAのポルトランドセメントと Ca_3SiO_5 の水和反応におよぼす影響

表 1 非イオン性有機化合物の影響

a) Alcohols		Portland cement (t1)		Ca ₃ SiO ₅ (t1)			
Additives	Amount of add. (wt%)	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH
no add.		9.7	9.7	9.7	11.2	11.2	11.2
0.2		12.5	12.2	12.2	12.5	12.1	12.1
0.3		12.5	12.7	12.5	12.7	13.0	12.5
0.4		12.7	13.0	13.2	13.0	13.0	12.7
0.5		13.5	13.5	13.5	13.2	13.0	13.0
b) Surfactants							
Additives	HB	Amount of add.	t1 (hr.)				
			Portland cement	Ca ₃ SiO ₅			
POEO	13.1	0.5 wt%	12.0	13.0			
POEN	12.2	0.5 wt%	12.0	13.0			

陽イオン性の有機物は Cl^- イオンによる促進効果が観察され無機電解質について行った考察⁷⁾が適用できる。

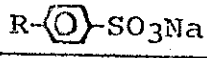
非イオン性の有機物は吸着することによりある程度の遅延作用を示すが、疎水基鎖長の効果もそれほどなく、非イオン性界面活性剤においては親水基が長くなるため密な吸着が困難になり遅延⁸⁾効果は、かえって小さい。PVAも水素結合により吸着し水和反応を遅らせているが、それほど激しくなくケン化度、重合度の差は見られなかった。

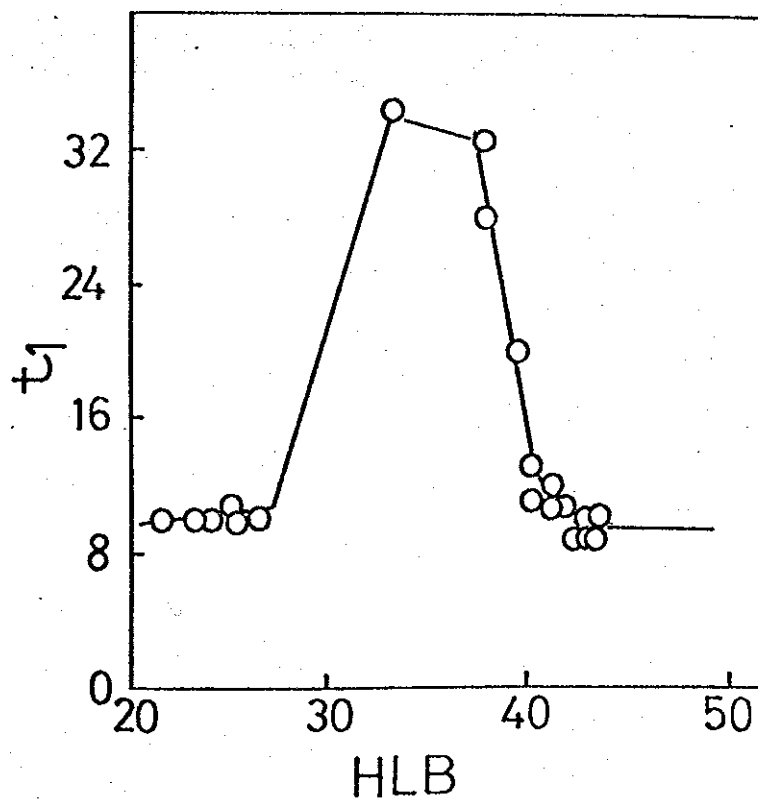
陰イオン性のものは陽イオン、非イオン性のもの比べて遅延効果は大きくStein⁸⁾の結果と一致している。従ってセメント表面は初期に正電荷をもつようになり、それに陰イオン性の有機物が吸着し水和反応を遅らせたり、分散性を向上させるのが妥当であろう。セメントの表面の荷電については、Tadros⁹⁾は正としており、有機物の吸着により陰電荷を帯びるようになるとするErmsbergerとFrance¹⁰⁾、服部¹¹⁾、DaimonとRoy¹²⁾の実験結果から考えても妥当であろう。

さらに、Stein¹³⁾はカルシウムシリケートやその水和物の0.01 N NaOH中での ζ -電位を測定し、 Ca^{2+} イオン濃度の対数に比例し ζ -電位が増大し、トバモライトでは 4×10^{-3} mole/l以上の Ca^{2+} イオン濃度で正になるとしている。これは第2章で報告した $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ の注水直後の水和反応における初期の Ca^{2+} イオン濃度の値と比較的一致している。この点から考えても上記の説明は妥当と思われる。

陰イオン性の有機物の影響については親水基と疎水基のバランス、分子構造の相違により遅延作用が大きく異なっていた。親水基と疎水基のバランスは、HLB値で評価できる。HLB基数を用いて計算したHLB値を表2に示した。また、グルコン酸ナトリウムのHLB値は33.3であった。ポルトランドセメントに0.5%添加した場合の τ_1 とHLBの関係を図3に示した。但し、グルコン酸ナトリウムの場合には0.12%添加である。HLBが25~40のものが τ_1 を遅らせていることがわかる。

表2 用いた有機化合物のHLB値

R-  SO ₃ Na	HLB	NaC _n (EO) _p S	HLB
BS	43.0	n=12 p=0	40.0
p-TS	42.5	p=3	41.0
p-EBS	42.0	p=5	41.7
12N	37.3	p=10	43.3
12T	37.3	p=3 n=8	42.9
BNS	39.7	n=10	41.9
R _n COONa		n=12	41.0
n=1	25.6	n=14	40.0
n=2	25.2		
n=3	24.7		
n=5	24.0		
n=6	23.3		
n=9	21.8		

図3 HLBと γ の関係(0.5%添加)

そこで、山本の求めたゾーレンのモルタルの凝結時間に対する添加剤を加えたモルタルの凝結時間の百分率 T をHLBに対してプロットした。なお、HLBを算出するに当たり次のことを仮定した。

1) グルコン酸ナトリウムの結果から、有機物は垂直に吸着する。そして、吸着するカルボン酸は完全に解離する必要があるので一つの $-COOH$ は $-COONa$ として計算する。

2) ベンゼン環はC数を3とした。

1), 2) の仮定にもとづきHLBを計算すると表3のようになり、そのHLBと T の関係を図4に示した。

表3 T と有機物のHLB

Structural formula	HLB	T	Structural formula	HLB	T
(1) $\text{HOOC} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{OH} \end{array} \text{COOH}$	29.6	278	(14) EDTA	48.4	139
(2) $\text{HOOC} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array} \text{COOH}$	33.9	257	(15) $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	27.7	102
(3) $\text{HOOCCH}_2 - \begin{array}{c} \text{C} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \text{CH}_2\text{COOH}$	30.8	254	(16) $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	27.3	110
(4) $\text{HOCH}_2 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{OH} \end{array} \text{COOH}$	33.2	300	(17) $\text{HOOCCH}_2 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{OH} \end{array} \text{COOH}$	29.2	198
(5) $\text{CH}_3 \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array} \text{COOH}$	26.9	207	(18) $\text{HOOC} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{OH} \end{array} \text{COOH}$	31.0	254
(6) $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	11.3	92	(19) $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	9.4	127 98 198
(7) $\text{C}(\text{CCH}_2\text{OH})_4$	12.2	102			122
(8) $\text{CH}_3 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{OH} \end{array} \text{COOH}$	27.1	102	(20) $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	26.6	103 102
(9) $\text{C}_2\text{H}_5 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{OH} \end{array} \text{COOH}$	26.6	100			131
(10) $\text{C}_6\text{H}_5 - \begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{OH} \end{array} \text{COOH}$	26.1	107	(21) $\text{HO} - \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} - \text{OH}$	11.3	239
(11) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2 \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array} \text{COOH}$	28.6	292			257
(12) $\text{HOOCCH}_2 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \text{CH}_2\text{COOH}$	29.9	139	(22) $\text{HO} - \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} - \text{OH}$	30.4	217
(13) $\text{HOOCCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	38.3	134			

$T = (\text{有機物を添加した場合の凝結時間} / \text{ゾーレンモルタルの凝結時間}) \times 100$
山本, セメント技術年報

30 から40の範囲でTが大きくなっており、遅延効果が現われている。しかし、O, P, M 配向などに関する評価は不可能である。また、CNSのようなもののHLBはあまり意味のないものになってしまう。そこでさらに分子構造の影響を考慮する必要がある。

乳化、分散、ぬれなどの界面現象における界面活性剤の作用を特に分子構造の面から検討を加える試みが佐々木によりなされ

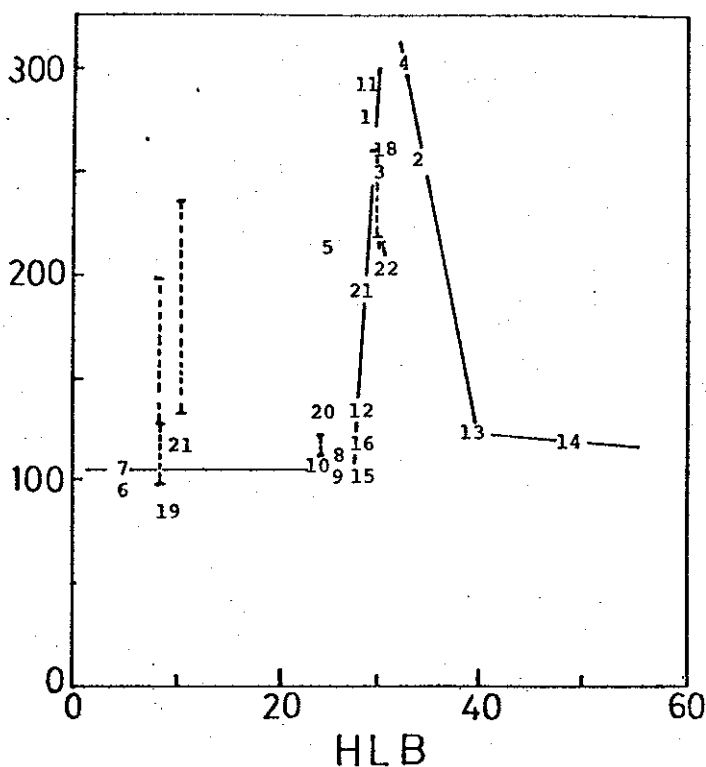


図4 HLBとTの関係

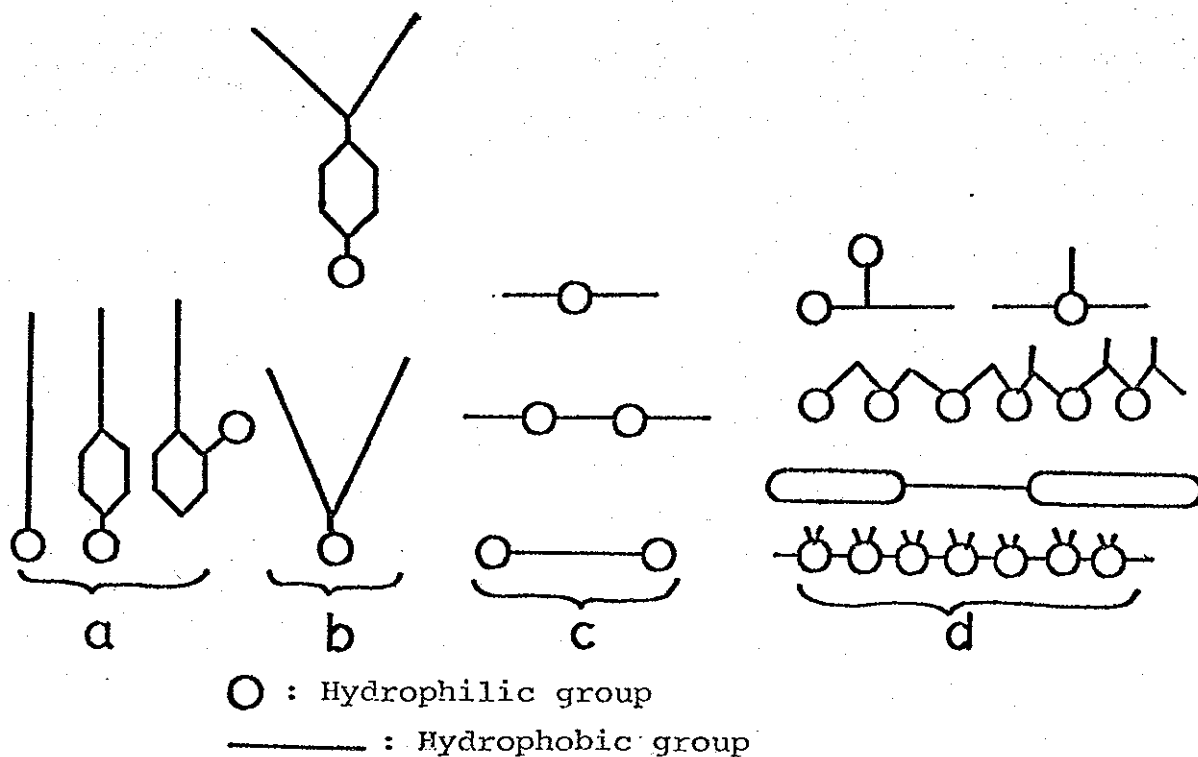


図5 界面活性剤の分子構造による分類 (佐々木, 油化)

れている。図4は佐々木の提唱したものであり左に行くほど気液界面に有利に作用し、右に行くほど固液界面に有利に働く。セメントと有機化合物の作用において、遅延作用と減水作用は固液界面が、空気連行作用では気液界面が重要となる。

遅延作用はセメント粒子表面に吸着膜を形成し、水との接触を妨げることであるとすると固液界面での親和性を減少させることになり、固液界面において(－)の界面活性となる。逆に減水作用すなわち分散作用は固液界面の親和性を増大させることであるから、固液界面において(＋)の界面活性となる。空気連行作用においては気液界面の親和性を増大させるから気液界面において(＋)の界面活性となる。以上をもとに図4において選択法を述べると次のようになる。

遅延剤としては固液界面に有利でない α グループを選んでやれば良く、 α グループ内においては親水基と疎水基のバランスが重要であり、本研究では、HLBが25～40の範囲にある必要がある。また、図4に示したようにオキシカルボン酸ではグルコン酸ナトリウムのように α グループと同様の吸着形態を仮定して求めたHLBで遅延作用を評価することが可能であると思われる。

減水剤としては、固液界面において(＋)の界面活性を示す α グループを選んでやれば良いことになる。しかし、第7章で述べたように適当な分子量が必要となる。⁽¹⁷⁾

空気連行剤としては気液界面に有利な α グループを選択すれば良い。また、HLB、電荷を考慮することにより遅延作用の低い空気連行剤の選択も可能となる。しかし、泡の細かさなどの詳しい検討も当然必要と思われる。

以上、有機質混和剤の選択法に関する一つの考えを示した。これらにもとづき、さらにデータが蓄積されれば、より正確な選択法が確立できるであろう。

参考文献

- 1) J.F.Young, Cement & Concrete Res., 2, 415 - 433 (1972).
- 2) 山本泰彦, セメント技術年報, 27, 148 - 152 (1973).
- 3) 鈴木節三, 西晴哉, セメント技術年報, 13, 160 - 170 (1959).
- 4) 田中弘文, 村上恵一, 小松忠明, 窯業協会誌, 75, 54 - 62 (1967).
- 5) W.Lieber, Zement-Kalk-Gips, 26, 75 - 79 (1973).
- 6) 内川浩, 宇智田俊一郎, セメント技術年報, 31, 30 - 33 (1977).
- 7) R.Kondo, M.Daimon, E.Sakai and H.Ushiyama, J.appl.Chem. & Biotechnol., 27, 191 - 197 (1977).
- 8) H.N.Stein, J.appl.Chem., 11, 482 - 492 (1961).
- 9) M.E.Tadros, J.Skalny and R.S.Kalyoncu, J.Amer.Ceram.Soc., 59, 344 - 347 (1976).
- 10) F.M.Ernsberger and W.G.France, Ind.Eng.Chem., 37, 598 - 600 (1945).
- 11) 服部健一, コンクリート工学, 14(3), 12 - 19 (1976).
- 12) M.Daimon and D.M.Roy, Cement & Concrete Res., 8, 753 - 764 (1978).
- 13) H.N.Stein, J.Colloid & Interface Sci., 28, 203 - 213 (1968).
- 14) 佐々木恒孝, 油化, 17, 116 - 124 (1968).
- 15) "表面工学講座 2 表面の一般的物性", 朝倉書店 (1971)p.71 - p.81
- 16) 界面活性剤の機能と作用に関するセミナーレテキスト (1977) p.1 - p.11
- 17) R.Kondo, M.Daimon and E.Sakai, il Cemento, 225 - 230 (1978.3).

第9章 総括

本論文はポルトランドセメントとその構成化合物の水和反応および流動性に対する有機質混和剤の作用機構について有機化合物の親水基と疎水基のバランスと分子構造に着目して系統的に研究を進めた。

その結果、有機質混和剤の遅延作用、減水作用およびセメントの水和反応機構について従来の研究結果を総合し、さらに新しい知見を得ることができた。以下に各章で得られた結果を総括する。

第1章「緒論」

研究を行うに当たり、既往の研究を吟味検討し本研究の意義目的ならびに方針を述べた。

第2章「セメントの水和反応と流動性について」

遅延作用と関連して重要である Ca_3SiO_5 固溶体の注水直後の水和反応について恒温壁カロリメーターを用い従来の理論と比較し検討を加えた。そして、液相組成などに関連させ水合機構を論じた。また、有機物を添加して遅延作用についても検討を加えた。

Ca_3SiO_5 固溶体の水和により注水直後2段階に起こる発熱は、従来のトポ化学反応説により説明できる。最初の発熱は初期水和物の生成であり2番目は Ca^{2+} イオンのゆっくりした放出をともなう第2水和物の核形成と考えられる。

有機物は末水合粒子や初期水和物に対して吸着することにより、前述の1段階目の反応を抑えることや、2段階目の反応を遅らせることにより続いて起こる Ca_3SiO_5 固溶体の主反応を遅延させる。また、液相反応で進行する CaAl_2O_4 の水和反応におよぼす影響と比較することにより、水和反応機構をもとに遅延作用を検討する必要があることを明らかにした。

さらに、レオロジカルな測定によりセメントペーストの流動性について、検

討を加え、有機物の減水作用について論じた。

減水作用は陰イオン性の有機化合物が吸着することにより陰電荷を与えセメント粒子の分散性を向上させセメントペーストの流動性を高めることである。

第3章 「 Ca_3SiO_5 固溶体とポルトランドセメントの水和反応におよぼす芳香族スルホン酸ナトリウムの影響」

疎水基鎖長、分子構造の異なる各種芳香族スルホン酸ナトリウムのセメントの水和反応への影響を改良した多点式コンダクションカロリメーターにより検討を加え、分散作用、吸着量と関連させ論じた。

多点式コンダクションカロリメーターは従来の双子型の利点をそこなうことなく、セメントの品質管理や添加剤の影響を広範に検討するには有用である。

疎水基鎖長、分子構造の相違によって遅延作用、分散作用は異なっていた。末端にのみ親水基を有し、疎水基鎖長の短いものはほとんど影響を与えない。それに対し疎水基鎖長の長いものは、ある添加濃度で密な単分子吸着膜を形成し水和反応を急激に遅延させ凝集作用を示す。さらに、2分子吸着が起こると水和反応はより遅延されるが分散作用を示す。一方、分子鎖中に親水基を有しているものは添加量とともに徐々に水和反応を遅延させるが、表面に平らに吸着することにより陰電荷を与え分散性を向上させている。また、従来、別々と考えられていた分散作用と遅延作用は関連していることを明らかにした。

第4章 「 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ および $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系の水和反応におよぼす芳香族スルホン酸ナトリウムの影響」

アルミネート相は有機物との相互作用が大きく、 C_4AH_n などの水和物は層間に有機物を取り込むことが知られている。これは減水剤などの有機質混和剤の有効な利用という面からは問題となる。そこで、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ および $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系の水和反応におよぼす影響を検討した。

$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ の水和反応において直鎖の芳香族スルホン酸ナトリウムは C_4AH_n - 有機化合物複合体を生成しているが、これは遅延作用の主な原因とはならず

シリケート相の場合と同様に有機物の吸着により水和反応を遅延させる。

$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系においても同様である。また、シリケート相と比べて影響を与える有機物の濃度が非常に高く、水和物の生成による比表面積の増大以外に、吸着した有機物のすべてが表面で有効に働いているわけではないことを示している。

第5章「 Ca_3SiO_5 固溶体とポルトランドセメントの水和反応におよぼす脂肪酸カルボン酸ナトリウムの影響」

スルホン酸ナトリウムより親水性の弱いカルボン酸ナトリウムにおいて疎水基鎖長を変化させ、水和反応におよぼす影響について吸着量、“ぬれ”と関連させ検討した。

カルボン酸ナトリウムではスルホン酸ナトリウムの場合と異なり、疎水基鎖長を長くすると遅延作用は現われなくなる。初期における浸透速度法により求めた“ぬれ”の低下から考えて、疎水基鎖長の長いカルボン酸ナトリウムは初期にセメント表面に不溶性のカルシウム塩を析出するが表練中に剥離しスカムを形成し遅延作用を示さない。従って、単に疎水基鎖長の長さのみならず疎水基と親水基のバランスが重要である。

第6章「ポリエチレンオキシ型陰イオン界面活性剤、 α -スルホン化脂肪酸メチルエステルナトリウムおよびグルコン酸ナトリウムの影響」

遅延作用におよぼす分子構造、疎水基-親水基のバランスの効果をより明確にするため、スルホン酸ナトリウムより強い親水基を有するポリエチレンオキシ型陰イオン界面活性剤、末端に親水基を有しない α -スルホン化脂肪酸メチルエステルナトリウム、さらにはカルボン酸ナトリウムより親水性が強くなっているグルコン酸ナトリウムを用いて、ポルトランドセメントと Ca_3SiO_5 固溶体の水和反応におよぼす影響を検討した。

ポリエチレンオキシ型陰イオン界面活性剤では、エチレンオキシ鎖の導入により親水性が増加し吸着力が低下し、しかも、密な吸着膜の形成が不可能になるため、それほど水和反応を遅延させていない。また、分枝している α -スル

ホニ化脂肪酸メチルエステルナトリウムは、ある添加濃度から急激に水和を遅延させるが疎水基鎖長が長くなると立体障害のために密な吸着膜の形成が不可能になるため遅延作用は低くなっている。

グルコン酸ナトリウムは、かなりの低濃度から遅延作用、分散作用を示している。これは、分子間水素結合をした吸着形態をとるためと考えられる。

第7章「ポルトランドセメントと高分子電解質の相互作用」

ポリステレンスルホン酸ナトリウムと β -ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルムアルデヒド縮合物を用いて高分子電解質の遅延作用、分散作用への分子量の影響について検討した。

どちらも添加量とともに徐々に水和反応を遅らせる。分散作用は高分子であるポリステレンスルホン酸ナトリウムは低添加濃度では橋かけ効果による凝集を示し、添加濃度の高い場合は電荷効果による分散作用を示す。それに対し、分子量の低い β -ナフタレンスルホン酸ナトリウム縮合物では橋かけ効果による凝集は観察されなかった。また、あまり分子量が低いと吸着量の減少により分散作用は悪くなり、適当な分子量が必要であることを明らかにした。

第8章「化学混和剤の選択法に関する一考察」

有機質混和剤の選択法について、親水基と疎水基のバランス、分子構造に着目して検討した。

セメント粒子表面は初期の水和により正電荷をもつようになるため陰イオン性のものが、非イオン、陽イオンに比べて相互作用が大きい。陰イオン性有機化合物において、遅延剤としては末端にのみ親水基を持つものが良く、HLBがだいたい25~40のものが遅延作用を示す。空気連行剤としても同様の分子構造のものが良く、HLBを考慮して、遅延作用の低いものの選択が可能となる。減水剤としては分子鎖中に親水基を有するものが良いが適当な分子量が必要である。

第9章「総括」 本論文の内容を要約している。

付 記

本論文は著者が東京工業大学理工学研究科修士ならびに博士課程に在学した1974年4月より1979年3月にわたって、同工学部無機材料工学科材料加工講座において行った研究をまとめたものである。

研究の推行および論文のまとめにあたり、学内学外の諸先生方、特に指導教官である本学近藤連一教授、大門正機助教授ならびに守田川重和教授、加藤誠軌教授、長滝重義助教授、森川陽助教授、また、東海大学工学部佐々木恒孝教授、東京理科大学薬学部小石真純教授には御教示を得ることが多かった。また本学星野芽夫助教授には装置の使用にご便宜を与えていただいた。

株式会社東京理工萩原清市氏には、熱量計の改良に御協力いただいた。また花王石鹼株式会社服部健一博士には、助言をいただき、装置の使用、試料の提供にもご便宜を与えていただいた。さらに、電気化学工業株式会社安藤哲也、守田川秀行両氏、日本油脂株式会社井手袈沙市氏には試料の提供にご便宜をいただいた。

東京工業大学助手・後藤誠丈博士、助手・浅賀喜与志博士、助手・林剛氏、技官・大沢栄也氏、さらには岩崎孝氏（現在、秩父セメント株式会社中央研究所）、見勢信猛氏、水沼達也氏、ユネスコ留学生であったDr. K. Raina（現インド国立セメント研究所）、研究生であった三菱鉱業セメント株式会社中央研究所山中清二氏ならびに近藤、大門研究室の方々には、実験や討論を通じてご協力いただいた。

本論文を完成するにあたり、これらの方々には深く感謝の意を表します。

発表論文

坂井悦郎, 難波任太郎, 柿木英夫, 「スチレンゲリット絹糸の水和リマーの分子量と力学的性質」, 日蚕雑, 43, 478 - 482 (1974).

近藤連一, 大門正機, 坂井悦郎, 岩崎孝, 「エーライトおよびセメントの水和反応速度にあよぼす無機電解質の作用機構」, セメント技術年報, 29, 57 - 61 (1975).

近藤連一, 大門正機, 坂井悦郎, 山中清二, 「エーライトおよびセメントの水和反応速度にあよぼす有機化合物の影響」, セメント技術年報, 30, 49 - 52 (1976)

R.Kondo, M.Daimon, E.Sakai and H.Ushiyama, "Influence of Inorganic Salts on the hydration of Tricalcium Silicate", J.appl.Chem. & Biotechnol., 27, 191 - 197 (1977).

坂井悦郎, 山中清二, 大門正機, 近藤連一, 「セメントの初期水和反応速度にあよぼす芳香族スルホン酸ナトリウムの影響」, 日化, 208 - 213 (1977).

近藤連一, 大門正機, 坂井悦郎, 山中清二, 「セメントの流動特性および水和反応にあよぼす高分子の影響」, セメント技術年報, 31, 56 - 59 (1977).

R.Kondo, M.Daimon and E.Sakai, "Interaction between Cement and Organic Polyelectrolytes", il Cemento, 225 - 230 (1978.3).

坂井悦郎, 大門正機, 近藤連一, 「セメントと Ca_3SiO_5 の初期水和反応速度にあよぼす脂肪族カルボン酸ナトリウムの影響」, 窯業協会誌印刷中

E.Sakai, K.Raina, K.Asaga, S.Goto and R.Kondo, "Influence of Sodium Aromatic Sulfonates on the hydration of Tricalcium Aluminate with or without Gypsum" Cement & Concrete Res. to be published.