

凝結遅延性におよぼす有機化合物の 化学構造に関する基礎的研究

竹内 徹¹・長瀧重義²・大即信明³ 田麦典房⁴

¹正会員 藤沢薬品工業株式会社 特薬研究所 (〒300-26 茨城県つくば市東光台5-2-3)

²正会員 工博 新潟大学教授 工学部建設学科 (〒950-21 新潟市五十嵐二の町8050)

³正会員 工博 東京工業大学教授 工学部開発システム工学科 (〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1)

⁴藤沢薬品工業株式会社 特薬研究所所長 (〒300-26 茨城県つくば市東光台5-2-3)

コンクリートの凝結遅延により、施工可能時間の延長、コンクリートの一体化およびコンクリートの長時間貯蔵等の様々な効果が期待される。本研究は、卓越した凝結遅延性を有する凝結遅延剤を探索することを目的として、有機化合物の炭素鎖長、化学構造中の官能基の種類、数および組合せを系統的に変化させ、化学構造とセメントの水和反応の遅延性との関連を検討したものである。また、セメントペースト液相への有機化合物の溶解性、有機化合物のCaイオン封鎖容量、セメント粒子への有機化合物の見掛け吸着量およびセメントペースト液相中のCa量を測定し、セメントの水和反応におよぼす有機化合物の遅延作用機構についても考察した。

Key Words : retarder, organic products, chemical structure, hydration of cement, adsorption

1. はじめに

フレッシュコンクリートの凝結を遅延させる凝結遅延剤は、以下の用途に使用される。即ち、①コンクリートの一体化、②コンクリートの施工可能時間の維持あるいは延長^{1)・2)}、③多量のコンクリートを打設する場合に打継ぎを設けないフレッシュコンクリートの連続施工³⁾、④長い打設サイクルにおける施工⁴⁾、⑤マスコンクリートへの打継ぎ部の拘束ひび割れの低減⁵⁾、⑥夜間のコンクリート打設の回避による労働条件の改善と打設地周辺の環境問題の低減化、⑦フレッシュコンクリートの長時間貯蔵および遠距離長時間輸送、などである。

従来、凝結遅延剤はコンクリートの凝結を数時間から数十時間遅延できると言われている^{6)・7)・8)・9)}。しかし、この遅延時間内では、その適用範囲に限界があり、さらに適用範囲を拡大するには数十時間以上の卓越した性能を示す凝結遅延剤が必要である。

本研究では、卓越した凝結遅延性を有する凝結遅延剤を探索することを目的として、有機化合物に着目しその化学構造とセメントの水和反応の遅延性との関連を検討した。また、有機化合物によるセメントの水和反応の遅延作用機構についても検討を加えた。

2. 既往の研究

従来、有機化合物の凝結遅延作用について多くの

研究がなされている。Hansen¹⁾²⁾は分子構造内の水酸基(-OH)を含むH-C-OHグループの役割を重要視し、Steinour¹⁾³⁾はイオン化しない水酸基(-OH)も凝結遅延に関連するとしている。Taplin¹⁾⁴⁾は水酸基とカルボニル基(-C=O)を同時に有するHO-C-C=Oが強い遅延性を示すと述べている。さらに、山本¹⁾⁵⁾は約60種類の有機化合物の凝結遅延性の検討からカルボニル基とカルボキシル基(-COOH)も有効な遅延作用を示すことを明らかにし、特に両者が直結したグループO=C-COOHは強力な作用を有することを示している。また、強力な遅延剤は、有効基を数多く持ち、これらの基が接近して一つの集団を形成する傾向をもつことも認めている。Young¹⁾⁶⁾は、多くの研究を整理し有機化合物の遅延作用機構を吸着説、錯塩形成説、沈殿説および核形成のコントロールの四つに分類している。これらの仮説の中で吸着説を有力視しているが、一つの仮説のみですべてを説明することは出来ないとしている。Hansenはセメント粒子表面の金属イオンあるいは酸素イオンへの有機化合物の化学吸着を示し、Steinour, Danielsson¹⁾⁷⁾, Taplin, 山本および坂井¹⁾⁸⁾もそれぞれの検討から吸着説を支持している。笠井¹⁾⁹⁾は有機化合物とCaなどの金属イオンとの液相中での錯塩形成が遅延作用に関連すると述べ、鈴木ら²⁾⁰⁾は糖類および難溶性有機酸Ca塩のセメント粒子への沈着が水和反応を抑制するとしている。

以上の既往の研究から、有機系化合物の中から強力な遅延性を示す化学構造に関する多くの知見が得られた。しかし、数十時間以上の長時間の遅延作用を示す有機化合物の検討は少ない。また、有機化合物の遅延作用機構を説明するには吸着性、錯塩形成能、溶解性および液相中のCa量などの情報が不十分である。

本研究は、有機化合物の化学構造および検討項目を以下のように選択し、基礎的研究を行ったものである。

有機化合物の化学構造

- (1) 官能基の種類 (2) 官能基の数, (3) 官能基の組合せ (4) 炭素鎖長

検討項目

- (1) セメントの水和反応の遅延性
- (2) セメントペースト液相への溶解性
- (3) Ca イオンの封鎖容量
- (4) セメント粒子の表面への見掛け吸着量
- (5) セメントペースト液相中のCa量

3. 実験方法

(1) 使用材料

使用したセメントはN社製普通ポルトランドセメント(以下、セメントと略す)であり、表-1に物性と化学成分を示す。また練混ぜ水はすべて蒸留水を使用した。

(2) 有機化合物の分類と化学構造

有機化合物は官能基の種類(水酸基(-OH)、カルボキシル基(-COOH)、カルボニル基(-C=O)およびアルデヒド基(-CHO))、官能基の数および官能基の組合せにより、表-2および下記に示す8分類12グループを選択した。なお、狭義には官能基のカルボニル基(-C=O)はカルボキシル基あるいはアルデヒド基にも含まれるが、本研究では、広義にとらえて区別した。選択したグループ毎に炭素鎖長2~7を目標に、市販の試薬から収集した有機化合物の化学構造と名称を表-3~表-11に示す。

- a) 水酸基(-OH)のみを有する糖アルコール類(表-3)
- b) カルボキシル基(-COOH)のみを有する脂肪酸類とジカルボン酸類(表-4, 表-5)
- c) 水酸基(-OH)とカルボキシル基(-COOH)を共有するオキシ(メ、ジ、トリ)カルボン酸類(表-6, 表-7, 表-11)
- d) カルボキシル基(-COOH)とカルボニル基(-C=O)を共有するケト(メ、ジ)カルボン酸類(表-8, 9)

表-1 セメントの物性と化学成分

比重	比表面積 (cm ² /g)	凝結 h-min		MgO %	SO ₃ %	全7H ₂ O %	塩化物イオン %
		始発	終結				
3.16	3270	2-34	3-51	1.6	1.9	0.62	0.006

表-2 有機化合物の分類

No.	有機化合物の分類	官能基の種類					
		水酸基 -OH >1個	カルボキシル基 -COOH			カルボニル基 -CO 1個	アルデヒド基 -CHO 1個
			1個	2個	3個		
a	糖アルコール	○					
b-1	脂肪酸		○				
b-2	ジカルボン酸			○			
c-1	オキシモノカルボン酸	○	○				
c-2	オキシジカルボン酸	○		○			
c-3	オキシトリカルボン酸	○			○		
d-1	2ケトモノカルボン酸		○			○	
d-2	2ケトジカルボン酸			○		○	
e	ケトース	○				○	
f	2ケトオキシモノカルボン酸	○	○			○	
g	アルドース	○					○
h	ウロン酸	○	○				○

○印は化学構造内に有する官能基を示す

表-3 糖アルコール類の化学構造

炭素鎖長					
2	3	4	5	6	7
エチレン グリコール	グリセロール	エリスリ トール	アラビトール	ソルビトール	ペイセイ トール
H H-C-OH H-C-OH H	H H-C-OH H-C-OH H-C-OH H	H HO-C-H H-C-OH H-C-OH H-C-OH H	H H-C-OH HO-C-H H-C-OH H-C-OH H-C-OH H	H H-C-OH H-C-OH HO-C-H H-C-OH H-C-OH H-C-OH H	H H-C-OH H-C-OH H-C-OH HO-C-H H-C-OH H-C-OH H-C-OH H

表-4 脂肪酸類の化学構造

炭素鎖長					
2	3	4	5	6	7
酢酸	プロピオン酸	酪酸	吉草酸	カブロン酸	
COOH H-C-H H	COOH H-C-H H-C-H H	COOH H-C-H H-C-H H-C-H H	COOH H-C-H H-C-H H-C-H H	COOH H-C-H H-C-H H-C-H H-C-H H	—

- e) 水酸基(-OH)とカルボニル基(-C=O)を共有するケトース類(表-11)
- f) 水酸基(-OH)とカルボキシル基(-COOH)とカル

表-5 ジカルボン酸類の化学構造

炭素鎖長					
2	3	4	5	6	7
シュウ酸 COOH COOH	マロン酸 COOH H-C-H COOH	コハク酸 COOH H-C-H H-C-H COOH	グルタル酸 COOH H-C-H H-C-H H-C-H COOH	アジピン酸 COOH H-C-H H-C-H H-C-H H-C-H COOH	—

表-6 オキシモノカルボン酸類の化学構造

炭素鎖長					
2	3	4	5	6	7
グリコール酸 COOH H-C-OH H	グリセリン酸 COOH H-C-OH H-C-OH H	エリスロン酸 COOH H-C-OH H-C-OH H-C-OH H	アラボン酸 COOH HO-C-H H-C-OH H-C-OH H-C-OH H	グルコン酸 COOH H-C-OH HO-C-H H-C-OH H-C-OH H-C-OH H	グルコヘプトン酸 COOH H-C-OH H-C-OH HO-C-H H-C-OH H-C-OH H-C-OH H-C-OH H

表-7 オキシジカルボン酸類の化学構造

炭素鎖長					
2	3	4	5	6	7
—	オキシマロン酸 COOH H-C-OH COOH	酒石酸 COOH H-C-OH H-C-OH COOH	—	サッカリク酸 COOH H-C-OH HO-C-H H-C-OH H-C-OH COOH	—

ボニル基(-C=O)の三つの官能基を共有するケトオキシカルボン酸類(表-11)

g) 水酸基(-OH)とアルデヒド基(-CHO)を共有するアルドース類(表-10)

h) 水酸基とカルボキシル基とアルデヒド基の三つの官能基を共有するウロン酸類(表-11)

カルボニル基やアルデヒド基を有する化合物の一部は、各表に示した化学構造と水溶液中での化学構造が異なるものもあるとされている。本研究では、単純化のため各表に示した化学構造を基準に検討することとした。

(3) 有機化合物の添加

選択した有機化合物は、練混ぜ水に溶解して用いた。カルボキシル基(-COOH)を有する化合物はNaOHで中和して溶解性の高いNa塩(-COONa)の形で添加した。なお、添加率はフリー酸(-COOH)換算で示し、セメント重量当たり0.1~0.3%の範囲とした。以下、添加率はC×%と示す。

表-8 2ケトモノカルボン酸類の化学構造

炭素鎖長					
2	3	4	5	6	7
—	ピルビン酸 COOH CO H-C-H H	2ケト酪酸 COOH CO H-C-H H-C-H H	2ケト吉草酸 COOH CO H-C-H H-C-H H-C-H H	—	—

表-9 2ケトジカルボン酸類の化学構造

炭素鎖長					
2	3	4	5	6	7
—	ケトマロン酸 COOH CO COOH	2ケトコハク酸 COOH CO H-C-H COOH	2ケトグルタル酸 COOH CO H-C-H COOH	—	—

表-10 アルドース類の化学構造

炭素鎖長					
2	3	4	5	6	7
—	グリセルアルデヒド CHO H-C-OH H-C-OH H	エリスロース CHO H-C-OH H-C-OH H	アラビノース CHO HO-C-H H-C-OH H-C-OH H	グルコース CHO H-C-OH HO-C-H H-C-OH H-C-OH H	グルコヘプトース CHO H-C-OH H-C-OH HO-C-H H-C-OH H-C-OH H-C-OH H

表-11 官能基の異なる有機化合物の化学構造(炭素鎖長6の場合)

有機化合物の分類				
糖アルコール	脂肪酸	ジカルボン酸	オキシモノカルボン酸	オキシジカルボン酸
ソルビトール H H-C-OH H-C-OH HO-C-H H-C-OH H-C-OH H-C-OH H	カブロン酸 COOH H-C-H H-C-H H-C-H H-C-H H-C-H H	アジピン酸 COOH H-C-H H-C-H H-C-H H-C-H COOH	グルコン酸 COOH H-C-OH HO-C-H H-C-OH H-C-OH H	サッカリク酸 COOH H-C-OH HO-C-H H-C-OH H-C-OH COOH
オキシトリカルボン酸	ケトース	2ケトオキシモノカルボン酸	アルドース	ウロン酸
クエン酸 COOH H-C-H HO-C-COOH H-C-H COOH	フルクトース H H-C-OH CO HO-C-H H-C-OH H-C-OH H-C-OH H	2ケトグルコン酸 COOH CO HO-C-H H-C-OH H-C-OH H-C-OH H	グルコース CHO H-C-OH HO-C-H H-C-OH H-C-OH H	グルクロン酸 CHO H-C-OH HO-C-H H-C-OH H-C-OH COOH

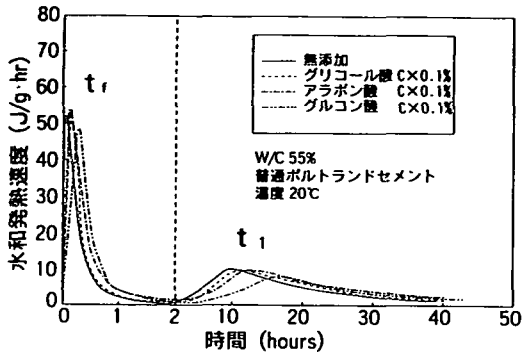


図-1 オキシモノカルボン酸類を添加したセメントペーストの水和発熱速度曲線

(4) セメントの水和発熱速度

セメントペーストの水和発熱速度を双子型微小熱量計（東京理工製）を用いて測定した。その測定例を図-1に示す。極初期に現れる短い大きな第一ピークおよびその後現れる小さいが長い第二ピークに達する時間をそれぞれ t_1 および t_2 とした。セメント鉱物組成のエーライトに主に関連するとされる t_2 を遅延性の評価の指標とした。なお、水セメント比は、一般的なコンクリート配合と同等の55%とし、モルタルの凝結時間と t_1 とは概ね関連していることをオキシモノカルボン酸類およびアルドース類の化合物を用いて確認している。

(5) セメントペースト上澄液に対する有機化合物の溶解性

セメントペースト上澄液に対しての有機化合物の濃度が0.1～1.5%になるように添加し、上澄液に対する溶解性を目視観察により調べた。

(6) Caイオン封鎖容量

水溶液中で金属イオンと結合して可溶性錯塩を形成し、金属イオンが他の試薬によって沈澱を起こさないようにする作用を金属封鎖と言ひ、単位量の金属封鎖剤が目的とする金属イオンを封鎖する容量を金属封鎖容量と言う。ここでは金属イオンとしてセメントの主成分であるCaイオンを選択した。セメントペースト液相のモデル溶液とし0.124M-NaOH水溶液を15ml、2%シュウ酸Na水溶液を1ml、および有機化合物を0.1g混合溶解して、1%酢酸Ca水溶液で滴定し、5分経過後にシュウ酸Caの極めて難溶性の白色沈澱が生成した時点を終点とした。滴定量から有機化合物100g当たりのCaイオン封鎖容量(g)を算出した。

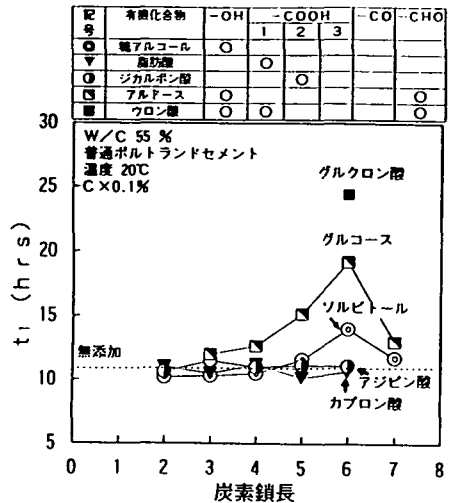


図-2 t_1 におよぼす糖アルコール類、アルドース類などの炭素鎖長の影響

(7) セメントペースト中の液相分析

有機化合物を添加した水セメント比55%のセメントペースト約30gをプラスチック容器内で均一に攪拌する。1回/秒の速度で容器を振盪させ1時間経過後に遠心分離を行い、上澄液をろ過して試料液を得た。

液相中の有機化合物の定量分析は主として全有機炭素計（島津製作所製 TOC-500）を用い、Caの定量分析は原子吸光光度計（日立製作所製 180-50形）を使用した。セメント粒子への見掛け吸着量は添加量からセメントペースト液相中の測定溶存量を差し引いて求めた。従って、液相からの消失量をすべて見掛け吸着量として表わした。

4. 実験結果および考察

(1) セメントの水和反応の遅延性におよぼす有機化合物の化学構造の影響

a) 炭素鎖長および官能基の影響

t_1 におよぼす有機化合物の炭素鎖長および官能基の影響を図-2～図-4に示す。有機化合物の添加率はすべて $C \times 0.1\%$ である。

図-2に、脂肪酸類、ジカルボン酸類、糖アルコール類、アルドース類およびウロン酸類の有機化合物の遅延性を示す。化学構造の末端に一つのカルボキシル基(-COOH)を有する脂肪酸(表-4)および両端にカルボキシル基を有するジカルボン酸類(表-5)は、炭素鎖長を2～6の範囲で変化させても、無添

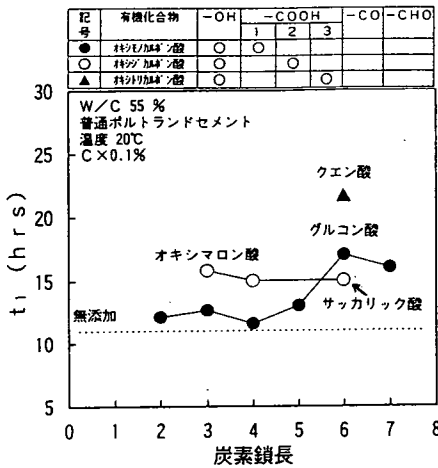


図-3 t_1 におよぼすオキシカルボン酸類の炭素鎖長の影響

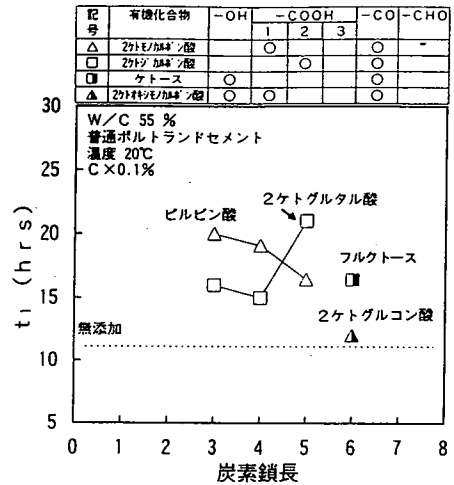


図-4 t_1 におよぼすカルボニル基を含む有機化合物の炭素鎖長の影響

加の場合と同等の t_1 であり、セメントの水和反応の遅延作用を示さない。しかし、炭素鎖長と同数の水酸基(-OH)を有する糖アルコール類(表-3)では、炭素鎖長5のアラビトール、同6のソルビトールと次第に遅延性が大きくなり、同7のペルセイトールではやや減少するものの、水酸基を5個以上有すると遅延性を示すことが分かる。この傾向をより顕著に示しているのが水酸基とアルデヒド基を共有するアルドース類(表-10)である。アルドース類は糖アルコール類の化学構造の水酸基を含む末端構造(H-CH-OH)をアルデヒド基に置き換えたものである。炭素鎖長が3から6と長くなるに従い遅延性も大きくなるが、炭素鎖長6のグルコースが極大となり、同7のグルコヘプトースは少し小さい遅延性を示す。アルドース類のグルコースは糖アルコール類のソルビトールより明らかに大きい遅延性を示す。さらに卓越した遅延性を示すのがウロン酸類(表-11)のグルクロン酸(炭素鎖長6)である。グルクロン酸の化学構造はグルコースの一方(他方の末端にアルデヒド基を有する)の末端構造(H-CH-OH)をカルボキシル基に置き換えた形であり、3種類の官能基を共有している。以上から、化学構造内の水酸基の数を5個以上有し、さらにアルデヒド基およびカルボキシル基を共有することで遅延性が一段と卓越することが分かる。

図-3に、水酸基およびカルボキシル基を有するオキシカルボン酸類の遅延性の結果を示す。糖アルコール類(表-3)の化学構造の一方の末端(H-CH-OH)を一つのカルボキシル基に置き換えたオキシモノカルボン酸類(表-6)の場合、炭素鎖長2のグリコー

ル酸から遅延性を示し、同6のグルコン酸が極大の遅延性を示し、同7のグルコヘプトン酸の遅延性はやや減少する。炭素鎖長6の化合物が極大の遅延性を示す点、糖アルコール類やアルドース類の場合と同様である。

さらに、糖アルコール類の化学構造の両端をカルボキシル基に置き換えたオキシジカルボン酸類(表-7)は、炭素鎖長の影響を受けず、炭素鎖長3のオキシマロン酸、同4の酒石酸および同6のサッカリク酸のいずれも同様の大きい遅延性を示す。2個のカルボキシル基と少なくとも1個の水酸基と共有(オキシマロン酸)すれば、かなりの遅延効果を示す。

水酸基を1個とカルボキシル基を3個共有するオキシトリカルボン酸類のクエン酸(表-11)は、同じ炭素鎖長6のグルコン酸(カルボキシル基1個)やサッカリク酸(カルボキシル基2個)より大きい遅延性を示し、1個でも水酸基を共有していればカルボキシル基数の効果が大きい。

図-4に、カルボニル基を化学構造内に有する有機化合物の炭素鎖長の影響について示す。

カルボキシル基とカルボニル基を直結して共有する2ケトモノカルボン酸類(表-8)は水酸基を持たないが、炭素鎖長3のビルビン酸から同5の2ケト吉草酸のいずれもが、図-3に示した炭素鎖長が同数のオキシモノカルボン酸類およびオキシジカルボン酸類よりも大きい遅延性を示した。これはカルボキシル基に直結して導入された1個のカルボニル基が水酸基2~4個とカルボキシル基1個に匹敵する効果を示している。さらにカルボキシル基を2個有す

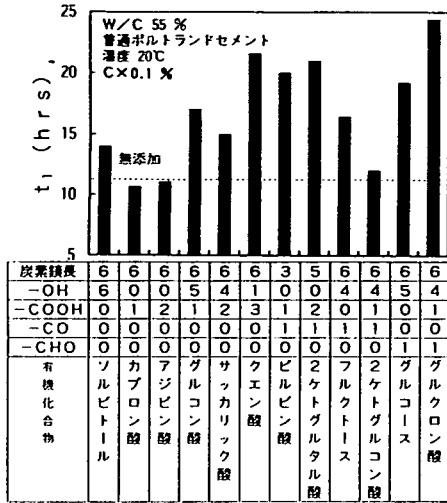


図-5 有機化合物の官能基の種類と組合せの影響

る2ケトジカルボン酸類(表-9)の中では炭素鎖長5の2ケトグルタル酸がピルビン酸や2ケト吉草酸より大きい遅延性を示し、この場合もカルボキシル基数の効果が大きいことを示唆している。

このように遅延性の大きいケトカルボン酸類に水酸基を付加すれば、さらに卓越した遅延性が得られるのではないかと推測し、ケトモノカルボン酸に4個の水酸基を共有させた2ケトグルコン酸(表-11中の2ケトオキシモノカルボン酸類で炭素鎖長6の化合物)の遅延効果を検討した。しかし、2ケトグルコン酸は、ピルビン酸および2ケトグルタル酸より小さい遅延性しか示さない。カルボニル基とカルボキシル基の2種類の官能基を共有する場合には、水酸基の導入は逆効果と言える。

また、カルボニル基1個と水酸基5個を共有するフルクトース(表-11中に示すケトース類で炭素鎖長6の化合物)は、2ケトグルコン酸より大きい遅延性を示す。しかし、カルボニル基の代わりにアルデヒド基あるいはカルボキシル基に置き換えたグルコースやグルコン酸より遅延性が小さい。

以上の12グループの有機化合物群の代表として主に炭素鎖長6の化合物を選び、遅延性能を比較して示したのが図-5である。添加率 $C \times 0.1\%$ における t_1 の大きさ順を示すと、グルクロン酸>クエン酸>2ケトグルタル酸>ピルビン酸>グルコース>グルコン酸>フルクトース>サクカリック酸>ソルビトール>2ケトグルコン酸となる。

b) 有機化合物の立体異性体の影響

図-5に示した遅延性の大きい有機化合物の中から水酸基を共有する5グループ(糖アルコール類、オキシモノカルボン酸類、オキシジカルボン酸類、ア

表-12 立体異性体の化学構造(炭素鎖長6)

光学異性体 種類	有機化合物の分類				
	糖アルコール	オキシモノカルボン酸	オキシジカルボン酸	アルドース	ウロン酸
type A	ソルビトール H H-C-OH H-C-OH HO-C-H H-C-OH H-C-OH H-C-OH H	グルコン酸 COOH H-C-OH HO-C-H H-C-OH H-C-OH H-C-OH H	サクカリック酸 COOH H-C-OH HO-C-H H-C-OH H-C-OH COOH	グルコース CHO H-C-OH HO-C-H H-C-OH H-C-OH H-C-OH H	グルクロン酸 CHO H-C-OH HO-C-H H-C-OH H-C-OH COOH
type B	ズルシット H H-C-OH H-C-OH HO-C-H H-C-OH H-C-OH H	ガラクトン酸 COOH H-C-OH HO-C-H H-C-OH H-C-OH H	粘液酸 COOH H-C-OH HO-C-H H-C-OH COOH	ガラクトース CHO H-C-OH HO-C-H H-C-OH H-C-OH H	ガラクトン酸 CHO H-C-OH HO-C-H H-C-OH COOH
type C	マンニトール H H-C-OH HO-C-H HO-C-H H-C-OH H-C-OH H	マンノン酸 COOH HO-C-H HO-C-H H-C-OH H-C-OH H	—	マンノース CHO HO-C-H HO-C-H H-C-OH H-C-OH H	—

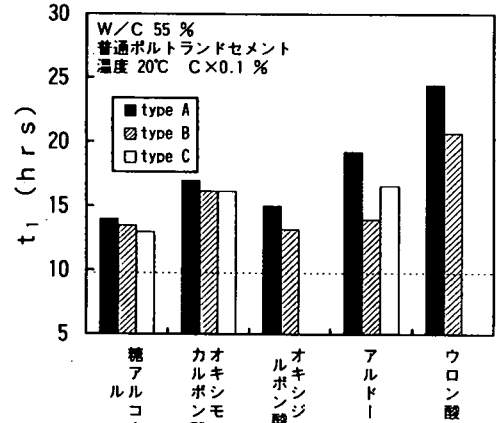


図-6 遅延性におよぼす有機化合物の立体異性の影響

ルドース類およびウロン酸類)を選び、その化学構造が同じで水酸基の配置がわずかに異なる立体異性体について遅延性への影響を検討した。

これらの化学構造の差異を表-12に示す。化学構造中の水酸基の結合方向が異なる3種(type A, B, C)の立体異性である。図-6に示すようにtype Aがtype Bやtype Cより遅延性がやや大きいものの、立体異性の影響は小さく、官能基の種類および数の影響を考慮の方が遅延性を高めるには有効と考えられる。

c) 有機化合物の添加率の影響

代表的な有機化合物の添加率と t_1 の関係を図-2～図-4に示したグループ分けと同様に図-7～図-9に示す。多くの有機化合物は添加率を $C \times 0.1 \sim 0.3\%$ に増大させるとともに t_1 も増大する。しかし、その増大の程度は上記の遅延性能の順序と一部異なる。添加率 $C \times 0.3\%$ において、最大の t_1 を示すのは図-8に示すグルコン酸 (約 240 時間) である。次いで、2ケトグルタル酸 (図-9, 約 160 時間)、クエン酸 (図-8, 約 150 時間)、少し遅延性が小さくなるが、ピルビン酸 (図-9, 約 80 時間)、2ケトグルコン酸 (図-9, 約 65 時間)、ソルビトール (図-7, 約 30 時間) の順となる。図-7に示すカプロン酸およびアジピン酸は、添加率を増大させても無添加と同程度の t_1 (約 10 時間) であり、遅延作用を示さない。一方、添加率の増大とともに特異な現象を示す有機化合物も見られる。図-9に示すフルクトースの t_1 は、添加率 $C \times 0.1\%$ において頭打ち状態を示し、遅延性に限界を生じる。また、 $C \times 0.1\%$ 添加時に最も大きい遅延性を示したグルクロン酸 (図-7) は、グルコース (図-7) およびサッカリク酸 (図-8) と同様に、添加率を $C \times 0.3\%$ に増大させるとセメントの水和発熱速度の明確なピークを示さず、凝結時期および硬化性状に不安が残る化合物である。長時間の凝結遅延性を期待するには不適當と考えられる。

d) 望ましい化学構造

上述の結果から、150 時間以上の長時間の遅延性を有する有機化合物について、その化学構造をとりまとめると以下ようになる。

- 1) 水酸基 5 個とカルボキシル基 1 個を有する炭素鎖長 6 のグルコン酸。
- 2) カルボニル基 1 個とカルボキシル基 2 個 (1 個はカルボニル基と直結) を有する炭素鎖長 5 の 2ケトグルタル酸
- 3) 水酸基 1 個とカルボキシル基 3 個を有する炭素鎖長 6 のクエン酸。

これらの化学構造の共通点は、いずれも炭素鎖長が 5～6 と長く、カルボキシル基を 1 個以上有し、水酸基あるいはカルボニル基を共有していることである。それぞれの化合物にさらに多くのカルボキシル基を導入できれば、グルコン酸に優る大きな遅延性を示す可能性がある。オキシカルボン酸類のグルコン酸およびクエン酸の場合には、水酸基の数の効果も重要である。従って、グルコン酸およびクエン酸を基に考える場合には、両方の官能基数を増大させるか、または、水酸基数を一定としてカルボキシル基のみを増大させる方法が考えられる。

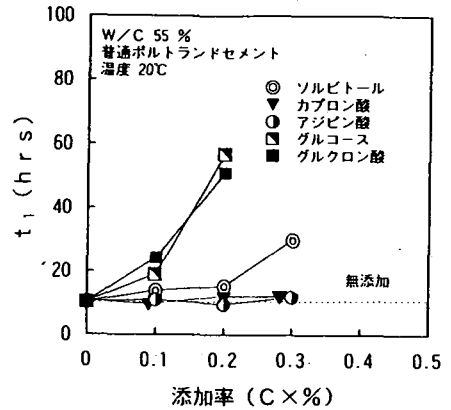


図-7 t_1 におよぼす糖アルコール類、アルドース類などの添加率の影響

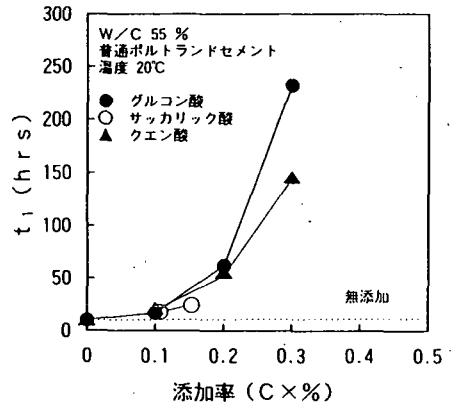


図-8 t_1 におよぼすオキシカルボン酸類の添加率の影響

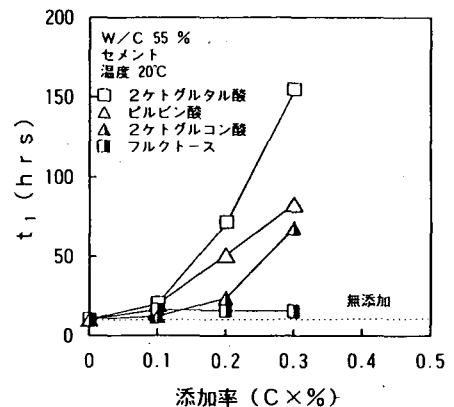


図-9 t_1 におよぼすカルボニル基を含む有機化合物の添加率の影響

(2) 新たな化合物とその遅延性の評価

望ましい化学構造を有する化合物の中から、高純度で得られることや化学合成が可能なことを考慮して、図-10に示す合成品Aを化学合成した。この合成品Aはグルコン酸と比べ水酸基数は同数で、カルボキシル基は1個多い化学構造である。また、サッカリク酸と比較して炭素鎖長が一つ長く水酸基が一個多い化学構造のものである。

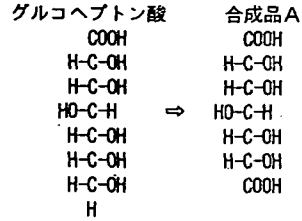


図-10 合成品Aの化学構造

高添加率におけるサッカリク酸の問題点を水酸基数の増大により改善し、加えてグルコン酸が水酸基数5個を有して遅延性の極大を示したと同様の効果をオキシジカルボン酸においても得られるかどうかが目点である。なお、合成品Aの合成はグルコヘプトン酸を白金触媒法¹⁴⁾により酸化して行った。

この合成品Aの遅延性を対照化合物と比較して示したのが図-11である。C×0.2~0.3%の高添加率においては、合成品Aは、セメントの水和発熱速度のピークを表し、同類の炭素鎖長4の酒石酸よりやや大きい遅延性を示す。しかし、グルコン酸や出発物質のグルコヘプトン酸の遅延性には残念ながら及ばない。

本研究の検討範囲、即ち炭素鎖長7以内の分子量200程度の有機化合物の範囲では、グルコン酸が現実的で最も優れた遅延剤の一つではないかと考えられる。

以下、グルコン酸などが大きな遅延性を示す理由を探るため、セメントペースト液相中での溶解性、Caイオン封鎖容量、セメント粒子への見かけ吸着量、およびセメントペースト液相中のCa量について検討する。

(3) 有機化合物のセメントペースト液相への溶解性

鈴木ら²⁰⁾は糖類、クエン酸、グリコール酸、酒石酸およびリンゴ酸などをC×1.0%添加した場合に難溶性の析出物を認めている。山本¹⁵⁾は、粘液酸およびケトマロン酸は不溶性のCa塩を生成したと考えている。坂井¹⁸⁾は、有機化合物のCa塩の溶解度が沈殿生成の指標に重要であるとし、主な化合物の溶解度を示している(シュウ酸Caは0.0007%、酒石酸Ca 0.344%、リンゴ酸Ca 1.5%、グルコン酸Ca 3.6%、グルコヘプトン酸Ca 0.85%)。

本研究では、12グループのすべての有機化合物について、セメントペースト上澄液に対する溶解性を0.1~1.5%の濃度範囲で検討した。その結果、不溶性沈殿物を生じた化合物は、表-13に示したカルボキシル基を2個有する化合物に限られており、特に、オキシジカルボン酸類のオキシマロン酸、サッカリク酸、粘液酸および合成品Aは広濃度範囲

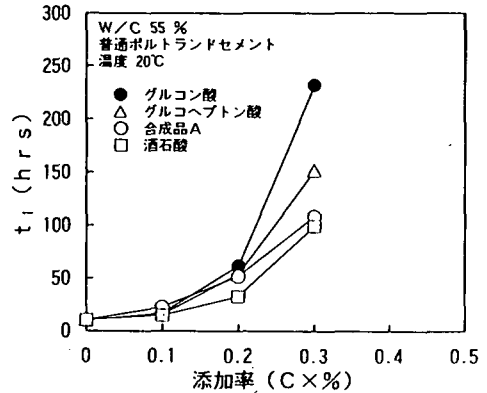
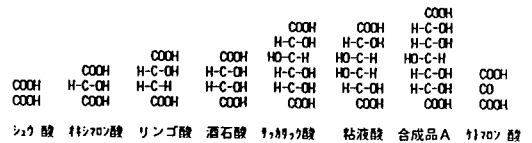


図-11 合成品の遅延性 (C×0.1~0.3%)

表-13 セメントペースト上澄液に対する溶解性

分類	有機化合物種類	添加濃度(%/セメントペースト上澄液)				
		0.1	0.2	0.5	1.0	1.5
ジカルボン酸	シュウ酸	×	×	×	×	×
オキシジカルボン酸	オキシマロン酸	×	×	×	×	×
	酒石酸	×	×	△	○	○
	リンゴ酸	○	○	○	○	○
	サッカリク酸	×	×	×	×	×
	粘液酸	×	×	×	×	×
	合成品A	×	×	×	×	×
ケトジカルボン酸	ケトマロン酸	×	×	×	×	×

× 白濁沈殿 △ 沈殿一部溶解 ○ 溶解(沈殿なし)
セメントペースト上澄液: Ca量 1.0mg/ml を含む



で難溶性の沈殿を生じることが判明した。この沈殿物はこれらの化合物のCa塩だと想定して以下考察する。セメントからCaイオンが溶出するとともに上記化合物との沈殿生成が始まる。生じた沈殿物が図-3に示した遅延性を発揮するのは、鈴木ら²⁰⁾が

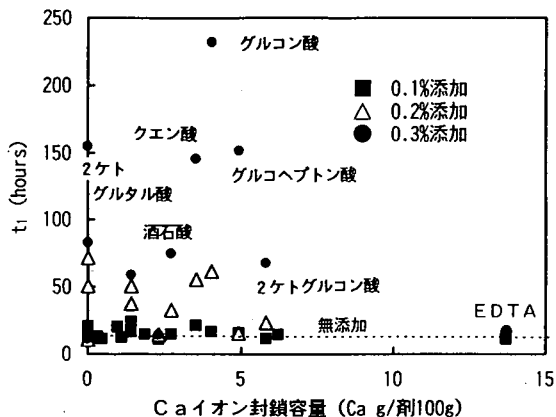


図-12 Ca イオン封鎖容量と t_i の相関性

示したセメント粒子への沈着によるものと考えられる。しかし、沈殿物の大きさは溶液中で溶解している分子より大きく、セメント粒子への沈着は偏在化や不均一化し易いと考えられる、このため添加率を増大させても遅延性が増大しにくく、これが、オキシカルボン酸類の合成品A等の遅延性能がグルコン酸やグルコヘプトン酸より劣る原因ではないかと推測される。

なお、酒石酸は添加率0.5%では沈殿量が減少し1.0%以上では沈殿は解消される。これは、酒石酸がCaなどの金属封鎖作用を有し、沈殿を防止したためと考えられる。リンゴ酸(酒石酸と比較し一個水酸基の少ない化学構造)も金属封鎖作用を有し、またリンゴ酸Ca塩の溶解度がかなり高い(1.5%)ため、濃度に関わらず沈殿を生じなかったものと考えられる。

(4) 有機化合物のCaイオン封鎖作用

有機化合物の中で、金属イオンとキレートし、錯塩を生成すると言われていたものが多い^{2,3)}。しかし、代表的なキレート化剤として知られているEDTA(エチレンジアミンテトラ酢酸)に比べると、錯塩形成の安定性は著しく劣る。しかし、一時的に可溶性錯塩を形成し沈殿を防止する作用である金属封鎖容量では、適正なアルカリの濃度条件においてはEDTAを上回る化合物もあり得ると言われている^{2,3)}。金属封鎖容量が卓越していれば、この錯塩の形成が遅延作用に重要な役割を果たす可能性もある。そこで、溶解性の高い化合物について、セメントペースト液相のモデル溶液中でのCaイオン封鎖容量を測定し、 t_i との相関性を示したのが図-12である。検討化合物のCaイオンの封鎖容量はいずれも約6g/剤100g以下であり、EDTAの13.6g/剤100gに比べてかなり低いことやいずれの添加率に

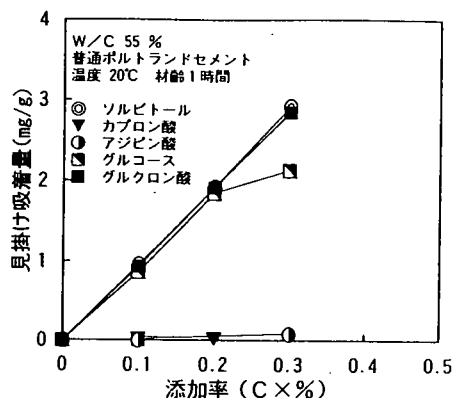


図-13 セメント粒子への見掛け吸着量におよぼす糖アルコール類、アルドース類などの添加率の影響

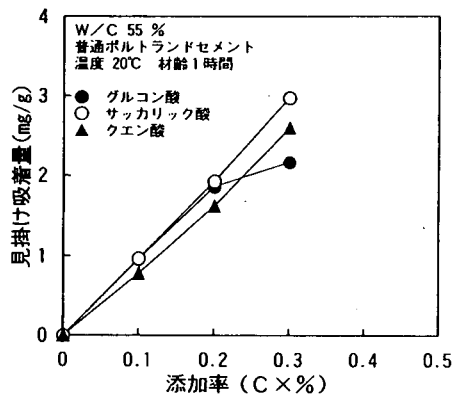


図-14 セメント粒子への見掛け吸着量におよぼすオキシカルボン酸類の添加率の影響

おいても t_i と Ca イオン封鎖容量の関連性が見られないことから、セメントペースト液相中における有機化合物の金属封鎖の影響は少ないと判断される。

(5) 有機化合物を含むセメントペーストの液相分析 a) 見掛け吸着量

セメント粒子への見掛け吸着量におよぼす有機化合物の添加率の影響を図-13~図-15に示す。遅延性を示さなかったカプロン酸やアジピン酸の見掛け吸着量は非常に少なく(図-13)、遅延性を示したソルビトール、グルクロン酸およびグルコースのそれは非常に多い(図-13)。図-14に示すグルコン酸やクエン酸は、かなり多い見掛け吸着量を示し、セメントペースト液相中で沈殿を生じるサッカリク酸は添加量の大部分が液相から消失している。また図-15に示すカルボニル基を含む有機化合物は、アルカリ下で乳酸への変化が予想されるフルクトース、

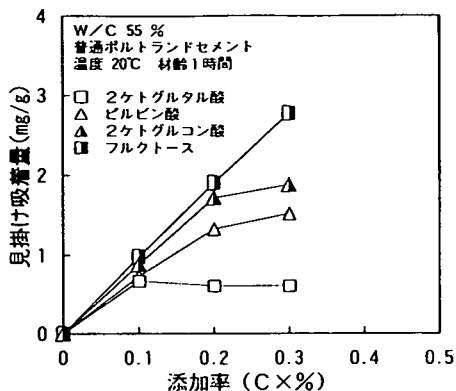


図-15 セメント粒子への見掛け吸着量におよぼすカルボニル基を含む有機化合物の添加率の影響

2ケトグルコン酸、ピルビン酸、2ケトグルタル酸の順に見掛け吸着量が低下しており、図-9に示す遅延性とは逆の傾向を示している。

そこで、 t_i との関係を整理するため、沈殿の有無、見掛け吸着量の大小および遅延性の大小により有機化合物を次に示す五つに分類した。

- ①沈殿を生じる化合物（オキシマロン酸、サッカリク酸、酒石酸、粘液酸、合成品A等のオキシジカルボン酸類およびケトマロン酸）
- ②高吸着量高遅延性を示す化合物（グルコン酸、グルコヘプトン酸等のオキシモノカルボン酸類およびクエン酸）
- ③低吸着量高遅延性を示す化合物（ピルビン酸、2ケトグルタル酸等のケトカルボン酸類）
- ④高吸着量中遅延性を示す化合物（ソルビトール等の糖アルコール類、グルコース、グルコヘプトース等のアルドース類およびフルクトース）
- ⑤低吸着量低遅延性を示す化合物（カブロン酸等の脂肪酸類、アジピン酸等のジカルボン酸）

見掛け吸着量と t_i との相関性を図-16に示す。

大雑把に見れば、五つの化合物群の分類毎に t_i は異なる増大傾向を示しており、これらの化合物群の t_i はいずれも見掛け吸着量によって概ね整理される。

以下分類した化合物群毎に考察を加える。

高吸着量高遅延性を示すグルコン酸およびクエン酸は、 t_i を大きく増大させ、主にセメントの間隙質に由来する極初期の水和発熱速度のピークに達する時間 t_r をも大きく遅延させる（図-17）。セメント粒子表面に緻密な吸着層が形成され、セメントの水和反応を効率的に長期間抑制するものと推測される。一方、低吸着量高遅延性を示すピルビン酸および

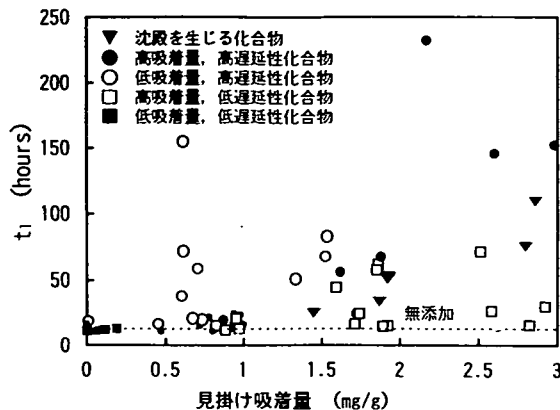


図-16 見掛け吸着量と t_i の関係

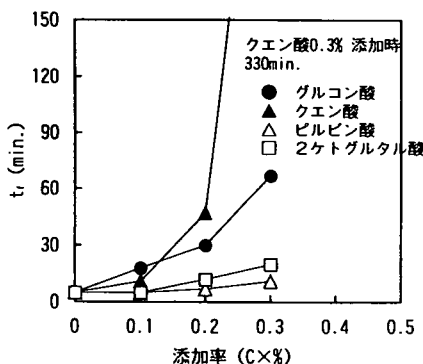


図-17 t_r におよぼす高遅延性化合物の添加率の影響

び2ケトグルタル酸はグルコン酸と同様に t_i を遅延させるものの、 t_r の遅延性には大きな影響をおよぼさない（図-17）。これは、極初期の水和反応に関与しないためと考えれば、セメント成分中の主として間隙質への多大な吸着を免れることとなる。このため液相に多量に残存すると思われる2ケトグルタル酸がセメントの主鉱物のエーライトに十分に吸着して t_i を大きく遅延させるものと類推される。

さらに、高吸着量中遅延性を示す化合物の中のグルコースはフルクトースと同様にアルカリ下で不安定であり、アルカリの濃度、温度などの条件により異性化や炭素鎖の切断が起こるとされている²¹⁾。特に、フルクトースは炭素鎖の切断が起こり、乳酸に変化するとされており¹⁸⁾、前述した添加率の増大にかかわらず、遅延性がほとんど増大しない理由はフルクトースの一部が遅延性の小さい乳酸(t_i : 10.8時間、炭素鎖長3、カルボキシル基と水酸基を各1個有す)に変化したためではないかと推測される。また、これらを多量添加した場合には、不溶性沈殿物が析出するとの報告²⁰⁾もある。図-18に示

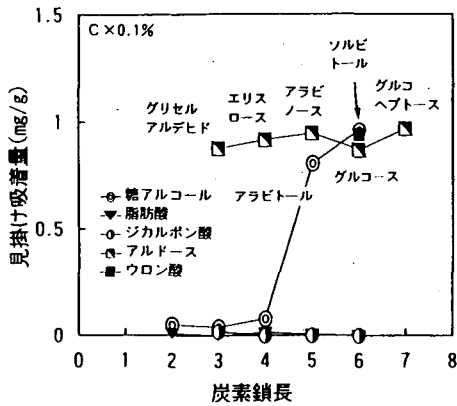


図-18 セメント粒子への吸着量におよぼす有機化合物の炭素鎖長の影響

すように、グルコースを含むアルドース類においては、炭素鎖長3～7の範囲の化合物（グリセルアルデヒド、エリトロース、アラビノースおよびグルコヘプトース）の見掛け吸着量はいずれもかなり多い。また、糖アルコール類のアラビトールおよびソルビトールも同様である。しかし、図-2に示す t_1 はグルコースを除いてグルコン酸より短時間である。これは、セメントの粒子表面に見掛け上吸着していても緻密性に欠けているためではないかと考えられる。

低吸着量低遅延性を示す化合物（脂肪酸類、ジカルボン酸類）については、図-18および図-13に示す見掛け吸着量が非常に小さく、これが t_1 を遅延させない原因と考えられる。

以上のことより、不溶性沈殿の生成が確認されたオキシジカルボン酸類はセメント粒子あるいは初期水和物への沈着により、またグルコン酸をはじめとするその他の化合物は主として吸着によりセメントの水和反応を遅延させていると考えられる。

b) Ca溶存濃度

笠井¹⁹⁾は、遅延性の付与により、液相中のCa溶存濃度は高まり、高濃度に維持する時間が長くなることを示唆している。伊藤と竹内²⁴⁾がグルコン酸について同様の結果を示している。

本研究では、主な有機化合物を用いて、セメントペースト液相中のCa溶存濃度におよぼす有機化合物の添加率の影響を検討した、その結果を図-19～図-21に示す。グルクロン酸、クエン酸、グルコン酸、ピルビン酸、2ケトグルタル酸、2ケトグルコン酸のような遅延性を有する化合物を添加した場合、添加率の増加とともにCa溶存濃度が高くなる。グルコースと中程度の遅延性を示すソルビトール、および2ケトグルコン酸の場合、添加率を増加させてもCa溶存濃度はほとんど増加しないかあるいは若

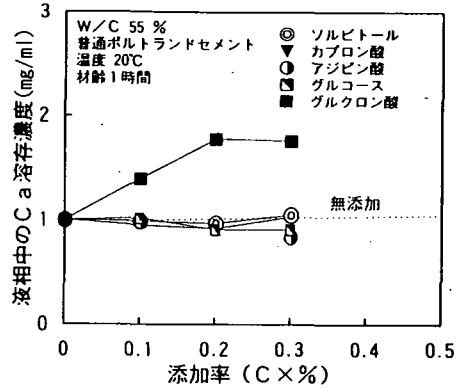


図-19 セメントペースト液相中のCa溶存濃度におよぼす糖アルコール類、アルドース類などの添加率の影響

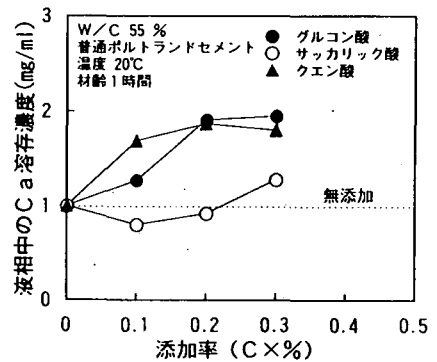


図-20 セメントペースト液相中のCa溶存濃度におよぼすオキシカルボン酸類の添加率の影響

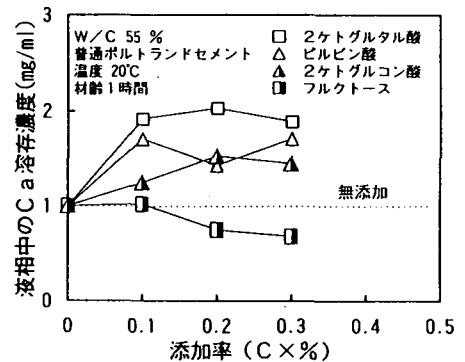


図-21 セメントペースト液相中のCa溶存濃度におよぼすカルボニル基を含む有機化合物の添加率の影響

干増加する程度である。また、フルクトースは減少傾向を示す。これらの結果を含めて、前述のように化合物群を五分類して、注水から1時間経過後の

Ca 溶存濃度と遅延性 (t_i) との関係を図-22に示す。この図から明確な相関性は見られないが、約 1.6mg/ml 以上の高い Ca 溶存濃度を示すのは高遅延性化合物 (●および○印) に限られている。図-23に示すように無添加の場合には、初期にセメント粒子から液相に溶出した Ca イオンが約 20 分後に急速に低下する。グルコン酸、クエン酸および2ケトグルタル酸はセメント粒子表面に緻密で均一な吸着膜を形成して、液相中の Ca 溶存濃度を長時間高濃度のまま維持させるものと考えられる。

5. まとめ

本研究の範囲で得られた結果を以下にまとめて示す。

- (1) 糖アルコール類, アルドース類およびオキシモノカルボン酸類では、炭素鎖長6の化合物が最も高い遅延性を示す。
- (2) 遅延性におよぼす有機化合物の立体異性体の影響は小さい。
- (3) 長時間の凝結遅延を可能にする卓越した遅延性を示す化合物は、第一にグルコン酸、次いで2ケトグルタル酸およびクエン酸である。その化学構造をとりまとめると以下ようになる。

- 1) 水酸基5個とカルボキシル基1個を有する炭素鎖長6のグルコン酸。
- 2) カルボニル基1個とカルボキシル基2個(1個はカルボニル基と直結)を有する炭素鎖長5の2ケトグルタル酸
- 3) 水酸基1個とカルボキシル基3個を有する炭素鎖長6のクエン酸。

これらの有機化合物の化学構造は、いずれもカルボキシル基を有しており、水酸基あるいはカルボニル基を共有する共通点を有している。

- (4) オキシジカルボン酸類(オキシマロン酸, サッカリク酸, 粘液酸および合成品A)は、オキシカルボン酸の中で例外的に小さい遅延性を示す。これは、セメントペースト上澄液に対して広い濃度範囲で不溶性沈殿物を生成することが原因と推測される。
- (5) 有機化合物の Ca イオン封鎖容量と遅延性との関連性はほとんどない。
- (6) 見掛け吸着量と t_i の関係を整理するため、検討した有機化合物を沈殿の有無、見掛け吸着量の大小および遅延性の大小により五つに分類した。

- ①沈殿を生じる化合物
- ②高吸着量高遅延性を示す化合物
- ③低吸着量高遅延性を示す化合物
- ④高吸着量中遅延性を示す化合物

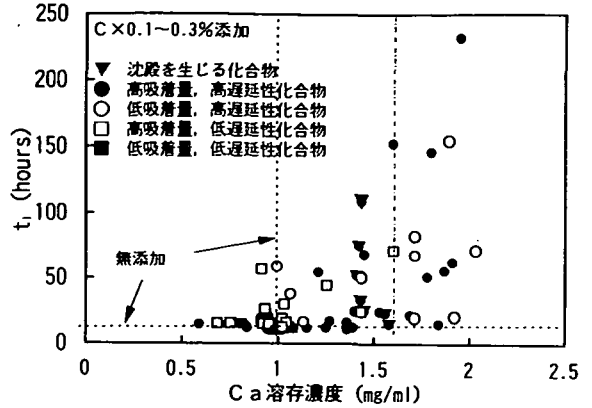


図-22 Ca 溶存濃度と t_i の関係

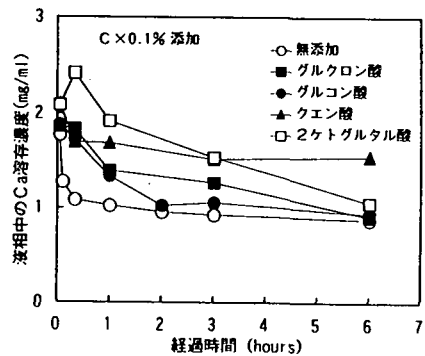


図-23 高遅延性化合物の Ca 溶存濃度の経時変化

⑤低吸着量低遅延性を示す化合物

大雑把に見れば、五つの分類毎に t_i は異なる増大傾向を示しており、これらの化合物群の t_i はいずれも見掛け吸着量によって概ね整理される。

(7) 高吸着量高遅延性を示すグルコン酸およびクエン酸は、 t_i を大きく遅延させるばかりでなく、主にセメントの間隙質物質に由来する極初期の水和反応も大きく遅延させる。セメント粒子表面に緻密な吸着層が形成され、セメントの水和反応を効率的に長期間抑制するものと推測される。

(8) 低吸着量高遅延性を示す2ケトグルタル酸はグルコン酸と同様に t_i を大きく遅延させるが、 t_r の遅延性には大きな影響をおよぼさない。これは、極初期の水和反応に関与しないためと考えれば、セメント成分中の主として間隙質への多大な吸着を免れることとなる。このため多量に液相に温存された2ケトグルタル酸がセメントの主鉱物のエーライト部に十分に吸着して t_i を大きく遅延させるものと類推される。

(9) セメントペースト液相中の Ca 溶存濃度と遅延性

との関係は明確ではない。しかし、無添加の場合よりも高いCa溶存濃度を長時間維持するのは高遅延性化合物に限られる。これはセメント粒子表面や極初期水和物に吸着した化合物が、緻密で均一な吸着層を形成し、無添加の場合のように、短時間で急速に濃度低下するのを妨げるためではないかと推測される。

参考文献

- 1) 坂本 健、杉山 雅、竹内 徹、河野広隆：粘土鉱物含有骨材を用いたRCDコンクリートに超遅延剤を適用した場合のフレッシュ性状に関する実験、土木学会第47回年次学術講演会講演概要集、V-241、pp.512-513、1992。
- 2) 竹内 徹、安田敏夫、坂本 健、原田 暁：フレッシュコンクリートの打継ぎ限界の測定法に関する提案、土木学会第50回年次学術講演会講演概要集、V-507、pp.1014-1015、1995。
- 3) 富原雅司：円形逆巻き工法による大規模抽水所の施工一にわだ放水路住之江抽水所一、基礎工、Vol.23、No.8、pp.74-83、1995。
- 4) 小西正郎、松田敦夫、竹内 徹、田中克弥：超遅延剤およびシリカフュームを用いたコンクリートの特性、土木学会第49回年次学術講演会講演概要集、V-214、pp.428-429、1994。
- 5) 竹下治之：凝結遅延性コンクリートを用いた外部拘束応力の抑制に関する研究、土木学会論文集、No.372、pp.85-92、1986。
- 6) 村田二郎、黒井登起雄、前山光宏：超遅延性混和剤に関する研究、セメントコンクリート、No.385、Mar.、pp.6-12、1979。
- 7) 伊藤真純、田中恭一：超遅延剤の応用、セメントコンクリート、No.471、May、pp.31-37、1986。
- 8) 竹下治之：超遅延剤を添加したコンクリートの基礎的物性に関する研究、土木学会論文集、No.378、pp.221-229、1987。
- 9) 椎葉大和、コンクリート工学：超遅延剤、Vol.26、No.3、pp.50-54、1988。
- 10) 竹内 徹、坂本 健、白石文雄、松田敦夫：長時間凝結遅延させたコンクリートの性状、土木学会第49回年次学術講演概要集、V-199、pp.398-399、1994。

- 11) 竹内 徹、長瀧重義、大即信明、坂本健：フレッシュコンクリートの凝結時間の調節に関する基礎的研究、材料、Vol.45、No.9、pp.23-30、Sep. 1996。
- 12) Hansen, W.C.: Oil well cements, *Proc. of 3rd Int. Symp. on the Chem. of Cement, London*, pp.598-627, 1952.
- 13) Steinoor, H.H.: The setting of portland cement: a review of theory, performance, and control, *Research and Develop. Labs. Portland cement Assoc., Research Depl. Bull.*, 98, pp. 124, 1958.
- 14) Taplin, J.H.: Discussion to the paper, Some chemical additions and admixtures in cement paste and concrete, *Proc., Fourth Int. Symp. Chem. Cement, Washington, Monograph 43- II*, pp.924-925, 1960.
- 15) 山本泰彦：凝結遅延剤の分子構造ならびにセメントとの作用機構、セメント技術年報、27巻、pp.148-152、1973。
- 16) Young, J.F.: A review of mechanisms of set-retardation in portland cement pastes containing organic admixture, *Cement and Concrete Research*, vol.2, pp.415-433, 1972.
- 17) Danielsson, U.: *RILEM Intern., Symp. on Admixtures for Mortar and Concrete, Brussels, Topic II /4*, pp.57-68, 1967.
- 18) 坂井悦郎：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、東京工業大学学位論文、1978。
- 19) 笠井順一：セメントの錯塩化学、セメント技術年報、38巻、pp.10-14、1984。
- 20) 鈴木節三、西 晴哉：糖類ならびにその他の有機物がセメントの水和におよぼす影響、セメント技術年報、No.13、pp.160-170、1959。
- 21) 阿武喜美子、瀬野信子：糖化学の基礎、講談社サイエティフィク、pp.39、1983。
- 22) Dirks, J.M.H., Baan, H.S.: The oxidation of gluconic acid with platinum on carbon as catalyst, *Journal of catalysis*, 67, pp.14-20, 1981.
- 23) Mehlretter C.L.: B.H.Alexander&C.E., Sequestration by sugar acids, *Industrial and Engineering Chemistry*, 45, 2782-2784, 1953.
- 24) 伊藤真純、竹内 徹：遅延および超遅延のメカニズム、セメントコンクリート、No. 472、June、pp.31-37、1986。

(1996. 2. 7 受付)

A FUNDAMENTAL STUDY ON CHEMICAL STRUCTURES OF ORGANIC COMPOUNDS ON SET RETARDATION

Tohru TAKEUCHI, Sigeyoshi NAGATAKI, Nobuaki OTSUKI and Norifusa TAMUGI

In order to find an excellent set retarder, the authors investigated the relationship between the chemical structure of set retarders and their capability of retarding cement hydration by systematically changing the length of carbon chains and the type, number, and combinations of functional groups. The authors also measured the solubility of organic compounds in the liquid phase of cement paste, Ca ion sequestering capacity of organic compounds, apparent adsorption of organic compounds by cement particles, and Ca ion content in the liquid phase of cement paste, to investigate the hydration-retarding mechanism of organic compounds.