「材料」(J. Soc. Mat. Sci., Japan), Vol. 54, No. 7, pp. 780-784, July 2005
論　文

SPring-8 放射光 X 線回折法による EVA エマルション中のアルミナセメントの水和過程†

小　寺　　賢*　松　田　幾　代**　宮　下　景　子**
足　立　伸　幸**　田　村　久　幸***

Hydration Process for Calcium-Aluminate Cement within EVA Emulsion by SPring-8 Synchrotron Radiation X-ray Diffraction Method

by

Masaru KOTERA*, Ikuyo MATSUDA**, Keiko MIYASHITA**, Nobuyuki ADACHI** and Hisayuki TAMURA***

Polymer-modified mortars which consist of a polymer emulsion and cement materials have been widely developed in the construction materials fields. Forming process of the polymer-modified cement membrane simultaneously involves evaporation of water within the polymer emulsion and hydration of cement. It is important for the polymer-modified cement paste that the hydrate crystal of cement is generating by the hydration during the setting process under existence of the polymer emulsion. In this study, hydration process for calcium-aluminate cement under existence of poly (ethylene-vinyl acetate) (EVA) emulsion (polymer-cement ratio = 100%) was investigated by X-ray diffraction method using synchrotron radiation (SPring-8). The diffraction peaks of calcium aluminate (**CA**) disappeared after the hardening, on the other hand, the peaks of hydrate crystals of calcium-aluminate cement ($\mathbf{C_2AH_8}$ and $\mathbf{C_3AH_6}$) could be observed. This polymer-modified cement paste hydrated using the water within the polymer emulsion. The hydration of $\mathbf{C_2AH_8}$ from **CA** started at around 300min, and then $\mathbf{C_3AH_6}$ hydrate crystal increased after 700min at ambient temperature. This implies that the conversion from $\mathbf{C_2AH_8}$ to $\mathbf{C_3AH_6}$ occurred to be more stable phase. The setting temperature affected the reaction rate. In case of hydration at 35℃, the start time of the hydration for calcium-aluminate cement was quicker than that in the ambient temperature four or more times.

Key words : Polymer-modified cement paste, Calcium-aluminate cement, EVA emulsion, Hydration, Synchrotron radiation, SPring-8

1　緒　　　言

ポリマーセメント系材料は，セメントを中心とした無機質材料とポリマーエマルションを混合させたものであり，なかでもポリマーセメント系塗膜防水材は，エマルションが保有する水分を利用することでセメントの水和反応を引き起こし，それと同時に塗膜状へと造膜する材料である．このようにセメントの強じん性，およびポリマー樹脂の粘弾性という相反する特性に加え，両者の付着・密着性を併せ持つ有機／無機複合材料でもある．現在では，主に土木・建築分野における塗膜防水材として幅広く使用されており，たとえば大型発電所での地下外壁など，材料の信頼性が特に要求される場所においても利用されている．この材料は，施工現場においてポリマーエマルションとセメント（塗工厚みの確保，あるいは塗りダレを防ぐ目的等により，実際にはけい砂等の骨材が混入されている場合が多い）を混合・かく拌した後，厚み1～2mm程度に塗り付け，乾燥・硬化することにより防水塗膜となる．

このような防水塗膜においては，ポリマーセメント比(P/C) を使用用途に応じてコントロールすることでさまざまな特性を発現させることができる．たとえば，ベランダやバルコニーなどの場所においては，ポリマー分率を大きく（P/C = 300% 程度）することで塗膜の柔軟性を高め，膨張・収縮に起因する下地コンクリートのき裂に対して，追従する形での防水塗膜として利用されている．一方，閉塞された地下・貯水池工事等の湿潤状態下では，逆にセメント分率を大きく（P/C = 100% 程度）することで，下地との接着力を増大させると同時に塗膜自体の強度を高め，耐水圧に対してその性能を維持させることができる．

このような材料特性のコントロールのみならず，実際の施工現場からは工期短縮に繋がるセメントの短時間硬化・早期強度発現が強く求められている．われわれは，セメントおよびポリマーいずれもの特性を最大限に引き出すためP/Cを100% 以上とし，とりわけセメントについては，主成分としてアルミナの構成比率が大きく，早期強度・耐熱性・耐酸性に優れたアルミナセメントを使用して材料設計を行ってきた．このアルミナセメントに

†　原稿受理　平成16年10月18日　Received Oct. 18, 2004
*　正 会 員　㈶高輝度光科学研究センター　〒679-5198　兵庫県佐用郡三日月町光都，Japan Synchrotron Radiation Res. Inst., Sayo-gun, Hyogo, 679-5198
**　正 会 員　㈱大関化学研究所　〒658-0041　神戸市東灘区住吉南町，Ozeki Chemical Co., Ltd., Higasinada-ku, Kobe, 658-0041
***　㈱大関化学工業　〒658-0041　神戸市東灘区住吉南町，Ozeki Chemical Co., Ltd., Higasinada-ku, Kobe, 658-0041

ついては，セメント単独での水和過程に関する研究例は数多くなされており，[1)〜6)]さらにその過程に及ぼすさまざまな因子に関しても多数報告されている．[7)〜10)]しかしながらポリマー分率が比較的高いポリマーセメント系材料においても，水分蒸発による造膜と同時に，水和反応によりセメント結晶が生成しているか否か，またその反応メカニズムに関しては不明であった．従って，造膜と同時に進行するセメントの水和・硬化過程の制御は，目的とする材料物性を得る手段として大きな課題となっている．ところで，セメントの水和反応においては数種のセメント結晶が生成するため，従来のX線発生装置ではS/N比の良い十分なデータを得ることが極めて困難であった．さらに，多数の回折ピークが現れるため，それらを分離し解析するためにはエネルギー分布の狭い単色光を用いる必要がある．

本実験においては，ポリマーエマルション存在下でのアルミナセメントを取り上げ，強度・分解能に優れた高輝度シンクロトロン放射光X線回折法により，水和反応生成物の確認，および水和反応過程の解明を行った．これによって，実際の施工現場の温度・湿度等の環境を考慮して，求める材料特性を引き出すためにアルミナセメント水和反応を制御することを最終目標とする．

2 実 験 方 法

2・1　試料

セメント混和用樹脂エマルションとしては変性エチレン酢酸ビニル (EVA) エマルション（粘度：20000mPa・s，pH：6.2，全固形分：53.0%，いずれも測定は20.2℃）を，セメントはアルミナセメントを試料として用いた．今回の実験においては，ポリマーエマルション存在下でのアルミナセメントの水和反応過程を追跡するため，けい砂等の骨材はセメント中へ混合させていない．

これらを室温にて P/C = 100% となるように配合，練混ぜすることによりペースト状とし，厚み 2.5μm のマイラーフィルムに包み込み測定試料として供した．このような状態の試料を用いることにより，エマルション中の水分蒸発は押さえられ，地下工事現場を想定した湿潤条件下での測定が行えると仮定した．また，試料厚みは実際の施工現場で塗布する厚み（約 1.5mm）とした．

2・2　X 線回折測定

測定は，兵庫県西播磨の科学公園都市に存在する大型放射光施設 SPring-8 にて行った．コリメーター (0.3mm (H) × 3mm (W))にて成形されたX線 (λ = 1.0Å) を試料に照射し，イメージングプレートを備え付けた BL19B2（産業応用ビームライン）第2ハッチ大型デバイシェラーカメラ（カメラ距離 286.5mm）により，試料からの回折X線を検出した．なお，試料へのX線照射時間は 15 分であり，セメント・エマルション混合後 30 分毎のX線照射によりアルミナセメントの水和・硬化過程を追跡した．また，反応時間の温度依存性を検討するために，装置に付随した窒素ガス吹き付け型高温装置にて試料温度の制御を行った．

3　結果および考察

セメント化学においては，一般にその主な構成化合物を CaO = **C**，Al_2O_3 = **A**，H_2O = **H** という略称を用いて表現する．たとえばアルミナセメントついては，主成分の **CA** (CaO・Al_2O_3) が水和反応によって **CAH$_{10}$**，**C$_2$AH$_8$**，**C$_3$AH$_6$** などの水和物を生成することが知られている．以下，このような化合物の略称で表記する．

3・1　X 線回折法によるアルミナセメント水和反応の確認

Fig. 1には，セメントとエマルション練混ぜ直後（15分後）および，目視にて塗膜がほぼ完全に形成されている 975 分後の室温にて測定を行ったX線回折プロファイルを示した．いずれも S/N 比の良好なデータが得られている．練混ぜ 15 分後においては，アルミナセメント未水和物に帰属される **CA** のピークが 2θ = 19.4. 付近に確認された．一方，975 分後においては，**CA** のピークはほとんど消滅し，水和物に帰属される **C$_2$AH$_8$** および **C$_3$AH$_6$** のピークがそれぞれ 2θ = 5.3°，11° 付近に確認された．これら水和物ピークは練混ぜ直後では確認されておらず，エマルション中の水分により反応・生成したと考えられる．ちなみに，2θ = 10 〜 20° 付近のなだらかなハローは，非晶性であるポリマーからの散乱である．さらに，目視による試料の状態は，マイラーフィルムによって乾燥が抑制されていた系であったにも関わらず，硬化し塗膜が形成されていた．これらのことより，アルミナセメントと EVA エマルションからなる高 P/C ポリマーセメント系塗膜防水材は，造膜と同時にセメント水和反応も起こしており，エマルション中の水分は大部分が水和反応により消費されたと考えられた．

3・2　ポリマーエマルションの効果

上述したように，ポリマーセメント系材料はセメント系材料にポリマーエマルションを混合させた材料を意味し，現在ではさまざまな種類が存在する．つまり配合比のみならず用いるセメントおよびポリマー種等は，要求される材料特性に応じて異なる．しかしながら，ポリマーおよびセメント両者の特徴を引き出すためには，セメントがその強靱な強度を発現するよう，水和反応を引き起こす必要がある．たとえば，アルミナセメントを用いたある種の

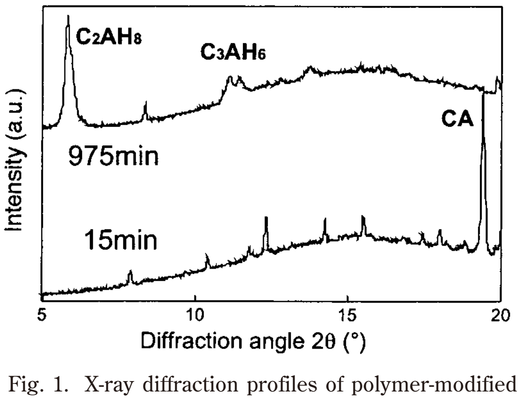

Fig. 1. X-ray diffraction profiles of polymer-modified cement membrane before and after hydrated.

高P/Cポリマーセメント系塗膜防水材では，水和反応の有無によってたとえば引張り強度に約2.4倍の差が生じた.[12]ところで，ポルトランドセメントの水和に関しては，モルタル中の骨材表面において，水和反応によって生じた水酸化カルシウムやエトリンガイト等がかさ高く空隙を有する構造をとることが報告され，力学的に不利な構造と考えられている.[13, 14]養生温度依存性はあるものの，アルミナセメント硬化物の微細構造に関しても電子顕微鏡写真よりポーラスな構造を有することが明らかである.[1, 2]しかし，水和反応により力学物性が向上したことは，優れた力学特性を有する水和物結晶の存在のみならず，高P/C材料においてはポリマーエマルションがその空隙等を埋める効果も考えられる．さらに，反応性官能基を有するポリマーとセメント水和過程で生じたさまざまな生成物との相互作用により，水和反応速度や得られる材料特性に影響を及ぼす事が報告されていることから，[15]~[22]生成したセメント水和物結晶とポリマー官能基との間に現れた，新たな化学的結合による界面の効果も相乗した結果であると考えられた．

Fig. 2には，エマルションを異にするポリマーセメント系塗膜防水材のX線回折プロファイルを示した．いずれもセメントにはアルミナセメントを用いた．測定試料は，エマルションと配合，練混ぜ後7日経過した硬化体である．図より，エマルションとしてEVAを用いた試料のみに水和反応物である$\mathbf{C_2AH_8}$，$\mathbf{C_3AH_6}$のピークが現れている．Fig. 1でも示したように，アルミナセメント-EVAエマルション試料では，エマルション中の水分によって水和反応を引き起こした．しかしながら，エマルションにアクリルを用いた試料では練混ぜ直後と変化はなく，未水和物**CA**のみであり水和反応は起こっていないことが明らかとなった．セメント水和反応に及ぼすポリマー種の影響に関しては，たとえばアクリル系ポリマーやポリビニルアルコールを用いたエマルションにおいて，ポリマー分率の増加に伴い凝結時間が長くなるという報告がある.[17, 21]これは，ポリマーの官能基とカルシウムイオンの相互作用により，水和反応が阻害され反応が遅延すると考えられている．さらに，系中に存在する水分に着目すると，ポリマー種に依存してその親水度は異なり，水分が水和反応に使用されるか否かが決定されると考えられる．つまりEVAエマルションを使用したポリマーセメントペーストについては，その水分は単に蒸発して乾燥するのではなく，セメントの水和反応に効果的に使用されている．一方，アクリルを用いた試料については官能基との相互作用によって水和反応が阻害されているか，もしくは単に水分が蒸発しているにすぎず，このタイムスケールではセメントの水和反応を引き起こすために利用されていないことが明らかとなった．以後，このタイムスケールにおいて水和物結晶が生じたEVAエマルション系を取り上げ，アルミナセメントのセメント水和反応に関して検討を行った．

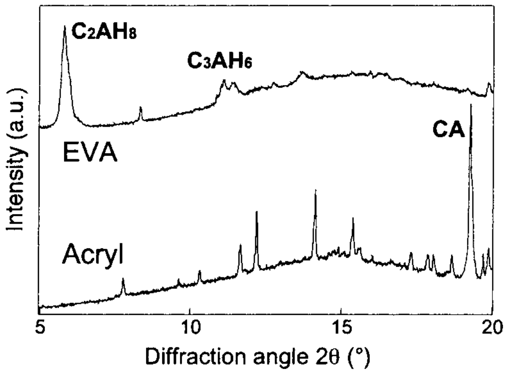

Fig. 2. X-ray diffraction profiles of polymer-modified cement membrane with different polymer emulsions.

3・3　アルミナセメント水和反応の追跡

ところで，アルミナセメントの水和反応については，Fig. 3に示すようにその雰囲気温度に依存した異なる反応経路をとり，得られる水和物もそれに依存することが知られている.[1]~[6], [10], [11]従って雰囲気温度がその反応過程へ及ぼす影響に関する知見を得ることは，その材料特性を制御する上で大変重要である．

Fig. 4には，室温27℃にて反応させた水和物について見かけ反応率の経時変化を示した．見かけ反応率は各水和物のピーク面積値を入射X線強度を考慮し，未水和物である**CA**（●）については測定開始時を100%に，水和物である$\mathbf{C_2AH_8}$（○）および$\mathbf{C_3AH_6}$（◎）については測定終了時（975分後）を100%と規格化して算出した．図より，約300分後から**CA**量が減少していくと共に，$\mathbf{C_2AH_8}$が生成し始めている．しかしながら，$\mathbf{C_2AH_8}$は600分後に一旦100%を越え，700分過ぎで最大となりそ

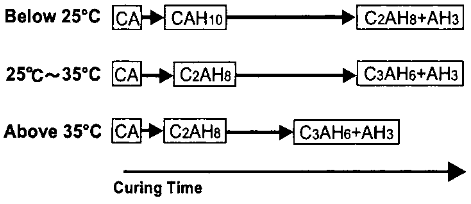

Fig. 3. Temperature dependence of the hydration for calcium-aluminate cement.

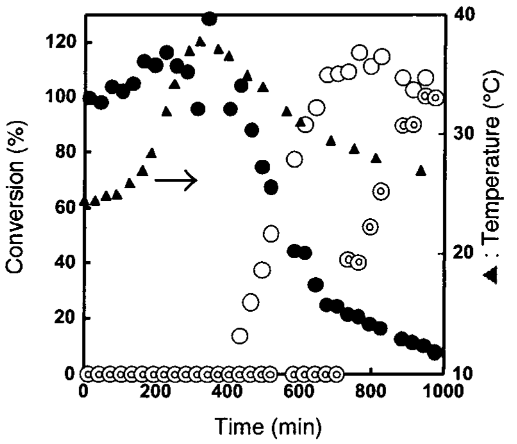

Fig. 4. Reaction time dependence of the conversion and the sample temperature at 27℃ : **CA** (●), $\mathbf{C_2AH_8}$ (○), $\mathbf{C_3AH_6}$ (◎).

の後は減少している．さらに，この減少し始める時間とほぼ同時に，新たに **C_3AH_6** が生成し始めていることが明らかとなった．つまり，**C_2AH_8** が反応途中において100% を越えた値を示したことは，約700分後までは **CA** から **C_2AH_8** への反応が優先的に進行するが，その後生成した **C_2AH_8** は，より安定な構造を有する **C_3AH_6** へと転移していることが示唆され，見かけ上 **C_2AH_8** 量が減少したと考えられた．

また図には，熱電対にて測定した試料内部温度の変化（▲）も併せて示した．この温度変化は，約100分後から急激に上昇し，37℃付近まで達している．その後は徐々に室温付近まで低下した．さらに水和反応によって減少し続けるであろう未水和 **CA** 量に着目すると，測定開始後300分頃までは逆に増加し続け，その後は減少している．このように **CA** の見かけ反応率の挙動は，試料内部温度変化の挙動と良く一致している．これは，水和反応初期段階において **CA** の溶解に伴う Ca^{2+} の溶出と Al_2O_3・H_2O のゲル化が進行する水和反応誘導期に，系全体の温度上昇によって非晶性 **CA** が結晶化し，結果的に **CA** の結晶化度が一旦増加したと思われる．[23]

従来セメントの凝結については，エマルションとセメント混合時に見られた温度上昇を水和反応熱として仮定し，簡易的に判断してきた．[1] しかしながら，今回の結果より発熱挙動と **C_2AH_8** 生成挙動には大きな時間差があり，アルミナセメントの水和反応過程を正確に理解するためには，試料の温度情報のみでは不十分であることが明らかとなった．

3・4 アルミナセメント水和反応の温度依存性

Fig. 3にも示したように，雰囲気温度の違いは水和物形成およびその材料特性に大きな影響を及ぼす．たとえば施工現場において高温となる夏場では，通常よりも材料の凝結および造膜時間が早まるため，塗工作業性に問題が生じる場合がある．このような高温下における塗膜中のセメント水和反応挙動については，材料設計を行う際に必要な情報である．そこで，次に室温よりも高温となる夏場を想定した温度（35℃）での水和反応を追跡した．

Fig. 5には，35℃にて反応させた水和物について見かけ反応率の経時変化を，室温で反応させた **C_2AH_8** の生成率 (×) の結果と併せて示している．35℃で反応させた場合，**CA** から **C_2AH_8** への水和開始時間（90分後）は，室温の場合（400分後）と比較して極端に早まっていることが確認された．それに伴い **C_3AH_6** への転移開始時間（300分後）も早まっている．このように35℃におけるアルミナセメントの水和反応は，**CA → C_2AH_8 → C_3AH_6** へ転移するように，室温での反応過程と基本的に同じ挙動ではあるが，その反応・転移開始時間は室温に比較し35℃の方が4倍以上早まっていることが明らかとなった．これらはEVAエマルションが存在しているにも関わらず，**C_2AH_8** が生成し始める時間はセメント単体での凝結開始時間とほぼ一致しており，[1, 10] ポリマー官能基とカルシウムイオンとの相互作用による水和反応の遅延効果は見られず，[17, 20] EVAエマルション中でのアルミナセメント水和反応はアルミナセメント単体の水和挙動と基本的に同じであることが示唆された．

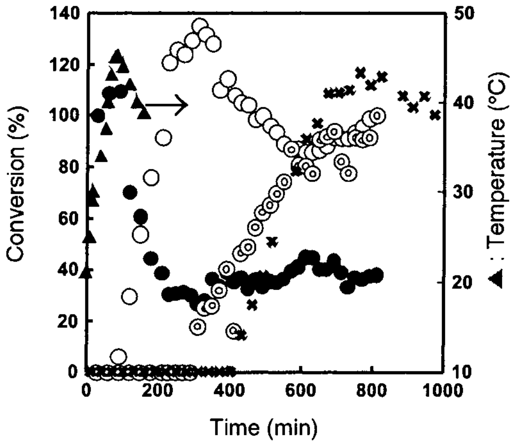

Fig. 5. Reaction time dependence of the conversion and the sample temperature at 35℃.:**CA** (●), **C_2AH_8** (○), **C_3AH_6** (◎).

4 結　　論

以上のように，X線回折法を用いることによって，高P/CからなるEVAエマルション中でのアルミナセメントの水和反応を追跡した．その結果，アルミナセメントの水和反応は，アルミナセメント単体の水和反応と同様に反応が進行しており，材料中で強度を担うセメント結晶が生成していることが明らかとなった．つまり，EVAエマルション中の水分によってセメントは水和し，材料全体は造膜したと考えられた．さらに水和反応のメカニズムを解明するため，水和反応の経時変化を追跡し，セメント結晶生成物を定量的に評価した．これより，**CA → C_2AH_8 → C_3AH_6** というように，水和物結晶の生成 (**CA → C_2AH_8**) と，それに引き続く結晶転移 (**C_2AH_8 → C_3AH_6**) が競争的に進行していた．また，夏場を想定した35℃での水和反応は，室温に比較して反応開始時間は4倍程度早まり，水和反応におよぼす雰囲気温度の影響を明らかにすることが可能となった．

今回の試料のように，P/C = 100% とポリマーからの散乱（バックグラウンド）が大きく，反応過程の *in-situ* 測定でS/N比の良いデータはラボ装置では得られず，放射光ならではの測定であった．このようなポリマーセメント系材料中のセメント水和反応メカニズムを解明することによって，温度・湿度等の条件を異にするさまざまな施工環境に応じて，目的とする材料特性や反応・硬化時間を制御することが可能となった．

本研究は，2003B0473-NI-np-TUとして大型放射光施設SPring-8を利用した成果である．

参 考 文 献

1） 小出重明，三島静敬，セラミックス，**4**, 376 (1969).
2） 土木学会，"コンクリートライブラリー 第35号", p.9 (1972).
3） R. N. Edmonds and A. J. Majumdar, Cement and Concrete Research, **18**, 311 (1988).

4) S. M. Bushnell-Watson and J. H. Sharp, Cement and Concrete Research, **20**, 677 (1990).
5) T. Kosmac, G. Lahajnar and A. Sepe, Cement and Concrete Research, **23**, 1 (1993).
6) P. Barnes, S. Colston, B. Craster, C. Hall, A. Jupe, S. Jacques, J. Cockcroft, S. Morgan, M. Johnson, D. O' Connor and M. Bellotto, J. Synchrotron Rad., **7**, 167 (2001).
7) S. A. Rodger and D. D. Double, Cement and Concrete Research, **14**, 73 (1984).
8) K. Nakagawa, I. Terashima, K. Asaga and M. Daimon, Cement and Concrete Research, **20**, 824 (1990).
9) A. J. Majumdar, R. N. Edmonds and B. Singh, Cement and Concrete Research, **20**, 7 (1990).
10) A. Rettel, R. Seydel, W. Gessner, J. P. Bayoux and A. Capmas, Cement and Concrete Research, **23**, 1056 (1993).
11) M. Collepardi, S. Monosi and P. Piccioli, Cement and Concrete Research, **25**, 961 (1995).
12) 宮下景子，田村久幸，足立伸幸，松田幾代，㈱大関化学研究所データ.
13) R. Zimbelman, Cement and Concrete Research, **15**, 801 (1985).
14) P. J. M. Monteiro, J. C. Maso and J. P. Ollivier, Cement and Concrete Research, **15**, 953 (1985).
15) H. B. Wagner and D. G. Grenley, J. Appl. Polym. Sci., **22**, 813 (1978).
16) S. Chandra, L. Berntsson and P. Flodin, Cement and Concrete Research, **11**, 125 (1981).
17) S. A. Rodger, S. A. Brooks, W. Sinclair, G. W. Groves and D. D. Double, J. Mater.Sci., **20**, 2853 (1985).
18) M. U. K. Afridi, Y. Ohama, M. Z. Iqbal and K. Demura, The Int. J. Cement Comp. and Lightweight Concrete, **11**, 235 (1989).
19) J. A. Larbi and J. M. J. M. Bijen, Cement and Concrete Research, **20**, 139 (1990).
20) Z. Su, J. M. J. M. Bijen and J. A. Larbi, Cement and Concrete Research, **21**, 242 (1991).
21) Z. Su, J. A. Larbi and J. M. J. M. Bijen, Cement and Concrete Research, **21**, 983 (1991).
22) M. U. K. Afridi, Y. Ohama, M. Z. Iqbal and K. Demura, Cement and Concrete Comp., **12**, 163 (1990).
23) 小出重明，川野正人，開田　潔，旭硝子研究報告，**11**，1 (1957).