コンクリートへの応用

葛 見 衛

花王石鹸株式会社産業科学研究所（和歌山市湊葉種畑 1334）

Application of Surfactants in Concrete

Mamoru KATSUMI

Industrial Research Laboratories, Kao Soap Co. Ltd. (1334 Minatoyakushubata, Wakayama-shi)

1 はじめに

わが国の好調な経済伸展に伴って、コンクリート業界もまた順調な伸びを示している。セメント・コンクリート協会調査部の速報集計結果に基づき¹⁾、昨年のセメントの需給概況を眺めてみることにする。昭和43年12月の需給実績についてみれば、まずクリンカーの生産高は、4,510,287 t（対前年度月比 112.5%）、セメントの生産高は 4,619,641 t（対前年同月比 113.6）となり、いずれも史上最高の生産高となっている。いま過去における月間最高生産高を示した43年3月度（表-1）について、対前年同月比をみると、クリンカーが 119.6%、セメントが 116.8% となっており、これを12月度の生産高と比較しても、クリンカーで 6.9%、セメントで 7.7

表-1 セメント生産出荷高（最近1年間）

月 別	生産高 (t)	比較指数 (%)		出荷高 (t)	比較指数 (%)	
		対前月	対前年 同月		対前月	対前年 同月
43 年 1 月	3,197,003	79	111	3,208,702	109	117
2	3,577,930	112	113	3,564,630	77	113
3	4,290,668	120	117	4,355,853	111	112
4	3,802,569	89	121	3,802,134	122	115
5	3,738,768	98	114	3,762,620	87	121
6	3,659,513	98	108	3,653,037	99	116
7	3,876,862	106	108	3,931,484	108	111
8	3,921,531	101	107	3,904,868	99	108
9	4,065,337	104	112	4,039,038	103	108
10	4,249,531	105	108	4,276,750	106	110
11	4,463,437	98	111	4,362,583	102	114
12*	4,619,641	111	114	4,604,928	106	110
計 (A)	47,162,850	—	—	47,466,627	—	—
前年同期 間 (B)**	42,218,405	—	—	42,416,547	—	—
A/B (%)	111.7	—	—	111.9	—	—

注) 1) * は速報

2) ** は42年1月～42年12月

3) 出荷高にはクリンカーも含む

%と大きく上回っている。かくて昭和43年度における総生産高は、47,162,850 tと史上最高を示したわけである。つぎにその需要部門別販売高を参考までに表-2に示しておく。

ポルトランドセメントをコンクリートあるいはモルタルに使用した場合、いろいろな欠陥が伴う。もちろんこれらの欠陥も調合、施工方法、養生方法などで、ある程度は防げるが、混和剤を添加することにより、よりすぐれたコンクリートを仕上げるができる。このため各種混和剤が広く用いられるようになり、道路、河川、土木工事、住宅建設、ダムなどへの急速なセメントの伸びとともに、セメント混和剤も、今後期待できる化学製品の一つとして研究され、製品化されつつあるのが現状である。

セメント混和剤は、A.C.I. Committee によれば凝結硬化促進剤、凝結遅延剤、AE 剤、起ホウ剤、接着剤、ボゾラン、アルカリ骨材反応抑制剤、防水剤、ウォカビリティー増進剤、グラウト助剤、その他の11種類に分類しているが、このうち界面活性剤を使用することにより、それぞれの要求性能を兼ねることも可能であり、ウォカビリティー増進剤は分散作用に、AE 剤は起ホウ作用に関係することから、界面活性剤メーカーにとって興味のある分野で、またコンクリート業界からも要求度の高いものである。以下主としてこの2者について述べる。

しかしながら、セメントに用いられる界面活性剤の使用量は、その潜在需要量からみてまだ少なく、確実な統計資料がないが、市販商品別および大口需要者各位の使用量を推定総合して、分散剤（ウォカビリティー増進剤または後述の減水剤）約2,000 t/月（約50%品）⁷⁰⁾、AE 剤約200 t/月と推定される。この中、表-2の国鉄、電力ダム、生コンクリート、道路・橋りょう、土木などには広く、リグニンスルホン酸塩が用いられ、パルプ副成物として安価な点から、使用量を増やしても十分に採算がとられるのを最大の特長としている。しかし、最近合成界面活性剤も、その性能の実用的に期待される分野、

表-2 セメント需要部門別販売高（最近1年間）

（単位 t）

部門別 月 別	鉄 道			電 力	セメント 製 品	生 コ ン ク リ ー ト	港 湾	道 路 橋 り よ う	土 木	建 築		自家用	
	国 鉄	公 営 鉄 道	私 鉄							官 公 需	民 需		
42年12月	35,713	—	2,834	59,026	517,366	1,827,082	50,827	184,772	371,766	149,258	352,324	12,255	
43年 1月	27,080	—	2,972	30,693	434,032	1,220,002	42,748	162,391	266,373	120,440	268,810	8,437	
2	32,007	—	5,026	33,859	493,665	1,451,305	44,419	139,537	308,361	143,567	303,280	11,077	
3	33,771	—	5,274	51,233	554,028	1,652,583	50,030	169,959	372,589	160,391	365,284	13,717	
4	27,584	1,328	3,823	57,454	524,192	1,446,636	36,620	123,666	290,454	138,798	328,709	15,008	
5	28,573	821	5,234	59,986	526,903	1,477,837	47,071	117,031	292,638	122,699	344,414	13,275	
6	26,953	1,315	5,917	58,478	511,778	1,434,819	52,103	110,514	319,125	113,385	298,775	15,829	
7	23,584	1,219	6,166	62,342	579,134	1,533,631	58,169	132,671	375,670	125,999	334,028	16,171	
8	25,784	1,152	3,997	49,158	545,165	1,490,115	52,988	115,033	363,017	109,696	311,713	16,892	
9	27,079	1,884	3,186	53,014	560,680	1,651,080	49,819	136,184	375,773	111,010	336,309	16,165	
10	25,422	1,401	4,015	54,315	578,731	1,767,086	42,244	120,955	370,524	109,004	323,652	16,330	
11	25,832	1,088	4,136	44,386	579,407	1,998,985	47,541	117,933	366,207	128,785	320,922	14,683	
計 (A)	344,382	10,178	52,580	613,944	6,405,081	18,951,161	574,581	1,594,646	4,072,497	1,533,032	3,878,220	169,839	
前年度期間 実績* (B)	439,059	—	34,660	799,273	5,476,511	14,711,349	643,636	2,131,999	4,310,749	1,755,789	3,947,885	107,133	
A/B (%)	79.3	—	151.7	76.8	117.0	128.8	89.3	74.8	94.5	87.3	98.2	158.5	
前実 会 計 計 年 績 度**	実 績	410,926	—	39,678	816,375	5,820,605	16,120,225	649,469	1,979,726	4,114,873	1,627,799	3,998,301	120,846
	部門比	1.0	—	0.1	2.0	14.0	38.8	1.6	4.8	9.9	3.9	9.6	0.3
		0.9	—	0.1	1.9	13.3	36.8	1.5	4.5	9.4	3.7	9.2	0.3

注) * は 41 年 12 月～42 年 11 月 ** は 42 年 4 月～43 年 3 月

たとえばセメント製品，建築，ダムの一部などで伸びつつある。一方後述のセメント硬化遅延剤としてのグルコン酸塩もセメントに対し，低濃度の使用可能な特性から，経済ベースに合い，分散剤として伸びる傾向にある。

2 セメントの化学組成と硬化機構

2-1 化学組成

セメントは塩基素成分としての石灰石と，これと反応する酸基成分としてのシリカ，アルミナ，酸化鉄を含む調合粘土分を 1400～1500℃ で焼成し，クリンカーをつくり，これに重量で 3～4% 程度のセッコウを加えて粉碎した，自水硬性の粉末である。いま調合原料からセメントクリンカーの構成鉱物を生成する経路を図解すると，図-1 の通りである²⁾。ポルトランドセメントには 3 種あり，早強，普通，中庸熱の順に，シリカが増え，石灰が減少している。さらに高炉セメントは，シリカが多く石灰が少ない。フライアッシュセメントは，シリカ，石灰ともに少なく，カーボンの多い点が注目される。なおフライアッシュは球形で流動性のよい点も他のセメントと異なり，分散剤や AE 剤の添加により，他のセメントと著しい粘度の差を生ずるのもこの形状に一因するものと考えられる。ポルトランドセメントの詳しい組成は専門の書にゆずるとして³⁾，その粒子径の分布の 1 例を示すと 図-2 のように 10～20μ に極大をもつ粉末である。

図-1 調合原料よりセメントクリンカー構成鉱物生成図解の例

2-2 硬化機構

ポルトランドセメントに水を加えると 1～2 hr で流動性を失い凝結する。さらに漸次硬度を増して 5～6 hr より急速な硬化が始まる。すなわちセメントは水と化合する水和反応を起こし，水和物を生成するわけである。図-1 に示したように，ポルトランドセメントはクリンカーで 3 成分，すなわち，白色の Alit (C₃S)，黄色の Belit (C₂S)，暗トウ黄色の Celit (C₄AF) からなり，アリット，ベリットの結晶の間を充てんしている 間げき物質

図-2 セメント粒子径の分布

水	セメント成分	ポルトランドセメント水和物
	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ セッコウ	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	$(\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ アルミン酸三カルシウム	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (セメントハチルス)
	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ケイ酸三カルシウム	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
H_2O +	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ケイ酸二カルシウム	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ アルミ酸鉄酸四カルシウム	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ または $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (トパーモライト) } + $\text{Ca}(\text{OH})_2$
		$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

図-3 ポルトランドセメントの水和説明図

(C_3A) があり、さらにセッコウが加えられている。これらの成分別の水和反応の過程および水和物はまだ充分解明されていないものがあるが、図-3 の説明をしてもあまり大きな誤りでないと現在考えられている⁴⁾。

山崎によれば⁴⁾、ポルトランドセメントが完全に水和すると、結合水はセメント重量の約 25%、ゲル水（水和物ゲルの表面に表面力によって強固に付着している水）は約 15% で、完全水和するに必要な水量は約 40% であるとしている。したがって、水-セメント比、硬化条件などにより、硬化セメントペーストの強度、収縮、耐久性その他の物理的性状に、相関性の生ずることは容易に考えられ、セメントに混合する AE 剤、分散剤もまた、結晶の生長、セメント粒表面への吸着による荷電、水和層、無機イオンとの相互作用など、複雑な関係をもつことがうかがえる。

近年、セメントペーストの組織構造は解明されてきた事実が多いが、セメントと骨材との付着や、骨材の物性とセメント組織の関係などに対する基礎研究がまだ不充

分で、界面活性剤または界面活性物質の混和によるコンクリート物性の改良には、こうした基礎物性の研究とともに進歩するものと考えられる。本文では界面活性剤のもつ作用機構をできるだけ組み込んで説明することとする。

3 分散剤の添加効果

セメント分散剤は、水中でセメント粒子を分散させることにより、コンクリートの単位水量を減少するのを目的とするので、米国では減水剤と称している。

3.1 分類と吸着

現在わが国で用いられている分散剤はつぎの四つである。

- 1) リグニンスルホン酸、とくに針葉樹亜硫酸パルプ廃液
 - 2) クレオソート油スルホン酸ホルマリン縮合物
 - 3) ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物
 - 4) グルコン酸
- 米国ではつぎのように分類している例がある⁵⁾。
- a) リグニンスルホン酸およびその塩
 - b) 同上変成物または誘導体またはその塩
 - c) オキシカルボン酸およびその塩
 - d) 同上変成物または誘導体またはその塩
- さらにつけ加えて、
- e) 炭水化物およびポリオール
 - f) 同上の変性物または誘導体

としている。分散剤をセメントに加えた場合、その効果はつぎのように期待される。

- 1) セメント組成の水和速度の変化
- 2) 水和物の形成速度の変化
- 3) セメント組成中の硫酸基の相互作用の速度変化
- 4) 水和物の粒子径および結晶の変化
- 5) 添加水中の基質の pH 変化を含めた濃度変化
- 6) 分散剤とセメントあるいは水和物との反応生成物の形成

などが考えられる。以下これらの点を考慮しつつ述べることとする。

分散剤はポルトランドセメントの組成により、吸着が異なる。たとえば Blank らは⁶⁾、リグニンスルホン酸カルシウム塩についてみると、 C_3A に一番多く吸着し、 C_4AF 、 C_3S 、 C_2S の順に少なくなると報告している。またエチルアルコール溶液中では、サリチル酸の吸着の選択順位はつぎのようであるとしている。このアルコール溶

液に水を少量加えると、アルミン酸塩の存在で吸着が増加することから、水中のアルミン酸塩の吸着能は、最初に水和物により起こることを示している。 C_4AF の存在下

で吸着したサリチル酸の量は、水の増加に比例して増大するが、おそらく水和物が与えられた時間内で生成するためであろうとしている。 C_3A 、 C_2S 、 C_3S についてのサリチル酸の最大吸着量はアルコール中の少量の水の量に比例して増大する。この実験からかかれは、水和アルミン酸カルシウム、 C_3S 、 C_2S 上に水とサリチル酸が競争吸着するものと結論している。すなわちセメントの分散剤により改質される特性は、 C_3A と C_4AF の水和物による分散剤の選択吸着の結果である。この吸着によりそれぞれの成分の表面を不活性にし、セメントの主成分、 C_3S と C_2S に反応制ぎょを与えるためである。間辺と川田⁷⁾もまたポルトランドセメントの懸濁水中で、リグニンスルホン酸塩が溶液から減少していく量も測定し、リグニンスルホン酸塩濃度の増大とともに減少量が増大することを述べている。リグニンスルホン酸塩（以下LS-塩）は0.5%程度までは吸着平衡に急速に到達するが、それ以上の高濃度では吸着が30 min 以上も続くことを認めている。セメント-水比が0.4、0.5、0.6、0.7、1.5で、LS-Caの吸着量は350、470、510、540 mg/100 g セメントとなり、0.3%までは単分子吸着で、さらに高濃度では単分子吸着が完成すると同時に多分子吸着をすると述べている。Grepaz と Raccanelli¹⁰⁾ および Russian ら^{11), 13), 15)}もまた分散剤の水和物に対する吸着を強調している。LS-Ca について Frnsberger ら⁸⁾と同じ方法で測定した服部ら⁹⁾のナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物（以下NS）の吸着を図-4に示す。

これによるとNSの低分子と高分子のものでは、後者が低濃度で吸着量が多い傾向がうかがえる。

一般に分散剤の選択吸着順位はセメントの結晶成長を遅延させ、溶液相の過飽和限界を変え、水和物の形を変える重要な因子である。Grepaz ら¹⁶⁾や Young¹⁷⁾はLSの添加により、電子顕微鏡から C_3A の水和物の晶癖を変え、 C_4AF 相が小さな結晶の集塊を生成していること

図-4 セメントに対する分散剤の吸着等温曲線 (30°C, 5 min 吸着)

を見いだしている。一方、Feldem と Ramachandran ら¹⁸⁾は C_3A の水和速度が、結晶表面に SO_4^{2-} を吸着することにより遅延するとし、さらに六面体の水和アルミン酸塩上に SO_4^{2-} が吸着すると六水和物の立方体に転化するのを防ぐと考え、これらはいずれにしても C_3A の水和を遅らすものと推論した。この結果ソ聯研究者^{20), 26), 27)}や Sersale²¹⁾の C_3A の水和に対する界面活性剤効果の評価と一致するものと報告している。

LS-Ca はセメントの初期水和中の Ca^{2+} および SO_4^{2-} を増加させる、すなわち $Ca(OH)_2$ と $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ についての過飽和が一般に起こる。これから分散剤をセメントスラリーに加える時期も重要であることが考えられ、間辺¹⁹⁾や Farkas²²⁾はスラリー溶液の組成が、分散剤を混和ペーストに加える時期を遅らすと、最初から加えたものと未添加のものとの中間の成分になることを認めている。その他炭水化物について凝結遅延効果を吸着とともに論じた報告がある^{25), 26)}。Bruere は²³⁾分散剤の効果を増大させるためには、水和物を徐々に形成させるように、ポルトランドセメントの表面に分散剤を吸着させて、その後、混和することをすすめている。すなわち、セメント組成の吸着座席の水和と界面活性剤の吸着を調整することを考慮したものである。

3.2 分散機構とウォカビリティー

分散剤が水中でセメント粒子表面に吸着すると、電気二重層が形成される。いま界面活性剤の陰イオンが吸着すると、これが粒子の表面電位 (φ_0) を決定するものとすれば、吸着陰イオンは対イオンの陽イオンを強く引きつけ、Stern 層 (φ_d) を形成し、その外側に拡散電気二重層を形成して、電気反発力を生ずる。分散系の安定度に関する因子は、電氣的二重層の反発力と吸着層のエントロピー効果、および吸着層の厚みによる物理的立体障害を考えられるが、しかし、セメント粒子は10~20 μ を極大とする1~55 μ の分布をもち(図-2)、これらが分散を支配的につかさどるものと考えられ、この場合には分散因子として電気二重層の静電反発が主因子となろう。反発力は、

$$V_R = \frac{\varphi_0^2 D a^2 e^{-\kappa d}}{R} \quad \left(\text{ただし } a \gg \frac{1}{\kappa} \right)$$

φ_0 : 表面電位

D : 誘電恒数

a : 粒子半径

R : 粒子中心間距離

d : 粒子間距離

κ : 電気二重層の厚さ

また、粒子間に働く引力 V_A は²⁴⁾,

$$V_A = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2}{\left(\frac{R}{a} \right)^2 - 4} + \frac{2}{\left(\frac{R}{a} \right)^2} + \ln \frac{\left(\frac{R}{a} \right)^2 - 4}{\left(\frac{R}{a} \right)^2} \right\}$$

(ただし $d/a \ll 1$) A : ファンデルワールス力

すなわち、全ポテンシャルエネルギー $V=V_R+V_A$ は一つの極大値をもつことになり、この極大値が $15 kT$ 以上あれば粒子は互に凝集しない。しかしセメント粒子は比重 3.15 でブラウン運動で安定化できる粒子は 1μ 以下であり、このためセメント粒子を水中に長時間安定化することは、どんなにより分散剤を用いても不可能である。しかし、 $10 \sim 20 \mu$ の粒子でも ζ 電位の発生によって粒子間の凝集を防止できるので、セメントスラリーの流動性は著しく改善できる。実際にセメントは微粉末化により強度の増大は期待できるが、反面、水と混和したとき凝集が起こり、マモコ状のものができやすく、コンクリートの初期強度の発現が小さくなる。またセメントの二次凝集粒子は $10 \sim 30\%$ くらいあると考えられ、これらを分散剤で改良する必要がある。プレーンコンクリートと同一強度でよければ、減水によりセメント量を減少してもよい。分散剤または後述の AE 剤をコンクリートに添加すると、一般に水分量を $10 \sim 15\%$ 減ずることができる。

ウォカビリティーとはコンクリートの打設のときに流動性がよくなり、作業がやりやすくなることを指す。コンクリートのウォカビリティーはコンシステンシー、プラスチックシー、フィニッシュャビリティーなどを含めた特性の表現であり、単一の測定では評価できないが、一般にはセメントフローで示すことが多い。しかし、正確にはこれらの特性の大きさと、混和完結後の時間変化および硬化コンクリートの特性の大きさととの相関性を考えなければならない。遅延剤を用いることにより混和後の凝結と硬化を充分にすることができるが、Wallace²⁸⁾ はコンクリートの振動中の粘度をゆるめ、移行性をよくするが、最大の利点はウォカビリティーの点から凝結期間を長くすることで、充分にコンクリート水和物の結合を行なわせることであると述べている。実際の面で、分散剤や AE 剤の添加によるウォカビリティーについて述べた報告はほかにも多くされている^{29)~32)}。

Desov³⁶⁾ は LS はセメントスラリーの粘度を、未添加のものに比し、大きく低下することを報告し、西³⁷⁾ は同一のスランプ、水セメント比で LS を加えた場合と加えない場合のモルタルについて調べ、空気量と同じにしても加えたものが大きなフローを示すと報告している。Ashworth³⁵⁾ はショ糖を用いてもウォカビリティーの改良されることを述べている。

上述とは反対に、コンクリートのコンシステンシー(柔かさ)はスランプ値で評価するのであるが、これは分散剤を使用すると硬化時間効果には関係なく、急激にスランプが増大することがある。スランプ値の大きいコンクリートを用いると、コンクリート作業は容易であるが、材料分離が激しくなる。それゆえ、スランプは作業

に適する範囲でできるだけ小さく選ばなければならない。NS は LS に比し添加量の少ない濃度範囲でウォカビリティーを向上するが、スランプロスは一般分散剤と同じ位である。NS についてセメントフローを LS と比較しながら測定した結果は図-5 に示す。サルファイトパルプ排液から LS-Ba を精製分離し、つぎに分別、分子量とセメントスラリーの粘度と吸着量を調べた結果は図-6 に示す⁷¹⁾。また NS のナフタリン核の縮合度とセメントフローの関係を調べた結果⁵⁴⁾、高縮合物に分散力のす

図-5 各種分散剤のセメントペーストフロー

a: LS-Ba 無添加時のスラリー粘度, b: 未分別LS-Ba添加時のスラリー粘度, c: 未分別LS-Ba添加時の吸着量

図-6 添加リグニスルホン酸塩 (LS-Ba) の分子量とセメントスラリーの粘度と吸着量⁷¹⁾

ぐれることを報じている。図-6 からは LS では分子量 $8 \sim 12 \times 10^3$ に分散力の良好な範囲のあることがわかる。図-5 からナフタリンまたはクレオソート油スルホン酸誘導体が、とくに前者が LS に比しすぐれたフロー値を示すことがわかる。NS のすぐれる理由は合成上、高縮合物を製造するように反応を制ぎよできる点であり、LS はパルプ原料およびその製法に依存する。また図-5 から NS の低縮合物の場合クレオソート油スルホン酸縮合物と同程度であることがわかる。スランプ値についての測定例は後述の圧縮強度の項で示すこととする。Della Libera³³⁾ は Hughes ら³⁴⁾ がスランプテストに Vebe 法がよいとしているのを参考にして、LS のスランプ値を測定し 3 cm であったが、この Vebe 法ではあまり未添加と差がなかったと報告している。Skeen は⁴²⁾ 陰イオン性 AE 剤、アルキルフェノキシポリグリコール、石油スルホン酸のトリエタノールアミン塩 AE 剤、未精製 LS の四つの界面活性剤について、コンクリートのウォカビリティーを評価した。実験は空気量を一定にするため減圧下で行なっているが、結果として、非イオン界面活性剤はウォカビリティーをよくするが、LS-Ca は 0.15~0.30% の混合で著しくよくすると報告している。その他川上³⁹⁾、村田⁴¹⁾、宮地ら⁴⁰⁾ はコンクリート分散剤に用いたことのない界面活性剤、各種減水剤（分散剤）、LS の添加量とコンクリートへの諸性質の影響を報告している。

3.3 ブリージング

一般にスランプ 5~10 cm のコンシステンシーをもつコンクリートは、普通の作業では分離がもっとも少ないといわれている。コンクリートの分離は、粒の大きさ、比重などの異なった材料の集合からなり、これらは水中を通して沈降するために起こる。一般にコンクリートが型ワクに打ち込まれるまでは分離がないが、打込み後沈降が進行し、セメントが硬化して沈降を妨げるまで続く。そしてこのコンクリートの表面に水が集まり、ブリージングを生ずる。分散剤はブリージング速度と容積を増大する傾向があり、これを防ぐために AE 剤を使用するのがよい。LS はブリージングの速度と容積をプレーンコンクリートに比し減少するという報告もあるが⁴³⁾、⁴⁴⁾、オキシ酸およびその塩は普通には一定の空気量と凝結遅延度のもとで、同一水-セメント比では、ブリード速度と容積を増大する⁴²⁾~⁴⁴⁾。一方、Kreijger⁴⁶⁾ はセメントペーストとモルタルのブリージング性に対する界面活性剤の効果を調べ、一定の水-セメント比下で、混在する空気量で説明づけられる。以上にブリージング速度を減少すると報告している。かれはまた陰イオン性減水剤、陰イオン性 AE 剤、非イオン性減水剤などに関するブリージング比と容量および空気量の関係式を求めているが、紙面のつごうで省略する。ブリージングについてプレー

図-7 分散剤添加コンクリートの浮き水試験

ンコンクリートと分散剤添加コンクリートの比較をした1例を 図-7 に示す³⁸⁾。図-7 からは LS に比しクレオソートスルホン酸縮合物のすぐれた効果がみられる。

3.4 耐凍結融解性および圧縮強度

コンクリートの耐凍結融解性を大にするには、水量を少なくし、ブリージングを起こりにくくすることと、混和剤、AE 剤などを加えて水密性を増加させるのが一つの方法である。界面活性剤のコンクリートに対する耐凍結融解効果は Wuepel, Cordon⁴⁹⁾ その他の文献も多く、わが国では高野⁴⁷⁾、国分⁴⁸⁾、表面活性剤委員会⁴⁵⁾の報告があり、気ホウの大きさが微細でコンクリート中にあまねく分布し、容易にこわれにくいのがよい。AE 剤なしのセメントではその種類により、エンドラップドエアーが多少異なるので、凍結融解に対する抵抗性は空気量の多いものが一般によい傾向にある。セメント自体から発生する微量の空気量（エンラップドエアー）に対し、AE 剤でさらに空気量を導入するのがよいが、後述するように、AE 剤の添加量は注意して行なわないと、コンクリートの他の特性を低下する。この意味から NS は起ホウ性がきわめて少なく⁵⁴⁾、分散力と AE 効果を別々の混和剤として使用することにより管理できる利点がある。Pubric Roads の研究では、22 の減水剤について試験した結果⁵⁰⁾、いずれもプレーンコンクリートに比し同じか、すぐれた凍結融解抵抗性を示すと報告している。同様の効果を西⁵²⁾、Ively⁵³⁾らも報告している。図-8 に分散剤を加えたコンクリートの凍結融解試験結果を示す。またコンクリートマニュアルから引用した空気量と圧縮強度、耐久性および単位水量の関係を 図-9 に示しておく⁵¹⁾。凍結融解の常に起こる冬期、すなわち寒中コンクリートの施工にはとくに充分の注意および仕様書を必要とする

図-8 分散剤添加コンクリートの凍結融解成験

図-9 空気量に対する圧縮強度, 耐久性 および 単位水量の関係

が, 耐久性からみて, コンクリートの中性化, すなわちコンクリート表面の水酸化カルシウムの空気中の炭酸ガスを吸収して中和反応を生じ, 炭酸カルシウムとなってゼイ化する現象に対する考慮はらう必要がある。

コンクリートは骨材とそれを包むセメントペーストから成っている以上, 骨材およびセメント自体の強度, それらの混合状態, 混合割合などで強度が左右されることは容易に推測され, 分散剤を使用することは当然強度因子に関係することも推測される。強度理論としては現在, 水セメント比説と空ゲキ説が重要視されているが, いずれも上述の因子に関係するものである。とくにセメントの種類とそれに分散剤または AE 剤を加えたときの影響の受け方によっても圧縮強度は異なる。26 のポルトランドセメントの組合せと 36 の骨材の組合せから, LS を加えた場合と加えない場合について得た結果を分析し, 減水剤を用いると初期強度は低下するが, 後期強度が増大することを Mielenz³⁰⁾ が述べている。分散剤のコンクリートに対する添加量は, 一般に 0.1~0.5% の範囲がよく, NS と LS-Ca の圧縮強度について比較し

表-3 コンクリート強度に及ぼす分散剤の影響
 (減水しないとき)
 セメント (アサノ) 440 kg/m³, S/A=36.3,
 SL=5.5±1.0

分散剤名	添加量 (%)	W/C (%)	スラ ンプ (cm)	空気量 (%)	圧 縮 強 度 (kg/cm²)		
					3 日	7 日	28 日
プ レ ー ン	0	39	5.5	0.8	180	313	425
ナフタリンスル ホン酸高縮合 物	0.25	39	11.4	1.1	221	377	475
	0.50	"	25.0	0.8	255	432	495
	0.75	"	25以上	0.6	199	308	380
	1.00	"	25以上	0.6	160	270	345
リグニンスル ホン酸カルシ ウム+塩化カ ルシウム	0.25	39	11.2	1.5	218	374	459
	0.50	"	19.7	4.0	239	355	434
	0.75	"	21.2	7.5	235	335	373
	1.00	"	23.7	10以上	136	236	260
リグニンスル ホン酸カルシ ウム	0.25	39	10.0	3.9	213	366	467
	0.50	"	17.3	7.1	210	354	448
	0.75	"	21.4	10以上	125	278	338
	1.00	"	21.3	10以上	硬化 せず	硬化 せず	176

表-4 コンクリート強度に及ぼす分散剤の影響
 (減水したとき)
 セメント (アサノ) 440 kg/m³, S/A=36.3,
 SL=5.5±1.0

分散剤	添加量 (%)	W/C (裁水)	スラ ンプ (cm)	空気量 (%)	圧 縮 強 度 (kg/cm²)		
					3 日	7 日	28 日
プ レ ー ン	0	39 (0)	5.7	0.8	192	343	424
ナフタリンスル ホン酸高縮合 物 S/A=36.3	0.25	35 (10%)	5.7	1.1	241	388	460
	0.50	31 (20%)	4.7	1.3	322	471	574
	0.75	27.3 (30%)	11.2	1.6	472	591	768
	1.00	26.0 (33%)	4.4	1.7	457	550	753
リグニンスル ホン酸カルシ ウム+塩化カ ルシウム S/A=34.3	0.25	35 (10%)	4.2	1.1	243	346	435
	0.50	34.5 (11%)	4.2	1.9	275	429	550
	0.75	33.4 (14%)	6.6	2.8	303	410	546
	1.00	32.7 (16%)	6.2	4.0	330	428	535
リグニンスル ホン酸カルシ ウム S/A=34.3	0.25	35 (10%)	4.6	3.1	263	380	493
	0.50	34 (12%)	7.1	7.2	266	427	519
	0.75	32.9 (15%)	9.1	8.6	硬化 せず	192	452
	1.00	32.7 (16%)	6.4	10以上	硬化 せず	硬化 せず	345

た結果は 表-3 および 表-4 に示す。またクレオソートホルマリン縮合物と LS についての比較を 表-5 に示す。

表-5 強度の増加によるセメント量の節減
分散剤（リグニンスルホン酸塩とクレオソートホルマリン縮合物）添加コンクリートの圧縮強度変化
セメント：普通ポルトランドセメント

混和剤の種類	粗骨材 最大寸法 (mm)	単位セメ ント量 C (kg)	単位 数量 W (kg)	水・セメ ント比 W/C (%)	細骨 材率 S/A (%)	混和剤 添加率 CX (%)	ス ラ ン プ (cm)	空気量 (%)	圧 縮 強 度 (kg/cm ²)			工 事 別
									7 日	28 日	91 日	
ブ レ ー ン	25	314	191	61	45	—	18.5	1.2	145	261	322	建 築
クレオソートホルマリン縮合物(I)	25	285	160	56	43	0.2	18.7	4.5	160	277	335	
クレオソートホルマリン縮合物(II)	25	285	162	57	43	0.2	19.1	1.8	162	272	334	
市販リグニソレジンアルカリ塩	25	285	170	60	43	0.15	18.4	2.7	121	238	290	
市販リグニンスルホン酸塩	25	285	162	57	43	0.5	19.9	3.5	157	265	314	
ブ レ ー ン	40	270	148	55	37	—	7.0	1.0	152	274	331	一 般 土 木
クレオソートホルマリン縮合物(III)	40	243	125	51	35	0.5	7.3	3.4	168	278	335	
クレオソートホルマリン縮合物(I)	40	243	124	51	35	0.25	7.5	4.2	155	294	352	
市販リグニンスルホン酸塩	40	243	124	51	35	0.5	7.3	3.4	154	268	325	

表-6 硬化コンクリートの気ホウ分布

配 合	空 気 量 (%)		平均気 ホウ径 (μ)	下記の気ホウ径区間における気ホウ個数 (個)						気ホウ個 数 総 計 (個)
	ローリ ング法	直線法		100 μ 以下	100~200 μ	200~400 μ	400~800 μ	800~1,500 μ	1,500 μ 以上	
混和剤なし	1.50	2.25	379	182	237	158	71	56	33	734
A E 剤	4.00	5.49	280	534	1,084	716	300	112	36	2,782
分 散 剤	3.50	4.13	427	112	332	404	343	126	30	1,347

4 A E 剤

4.1 AE 剤の意義と分類

土木学会標準示方書によれば¹²⁾、混和材料の1種で微少な独立した空気のアワをコンクリート中に一様に分布させるために用いる材料をAE剤と称している。このためには界面活性剤が適するわけで、市販品はほとんど界面活性剤である。AE剤によりコンクリート中に10~1,000 μ くらいの独立連行気ホウを入れたものをエントレインドエアと呼び、エントラップドエアと区別される。AE剤として具備すべき性質は、発泡性であり、できたアワがアルカリに強く安定で、アワの大きさが微細で独立ホウであることとなる。AE剤を用いる理由はフレッシュコンクリートのウォカビリティーの向上と、硬化コンクリートの耐凍結融解性の向上にある。副次効果としては骨材の分離防止、ブリージングの減少、防水性の向上、単位水量の減少などで、分散剤に期待される効果を一部兼ねている。これは元来界面活性剤が多少なりともAE効果と分散効果の両面を有しているため、NSのようにほとんどアワのたたない分散剤は市場にはほかにない。

AE剤に関する研究によると^{56)~58)}、AE剤の種類と使用量、コンクリートの配合、温度、練り混ぜ方法、施工方法、セメントの粉末度などで気ホウの大きさ、間隔、数などが異なり、耐久性やウォカビリティーに影響するとしている。水-セメント比、砂骨材比、スランプの

一定のとき、空気量が増加すると水量は減少するが、強度が低下する。一方耐久性が空気量の6%付近に極大を有することが図-9に示されている。空気量とコンクリートの耐久性からみても標準値を示すと3~6%で、一般に4%くらいがよいとされている⁵⁹⁾。

AE剤の種類を分類すると、米国ではつぎのようである⁵⁵⁾。

- A) 樹脂塩 (Salts of wood resins)
- B) 合成洗剤 (Synthetic detergents)
- C) リグニンスルホン酸塩 (Salts of sulfonated lignin)
- D) 石油酸塩 (Salts of petroleum acids)
- E) タンパク質塩 (Salts of proteinaceous materials)
- F) 脂肪および樹脂酸とその塩 (Fatty and resin acids and their salts)
- G) スルホン化炭化水素の有機塩 (Organic salts of sulfonated hydrocarbons)

一般に陰イオン界面活性剤が広く使用されており、Pubric Rordsのテストしたものも全部このタイプである⁵⁰⁾。非イオン界面活性剤はフレッシュコンクリート中でアワの安定度が悪く、AE剤としては効果が少ないことが報告されている^{37), 60), 61)}。陽イオン性のものについては効果のあることは報じられているが⁶⁰⁾。価格面からきわめて少ない添加量で効果をださないかぎり、実用性に乏しい。

4.2 アワの安定性

AE 剤を加えると当然界面活性剤であれば水の表面張力は低下し、アワ立つ、アワには AE 剤が配向吸着し、ギブス式の通りそこでは濃度が液中より高い。しかしアワの安定度は少なくとも平衡状態では、表面張力が関係するのでなく、低い平衡表面張力とそれに到達する速さ、粘度などが重要な因子である。またイオン性界面活性剤を用いた場合にはアワの合一速度は、荷電の反発作用も重要である⁶⁶⁾。しかし、実際のコンクリート混和時の AE 効果としてはその添加量が大きく効く。AE 剤の濃を増大するとアワの形成が増え、非常に小さいアワとな度って安定化する。アワの表面を引張るとアワがゆがみ、AE 剤のアワ表面の吸着分子が移動し、表面張力は増大する。表面張力が増大すると回復しようとして最初の表面積になる。そこでアワは短時間の負荷に耐える。AE コンクリートの気ホウ分布を調べた報告^{57), 62), 63)}があるが、左右田および前川の単位セメント量 320 kg/m³、スランプ 15 cm のコンクリートを 28 日間水中養生したのち、直接法により測線 10 m 上の気ホウ分布を調べた結果は表-6 の通りである⁶⁴⁾。これから AE 剤または分散剤による気ホウのプレーンコンクリートに対する増加量がよくわかるが、アワ径の分布が、400 μ 以下に極大をもち、比較的良好にそろっていることがわかる。しかし、耐凍結融解を望まれるコンクリートではできるだけ小さい気ホウを必要とし、AE 剤で導入される気ホウ径は平均 50 μ くらいが望まれる。カルシウムイオンの高濃度液では陰イオン界面活性剤はカルシウム塩となって沈殿し、アワの吸着膜はさらに安定となり、消失を防ぐ。以上の原理は AE コンクリートに応用した場合には、気ホウ間の距離が大きすぎたり、水中での空気溶解度の関係もあり、そのまま適用できるとは思えない。

4.2 セメントおよび骨材へのアワの固着

AE 剤によるアワの骨材表面への固着を考える場合、まずアワ表面の荷電状態が重要であり、一方骨材表面の親水-疎水性も関係する。たとえば、陰イオン性、陽イオン性、非イオン性のいずれの界面活性剤を用いるかにより、固着のしやすさが変わる。陰イオン界面活性剤はセメント粒子の表面に吸着して正荷電を与えると報告があるが^{65), 67), 68)}、これはセメント中のシリケートやアルミネート中に保持されている Ca^{2+} により長鎖アルキル陰イオンを近づけているためであるとしている。骨材粒子の表面は水に分散して一般に負荷電を生ずるが、これは石英や通常の造岩 ケイ酸塩 によるものである⁶⁹⁾。しかし、実際には造岩成分の分子構造や成分、水溶液の pH、表面上の不純物などで、正負いずれの荷電をも取り込むといわれる。したがって単純な要因にした系で Bruer は⁶⁰⁾、石英には SDS またはアビエチン酸ナトリウムは

水溶液中で吸着しないが、水酸化カルシウム存在で吸着が起こり、石英に AE アワの固着することを観察している。これは Ca^{2+} が鉱石表面の部分的に負荷電をもつ処へ吸着し、界面活性剤の陰イオン基とカルシウムイオンの相互作用を生じたと考えられている。しかし、実際のコンクリート中では Ca^{2+} の濃度は高く、一般に陰イオン性 AE 剤を加えれば、前述のアワの安定度の項で述べたように、すぐカルシウム塩となってそれが骨材に吸着すると考えるべきであろう。陰イオン性 AE 剤を加えたコンクリートでは、骨材表面が親水性でアワ表面の AE 剤の吸着膜による疎水性とから骨材へのアワの固着がなく、流動性に富み粘度を低下する。一方陽イオン界面活性剤を用いると、セメントおよび骨材表面に吸着して表面を疎水性化し、アワの固着を向上せしめ、さらにアワにより粒子間の橋かけ効果も起こり、粘度を上昇すると考えられる。陽イオン性の AE 剤を用いると添加量の少ない場合に粘度を上げるが、多い場合には粘度の低下現象の認められることもある。この原因は陽イオン性基の多層吸着膜と関係する。骨材表面に気ホウの固着するのは硬化コンクリートの強度を低下するのみで好ましくない。

4.3 凍結融解に対する抵抗性

分散剤の項で少し詳しく述べたので、AE 剤による効果のみを概述する。コンクリート中に拘束されている自由水が凍結すると著しい膨張圧を発生するため、コンクリートを劣化せしめる。微細な気ホウをコンクリートの中に分布しておくこと、自由水の移動が可能であり、膨張圧を吸収することができるので耐久性がよくなる。永倉⁵⁷⁾のプレーンコンクリートと AE コンクリートによる凍結融解試験の結果を図-10 に示す。すなわち AE 剤を用いることにより、格段の耐久性をもたすことが可能で

図-10 コンクリートの水-セメント比と凍結抵抗性の関係

ある。もちろん水-セメント比の小さい配合ほどすぐれることも同時にわかる。実用上はウォカビリティーとともに空気量を調節すべきで、すでに述べたように、コンクリート中に混入した微細な独立気ホウはボールベヤリングのような働きをもち、コンクリートの流動性を増し、材料の分離に対し、抵抗性をもつので、分散剤と使用目的により調合して使用したり、単独で AE 剤のみを用いるのがよい。

5 その他の混和剤への応用

界面活性剤をセメント混和剤の成分として用い、間接目的として混和利用されるものとして、防水剤、作業性向上剤（対メーソンリーセメント）、ハク離剤などがある。たとえば、防水剤の一部にはパラフィンエマルションがあり、その乳化剤として金属セッケンが用いられており、ハク離剤には鉱物油、植物油などの乳化液が多く、ここでも乳化剤として使用されている。メーソンリーセメントは最近、左官工事の合理化から次第に使用量が広まりつつあるが、これには作業性向上のためのポリマーのコ（糊）剤が用いられている。セメントスラリーのレオロジカルな性質を変えるため、いくらかの界面活性剤をコ剤とともに配合された作業性向上剤もいくらか市販品にみられる。

いずれにしても本題の界面活性剤のセメントへの応用分野から眺めると間接的な応用で、本文では割愛する。

6 ま と め

一般の分散剤の効果としては、1) 強度の増大、2) ウォカビリティーの増大、3) 材料分離の減少、4) 透水性の減少、5) 耐久性の増大、6) 水-セメント比の減少、7) 単位セメント量の減少、8) 収縮ひび割の減少などで、この反面、1) スランプロスの増大、2) 使用過多による未硬化、3) ブリードの増大、4) 腐食の問題などの欠点を生ずる危険があるので、適性使用量を守るべきである。AE 剤についての主効果は、1) 耐凍結融解性の向上、2) ウォカビリティーの増大で副次的には分散剤と同様の特性が求められるが、欠点としては使用過多による強度低下が起こる点に注意すべきである。

分散剤、AE 剤ともに実用上の系で吸着、セメント粉の結晶生長に対する影響など、原理に関する研究がまだ少ないことと、原料供給者、セメントメーカー、建築業者と混和剤の化学品メーカーの協同の中で、それぞれの専門の人の研究開発がより必要とされている。

終わりに、本報をまとめるに当たり、当研究所の資料集取にご援助いただいた土井、山川研究員ならびに服部副所長にお礼を申し上げるとともに、発表に許可いただきました当研究所喜多所長に多大の感謝を申し上げます。

(昭和 44 年 3 月 29 日受理)

文 献

- 1) セメント需給概況, セメント・コンクリート, 264 号, 52 (1969)
- 2) 田中 “コンクリート工学ハンドブック”, p. 20 (1965), 朝倉, 東京
- 3) R.H. Bogue “The Chemistry of Portland Cement”, p. 271 (1955), Reinhold Pub. Corp., New York
- 4) 山崎, セメント・コンクリート, No. 266, 44 (1969)
- 5) M.E. Prior, A.B. Adams, *Am. Soc. Testing Mater. Spec. Tech. Publ.*, No. 266, 170 (1960)
- 6) B. Blank, D.R. Rossington, L.A. Weinland, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 395 (1963)
- 7) T. Manabe, N. Kawada, Rev. of the 13th Gen. Meeting, Japan Cement Eng. Assoc., Tokyo, p. 40 (1959)
- 8) F.M. Ernsberger *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 598 (1945)
- 9) 服部 “油脂技術講座” 第 11 集, p. 1 (1966) 日本油化学会
- 10) E. Crepaz, A. Raccanelli, *L'Industria Italiana del Cemento*, 819 (Sept. 1964)
- 11) O.I. Luk'yanova, E.E. Segalova, P.A. Rebinder, *Kolloidn. Zh.*, **19** (1), 82 (1957) (Trans. from Slavic Languages Assn. Translation Center)
- 12) 土木学会編 “コンクリート標準示方書” p. 277 (1958) 土木学会
- 13) B.D. Trinker, *Betony i Rastvory, Issledovaniya Nauk, Issledovatel. Inst. po Stroitel'stvu*, 73 (1957); *C.A.*, **53**, 1671 h (1959)
- 14) E.E. Segalova, E.S. Solv'eva, P.A. Rebinder, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **113**, 134 (1957); *C.A.*, **51**, 13350 (1957)
- 15) O.I. Luk'yanova, E.E. Segalova, P.A. Rebinder, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **117**, 1034 (1957); *C.A.*, **52**, 7652 f (1958)
- 16) E. Crepaz, C. Semanza, Sixth Congress on Large Dams, Int. Comm. on Large Dams, Question, **23**, 23 (1958)
- 17) J.F. Young, *Concrete Res.*, **14**, No. 42, 137 (Nov. 1962)
- 18) R.F. Feldman, V.S. Ramachandran, *Concrete Res.*, **18**, No. 57, 185 (1966)
- 19) T. Manabe, Discussion on Paper by W.C. Hansen, 4th Intern. Symp. on Chem. of Cement, Washington, D.C., Proc., I, 404 (1960)
- 20) P.P. Budnikov, R.D. Azlitskaya, *Zhurn. Prikl. Khim.*, **32**, 1181 (1959); *C.A.*, **53**, 17469 g (1959)
- 21) R. Sersale, *La Ricerca Scientifica*, **27**, 777 (1957)
- 22) W.H. Dodson, E. Farkas, *Proc. Am. Soc. Testing Mater.*, **64**, 816 (1964)
- 23) G.M. Bruere, *Nature*, **199**, No. 4888, 32 (1963)
- 24) J.Th.G. Overbeek “Surface Coating related to Paper and Wood” p. 157 (1967), Syracuse Univ. Press, U.S.A.
- 25) M.H. Roberts, RILEM Intern. Symp. on Admixtures for Mortar & Concrete, Brussels, Topic II/1, 5 (1967)
- 26) P.P. Budnikov, R.D. Azelitskaya, S.S. Rozhdestvenskii, *Silikattekhnika*, **12**, 288 (1961); *C. A.*, **56**, 12546 b (1962)
- 27) E.S. Solv'eva, E.E. Segalova, *Kolloidnyi Zhurnal*, **23**, 306 (1961)
- 28) G.B. Wallace, Discussion on Paper by L.H. Tuthill,

- R.F. Adams, and D.R. Michell, Symp. on Mass Concrete, Am. Concrete Inst. Spec. Publ. Sp-6, 195 (1963)
- 29) L.H. Tuthill, W.A. Cordon, *Proc., Am. Concrete Inst.*, **52**, 273 (1955)
- 30) R.C. Mielenz, Am. Soc. Testing Mater. Spec. Tech. Publ. No. 266, 218 (1960)
- 31) L.H. Tuthill, R.F. Adams, J.M. Hemme, Jr., *Am. Soc. Testing Mater. Spec. Tech. Publ.*, **226**, 97 (1960)
- 32) K. Newman, *Res. Rept.* 6, *Imperial College of Science and Technol.*, London, 23 (1960)
- 33) J.W. Skeen, *Proc.*, 31st Inter. Congr. Ind. Chem., Liege, Sept. 1958 (Reprinted by the Bldg. Res. Sta., England, as Reference QL-622)
- 34) B.P. Hughes B. Bahramiam, J. Maters., 2, Am. Soc. Test. Maters., 519 (1967)
- 35) R. Ashworth, *Proc. Inst. Civil Eng.*, **31**, 129 (1965)
- 36) A.E. Desov, RILEM Intern. Symp. on Admixtures for Mortar and Concrete, Brussels, Topic IV/7, 85 (1967)
- 37) T. Nishi, RILEM Intern. Symp. on Admixtures for Mortar and Concrete, Brussels, Topic III/4, 41 (1967)
- 38) スガイ化学 “マジノニンホーメーション”
- 39) 川上, セメント技報, **16**, 316 (1962)
- 40) 宮地, セメント技報, **21**, 395 (1967)
- 41) 村田, セメント技報, **20**, 260 (1966)
- 42) J.W. Skeen, *Proc.*, 31st Inter. Congr. Ind. Chem., Liege, Sept. 1958 (Reprinted by the Bldg. Sta., England, as Reference QL-622)
- 43) John Ryell, *Proc. Am. Concrete Inst.*, **62**, 421 (1965)
- 44) C.A. Vollick, *Am. Soc. Testing Mater. Spec. Tech. Publ.*, **266**, 180 (1960)
- 45) 日本建築学会編 “表面活性剤委員会報告” (昭 34.6)
- 46) P.C. Kreijger, RILEM Intern. Symp. on Admixtures for Mortar and Concrete, Brussels, Topic III/2, 25 (1967)
- 47) 高野, セメント・コンクリート, 7 月号 (1952)
- 48) 国分, 土木学会論文集, No. 23 (1960)
- 49) C.E. Wuerpel, *A.C.I.J.* Feb. 1946
- 50) W.E. Greib, G. Werner, D.O. Woolf, *Public Roads*, **31**, 136 (1961)
- 51) 近藤 “コンクリートマニュアル” p. 33 (1966) オーム, 東京
- 52) T. Nishi, RILEM Intern. Symp. on Admixtures for Mortar and Concrete, Brussels, Topic IV/9, 109 (1967)
- 53) D.L. Ivey, T.J. Hirsch, *Texas Transportation Inst. Res. Rept.*, 70 (Final) (March 1967)
- 54) 服部, 山川, 辻, 明石, セメント技報, **18**, 200 (1964)
- 55) R.C. Mielenz V-ISCC. (1968), Tokyo
- 56) 関, 土木学会論文集, 50 号 (1957)
- 57) 永倉, 土木学会論文集, 98 号 (1962)
- 58) T.C. Powers, *J. ACI* (May, 1954)
- 59) 高野, 森, 柳川, セメント技報, **6**, 250 (1957)
- 60) G.M. Bruere, RILEM Intern. Symp. on Admixtures for Mortar and Concrete, Brussels, Topic III/1, 5 (1967)
- 61) J.E. Backstrom, R.W. Burrows, R.C. Mielenz, V.E. Wolkodoff, *Proc., Am. Concrete Inst.*, **55**, 261 (1958)
- 62) G.J. Verbeck, *J. ACI* (May, 1947)
- 63) L.B. Brown, C.U. Pierson, *J. ACI* (Oct. 1950)
- 64) 左右田, 多田, 前川, セメント技報, **12**, 283 (1958); 同誌, **13**, 323 (1959); 同誌, **14**, 269 (1960)
- 65) R.C. Mielenz, V.E. Wolkodoff, J.E. Backstrom, H.L.L. Flack, *Proc., Am. Concrete Inst.*, **55**, 95 (1958)
- 66) J.J. Bierman, Chem. and Physics of Interfaces, Am. Chem. Soc., 58 (1965)
- 67) G.M. Bruere, *Proc., Am. Concrete Inst.*, **51**, 905 (1955)
- 68) P.C. Kreijger, RILEM Intern. Symp. on Admixtures for Mortar and Concrete, Brussels, Topic II/2, 31 (1967)
- 69) A.M. Caudin, “Flotation” 2nd Ed., (1957) McGraw-Hill, Inc., New York
- 70) 小林, 表面, **6**, 622 (1968)
- 71) 小林, 葉賀, 山川, 佐藤, 木材学会誌, **13**, 118 (1967)