高性能 AE 減水剤の最近の動向[†]

守 屋 慶 隆* 太 田 晃**

The Trend of Air Entraining and High Range Water Reducing Agent

by

Yoshitaka MORIYA* and Akira OHTA**

Key words : Air entraining and high range water reducing agent, Superplasticizer, Dispersibility polycarboxylate, Crosslinked polymer, BNS, Slump retention, Graft polymer

1 はじめに

近年のコンクリート技術は、コンクリート構造物の適用範囲や規模の拡大に対応するため、新しい設計方法や施工方法が開発され、コンクリートの高強度化、高耐久性化、高流動化等において急速な発展を遂げてきている。また、特殊な環境下での施工や社会構造の変化に伴い、工事要員の確保が難しくなっている状況にあって、コンクリートを取り巻く環境は、次第に厳しいものとなってきた。このために、コンクリートに要求される性能および技術はますます多様化し高度化する傾向にある。

このような状況下、コンクリート技術の進歩におけるコンクリート用化学混和剤の果たす役割は大きく、特に高性能 AE 減水剤の影響は大きいと考えられる。

ここでコンクリート用化学混和剤の変遷をたどると、1948 年に AE 剤がわが国に初めて導入され、その後数年の内に減水剤、AE 減水剤が導入され、1965 年に高性能減水剤、1975 年に流動化剤が市場に供給されている。

高性能 AE 減水剤は 1987 年にはじめて供給され、AE 剤、AE 減水剤、高性能減水剤につぐ第 4 世代の混和剤といわれており、高い減水性と良好なスランプ保持性能を有している。

高性能 AE 減水剤の研究開発には、建設省・総プロの「鉄筋コンクリート造建築物の超軽量・超高層化技術の開発」(New RC) が非常に大きな役割を果たしたといわれている。

この高性能 AE 減水剤を用いることによって水セメント比が 22% であるにもかかわらず、軟らかいコンクリートを単位水量が 160 kg/m³ あるいは 165 kg/m³ でスランプの経時変化も少ないコンクリートが製

造できるようになった。¹⁾

このように高性能 AE 減水剤は、1987 年に市場に提供されて以来耐久性が優れた良いコンクリートを造るという観点から、ますます重要な役割を果たしている。

2 高性能 AE 減水剤の市場

2・1 高性能 AE 減水剤の使用目的と用途

高性能 AE 減水剤の主な使用目的は、図 1 の用途が考えられ、大きく分けると一般コンクリートの単位水量低減対策、高強度コンクリートの製造、超流動(高流動)コンクリートの製造が分けられる。²⁾

図1 高性能 AE 減水剤の使用目的と用途²⁾

2・2 高性能 AE 減水剤の市場推移

図2に、高性能 AE 減水剤の年間出荷量を示す。

これより、1987 年の 7000 トンから 1992 年には

図2 高性能 AE 減水剤の年間出荷量³⁾

[†] 原稿受理 平成 5 年 10 月 29 日 Received Oct. 29, 1993

* 正 会 員 (株)エヌエムビー中央研究所 〒253 茅ヶ崎市萩園, NMB Central Res. Lab., Hagizono, Chigasaki, 253

** (株)エヌエムビー中央研究所 〒253 茅ヶ崎市萩園, NMB Central Res. Lab., Hagizono, Chigasaki, 253

25000 トンまで推移しており, 1993 年には 30000 トン近くに達すると考えられている。

生コンの全出荷量約 1 億 9000 万 m^3 のうち, 全国レベルで 3~4%, 東日本は 2~3%, 西日本は 15% 程度の生コンに高性能 AE 減水剤が使用されていると推定されている。西日本の比率が高いのは, 骨材事情により単位水量が増大し, その低減対策用に使用されていることの現われであり, 西日本の使用実績の 70% がその用途に用いられている。³⁾

3 高性能 AE 減水剤の種類

3.1 高性能 AE 減水剤の種類

現在市販されている高性能 AE 減水剤は, 減水性を発揮する成分, 言い替えるとセメント粒子を分散させる主化学成分によって便宜的に 4 種に大別されており, さらにスランプ保持成分等により細分化されている。表 I に高性能 AE 減水剤の種類を示す。^{4)~6)}

表 I 高性能 AE 減水剤の種類^{4)~6)}

分類	主成分
ナフタレン系	ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物 + 特殊リグニンスルホン酸
	ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物 + 活性持続ポリマー (徐放性高分子)
メラミン系	メラミンスルホン酸塩ホルマリン縮合物 + スランプロス低減剤
ポリカルボン酸系	ポリカルボン酸化合物, ポリカルボン酸 エーテル系
	ポリカルボン酸化合物 + 架橋ポリマー
アミノスルホン酸系	芳香族アミノスルホン酸

3.2 現在市販されている高性能 AE 減水剤の化学構造

現在, 化学混和剤協会加盟各社から種々の高性能 AE 減水剤が市販されているが, それらを主成分から分類すると, ナフタレン系, メラミン系, ポリカルボン酸系, およびアミノスルホン酸系の 4 系統に大別することができる。主な成分の推定構造式を図 3 に示す。⁴⁾

(1) ナフタレン系 [図 3 (A)]

β -ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物 (以後 BNS と略記) は, 一般にナフタレンスルホン酸塩, ポリアルキルアリルスルホン酸塩, アルキルナフタレンスルホン酸塩, あるいはアルキルアリルスルホン酸塩と呼ばれる。

ナフタレン系高性能 AE 減水剤には, スランプ保持効果をもたらす第二成分として, 活性持続ポリマー, 反応性高分子あるいは変性リグニン等が添加されている。

(2) メラミン系 [図 3 (B)]

メラミンスルホン酸塩ホルマリン縮合物 (以後 MS と略記) は, 通常メラミン, 変性メチロールメラミン,

(1) ナフタレン系

(A) β -ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物 (BNS)

(2) メラミン系

(B) メラミンスルホン酸塩ホルマリン縮合物 (MS)

(3) ポリカルボン酸系

(C) オレフィン-マレイン酸塩共重合体

(D) 反応性高分子 (徐放剤)

(E) 活性持続ポリマー

(F) ポリアクリルアミド部分加水分解物 (PAAm)

(G) スチレン-マレイン酸塩系

(H) スチレンマレイン酸エステル系 (Maleate 1)

(I) アクリル酸塩アクリルエステル系 (ポリカルボン酸エーテル系 (Acrylate 2))

(J) アクリル酸塩アクリルエステル系 (多元ポリマー系)

スルホン化メラミン, 高縮合トリアジン等と呼称されている。また, メラミン系高性能 AE 減水剤には, MS の他にスランプ保持成分が添加されているといわれている。

(3) ポリカルボン酸系 [図 3 (C)~(O)]

$$\begin{array}{c} \text{H} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ | \quad \quad \quad | \quad \quad | \\ \text{R} \quad \quad \quad \text{C} = \text{O} \\ | \\ \text{OM} \end{array} \quad \text{R} = \text{H, CH}_3$$

Chemical structure diagram illustrating a crosslinked polymer network. The structure shows two horizontal polymer chains connected by a vertical crosslink. The left chain has a repeating unit with a side group $(A-O)_n$ and a carbonyl group $C=O$. The right chain has a repeating unit with a carbonyl group $C=O$ and a side group R^1 . The crosslink is formed by a vertical chain containing a carbonyl group $C=O$ and a side group R^1 , which is connected to the carbonyl group of the right chain. An arrow points to the crosslink with the label "Crosslinked point".

$$\begin{array}{ccccccc} | & \text{CH} & - \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & | \\ & | & & & | & & | & & | & & & \\ & \text{CH}_2 & & & \text{O} & \text{C} & & \text{O} & \text{C} & & & \\ & | & & & & & & & & & & \\ & \boxed{\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array}} & & & & & & & & & & \\ & | & & & & & & & & & & \\ & \text{O} & & & & & & & & & & \\ & \text{CH}_3 & & & & & & & & & & \end{array}$$
$$\begin{array}{ccccccc} | & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & | \\ & & & | & & | & & | & \\ & & & \text{CH}_2 & & \text{COOM} & & \text{C=O} & \\ & & & \boxed{\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array}} & & & & \boxed{\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array}} & \\ & & & \text{O} & & & & \text{O} & \\ & & & \text{CH}_3 & & & & \text{CH}_3 & \end{array}$$
CC(=O)OCC(C(=O)Nc1ccc(S(=O)(=O)[M])cc1)CCN2CCCC2

(P) 芳香族アミノスルホン酸ポリマー

(Q) 変性リグニン

$$\text{H} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe}) - \text{CH}(\text{SO}_3\text{M}) - \text{CH}(\text{CH}_2\text{OH}) - \text{OH}$$

$\text{R} = \text{BNS}, \text{COOM}$

ポリカルボン酸系は、今後も新しい機能を有した

粒子の分散安定性は、二つの粒子同士が近接するこ

表Ⅱ 混和剤の品質基準^{7),8),38)}

品質項目		JASS 5T-403 ⁽¹⁾ 高性能 AE 減水剤		JIS A 6204 ⁽¹⁾ AE 減水剤			JASS 5T-402 ⁽²⁾ コンクリート用流動化剤		New RC 性能基準(案)
		標準形	遅延形	標準形	遅延形	促進形	標準形	遅延形	—
減水率		18%以上	18%以上	10%以上	10%以上	8%以上	(スランブ 8 →18 cm)	(スランブ 8 →18 cm)	スランブ ⁽⁷⁾ (23±2 cm)
ブリーディング量の比		60%以下	70%以下	70%以下	70%以下	70%以下	0.1 cm ³ /cm ² 以下	0.2 cm ³ /cm ² 以下	—
凝結時間の 差 (min)	始 発	-30~+120	+90~+240	-60~+90	+60~+210	+30以下	-30~+90	+60~+210	5-00~12-00
	終 結	-30~+120	+240以下	-60~+90	+210以下	0以下	-30~+90	+210以下	15-00以内
圧縮強度比 (%)	材齢 3 日	135 以上	135 以上	115 以上	105 以上	125 以上	90 以上	90 以上	100 以上
	材齢 7 日	125 以上	125 以上	110 以上	110 以上	115 以上	90 以上	90 以上	100 以上
	材齢 28 日	115 以上	115 以上	110 以上	120 以上	110 以上	90 以上	90 以上	100 以上
長さ変化比 (%)		110 以下	110 以下	120 以下	120 以下	120 以下	120 以下	120 以下	110 以下
凍結融解に対する抵抗性 (相対動弾性係数%)		80 以上 ⁽³⁾	80 以上 ⁽³⁾	80 以上 ⁽⁴⁾	80 以上 ⁽⁴⁾	80 以上 ⁽⁴⁾	90 以上 ⁽⁵⁾	90 以上 ⁽⁵⁾	85 以上
経時変化量 (60分後)	スランブ (cm)	6.0 以下 ⁽³⁾	6.0 以下 ⁽³⁾	—	—	—	4.0 以下 ⁽⁶⁾	4.0 以下 ⁽⁶⁾	5.0 以下
	空気量 (%)	±1.5 以内 ⁽³⁾	±1.5 以内 ⁽³⁾	—	—	—	1.0 以下 ⁽⁶⁾	1.0 以下 ⁽⁶⁾	±1.5 以内

[注] (1) 基準コンクリート: プレーンコンクリート

(2) 基準コンクリート (ベースコンクリート): AE コンクリート

(3) スランブ 18 cm の試験コンクリートのみに適用する。

(4) スランブ 8 cm の試験コンクリートのみに適用する。

(5) 基準コンクリート (AE コンクリート) の相対動弾性係数に対する比 (%)

(6) 流動化後15分の経時変化量

(7) 基準コンクリート: AE 減水剤コンクリート, W/C=30%, W=195~215, スランブ 4~8 cm, Air=2.5~4.5

試験コンクリート: W/C=30%, W=165, スランブ=23±2 cm, Air=2.5~4.5%

とによって生じる静電反発力 (V_R) と, London-van der Waals 引力 (V_A) の総和 (V_T) からなる全ポテンシャル曲線の形で決定される。この曲線が、エネルギー障壁 ($V_{\max}$) の極大値を持つときに、二つの粒子は分散される。この $V_{\max}$ が大きいほど分散安定性は向上する傾向にあり、ゼータ電位の大きさと良く相関するといわれている^(13),14)。

(2) 立体的効果理論

立体効果による分散安定性は、Mackor によるエントロピー効果理論 (図 5) によって説明することができる。立体効果による反発力 (V_R^s) は、界面活性剤の構造や吸着形態あるいは吸着層の厚さ等によるエントロピー効果として計算される値であり、その立体的反

発力によって分散安定性が保たれるといわれている。

この理論を Fisher あるいは Ottewill らは、浸透圧効果理論と称している^(11),12),16),17)。

コンクリートやモルタル等のセメント組成物に対する減水効果は、セメント粒子の分散を高めることによって得られ、減水剤 (分散剤) としてはセメント粒子表面のゼータ電位を大きくし、電気的反発力を増大させる減水剤と、セメント粒子表面の吸着層の立体的広がりを大きくすることによって反発力を高める減水剤とに大別することが可能である。

BNS 系および MS 系の減水剤は、セメント粒子表

図4 DLVO理論によるポテンシャルエネルギー曲線^(13),14)

図5 立体的効果理論によるポテンシャルエネルギー曲線⁽¹⁰⁾

面に棒状で数層に吸着され、化学構造中に保有するスルホン基の $\ominus$ イオンの強力な電氣的反発によってセメント粒子が分散される。この電氣的反発力の大きさは、セメント粒子表面のゼータ電位を測ることによって推定でき、また分散性、減水性を予想することが可能である。^{(20)~(25)}

ポリカルボン酸系の減水剤では、化学構造中に保有するカルボキシル基の $\ominus$ イオンによる電氣的反発力と、主鎖あるいは側鎖による立体効果の二つの働きによって、セメント粒子が分散され減水効果が得られる。このため、ポリカルボン酸系の減水剤は、BNS、MS系の電氣的反発力のみによるものと比較すると、極めて少量の使用量で同等の減水性が得られる。^{(24),(25)}

アミノスルホン酸系減水剤では化学構造中に保有するスルホン基による静電反発力とヒドロキシル基(—OH)による湿潤効果と3次元構造による立体的効果作用によって減水性が得られ、BNS、MSとポリカルボン酸系との中間の使用量で、同等の効果が得られるといわれている。

(3) デプレッション効果理論

また、最近注目されている第三の理論として、デプレッション (Depletion) 効果理論があげられる。この理論は、1980年にD. H. Napperらによって提唱されたものであり、ポリマーが吸着せずにフリーの状態でも分散・凝集を示すという考え方である。⁽²⁶⁾

図6にデプレッション効果模式図を示す。

例えば、分散粒子の大きさに比べて溶存高分子の広がり大きい場合、粒子同士が接近するとその隙間に高分子が入り込めないために生ずる depletion 凝集と、過剰の高分子を分散系に添加し吸着飽和の後に余剰高

分子が溶液内に存在する場合、分散粒子が接近してもその隙間に余剰高分子が存在し、粒子が凝集できずに depletion 分散安定化効果が認められる場合とがある。この理論の基本はその20年以上前に、日本の物理学者朝倉、大沢の両氏によって初めて見いだされている。⁽²⁷⁾

なお、高分子吸着層間の立体反発力の理論は、今なお不明な点が残っており、今後とも各分野での基礎的研究が継続され、直接的な実験データが蓄積されて次第に解明されるものと考えられる。⁽¹²⁾

4・2 界面活性剤の吸着形態

減水剤は、化学構造的には界面活性剤の一種であり、特に高性能 AE 減水剤は高分子界面活性剤の一種と呼称することができる。

界面活性剤の無機微粒子、例えばセメント粒子などへの吸着形態は、図7のように分類されている。^{(28),(29)}

このように界面活性剤の種類により吸着形態が異なり、その吸着形態の相違がセメント粒子の分散性に大きく影響すると考えられている。^{(11),(12),(28)~(30)}

BNS および MS は、剛直な棒状分子と考えられ、図7(f)のような吸着形態をとると考えられている。^{(20),(21)}

一方ポリカルボン酸エーテル系〔図3(I),(J),(M),(N)〕は、図7(h)のような櫛形あるいは側鎖状といわれている形態で吸着していると考えられている。⁽²⁴⁾ このポリカルボン酸エーテル系は、側鎖中に多数のエーテル結合(—C—O—C—)を有しており、液相中の分散系ではエーテル結合の酸素と液相の水分子が強力な水素結合を形成し、親水性の広大な立体保護膜を形成し、この立体保護層が分散安定性に寄与していると推定される。

オレフィン-マレイン酸共重合体系〔図3(C)〕では、図7(a)のようなループ状の吸着形態をとると考えられている。

反応性高分子〔図3(D)〕および活性持続ポリマー〔図3(E)〕は、セメントのアルカリと反応、あるいは

図6 デプレッション (Depletion) 効果概念図⁽²⁷⁾

図7 高分子鎖のさまざまな吸着形態⁽²⁸⁾

図8 分子量と分散性の関係^{32), 33)}

活性化した後、すなわち減水剤に変化した後は、図7(a)のようなループ状の吸着形態をとるといわれている。^{24), 28)~30)}

芳香族アミノスルホン酸系ポリマー〔図3(P)〕は、図7(a), (g) 両方の吸着形態の組合せ、また変性リグニン〔図3(Q)〕は、(g)の吸着形態をとって分散効果が発揮されていると考えられている。^{28), 30)}

4・3 ポリカルボン酸系減水剤の分散作用

(1) ポリカルボン酸系減水剤の分子量と分散性

ポリカルボン酸系ポリマーのベースポリマー（幹ポリマー）の分子量の大きさと分散性の関係は図8に示すように、分子量5000~10000の範囲内で分散性の最大値を示している。これより、ポリカルボン酸系減水剤の幹ポリマーのセメント粒子に対する最大の分散性は、分子量10000以下の限られた範囲内に存在するものと考えられた。^{31), 32)}

(2) ポリカルボン酸系減水剤のグラフト鎖長と分散性

最大分散性を示した分子量5000のポリカルボン酸系幹ポリマーにグラフト鎖（側鎖）として分子量の異なるポリエチレングリコールアルキルエーテルをグラフト反応させた〔図3(I)〕場合、図9に示すように、エチレングリコール数が12の時に最大分散性を示し、この時の分散性は幹ポリマーより優れていた。

この現象は、幹ポリマーの静電反発力とグラフト鎖による立体反発力の両方が働き、分散性が向上したと考えられる。また、スチレンとマレイン酸ポリエチレングリコールアルキルエーテル共重合体〔図3(H)〕や、アリルエーテルとマレイン酸ポリエチレングリコール

図9 グラフト鎖長と分散性の関係^{32), 33)} 図10 ポリカルボン酸系減水剤のゼータ電位³²⁾

アルキルエーテル共重合体〔図3(N)〕でも同様の結果が認められており、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのエチレングリコール数が11の時に最大の分散性を示している。したがって、グラフト鎖としてエチレングリコール数12付近が最大の分散性を示すと考えられた。^{31), 32)}

(3) ポリカルボン酸系減水剤の分散性とゼータ電位

図10にセメントペーストのゼータ電位と経過時間の関係を示す。練混ぜ直後の電位は、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物(BNS)が大きい値を示すのに対して、ポリカルボン酸の値は小さくおよそ半分の値である。この時のBNSとポリカルボン酸の添加量は同程度の減水性を示す量で比較し、ポリカルボン酸系のゼータ電位はBNS系のおよそ半分の値であることから、グラフト鎖による立体反発力等が大きく関与していると推察される。^{32), 34)}

4・4 分散性保持効果

(1) BNS系の分散保持性

図10においてBNSの測定直後のゼータ電位は高い値を示しているが、時間の経過と共に著しく低下している。このゼータ電位の経過時間の変化傾向は、コンクリート試験による分散保持性の評価と対応する。BNSはセメント粒子へ層状に吸着するため、この吸着層はセメント水和物にすぐに覆われてしまい、このために静電反発力が消失し分散保持性がなくなる。⁶⁾

BNS系減水剤は、セメント粒子の分散安定性を持続させる作用が小さいので、ナフタレン系を主成分とする高性能AE減水剤には、分散力を持続させるスランプ保持成分として、活性持続ポリマー、反応性高分子、あるいは変性リグニン等が添加されているといわれている。このナフタレン系高性能AE減水剤の分散効果、スランプ保持効果をモデル図として示すと図11のようになると考えられる。

図11をステップごとに説明すると、

(a) セメント粒子は凝集状態にある。

①セメント粒子の凝集状態

②分散状態

③再凝集状態

④活性持続ポリマーによる再分散状態

図11 BNS系の分散保持効果⁴⁾

(b) この状態にナフタレン系高性能 AE 減水剤を添加すると、まず BNS がセメント粒子に吸着し、電気的反発によりセメント粒子は分散される。一方、微粒子の活性持続ポリマー（あるいは反応性高分子からなる徐放剤）は、まだ不活性の状態である。

(c) 一定時間後、セメント粒子表面に水和物が析出し始める。この水和物によってセメント粒子に吸着した減水剤が覆われ、分散剤が消滅してセメント粒子は再凝集しようとする。この時、活性持続ポリマーが存在しないコンクリートでは、スランプロスが現われる。活性持続ポリマーが存在すると、まず粒子径の小さい活性持続ポリマーから、セメントの水和に伴って生成するアルカリ性成分により、徐々に溶解して活性化する。粒子径の大きな活性持続ポリマーは、まだ不活性状態で残っている。

(d) 活性化した活性持続ポリマーがセメント水和物上に新たに吸着し、セメント粒子は再分散される。粒子径の大きい活性持続ポリマーもこの時期には活性化が進み分散に寄与する。このようにして、セメント粒子の再凝集速度と再分散速度が釣り合うことによって、スランプが一定に保持される。⁴⁾

(2) ポリカルボン酸系の分散保持性

ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の中で、オレフィン-マレイン酸塩共重合体系は、吸着形態の項で説明したように、セメント粒子表面でループ状の吸着形態〔図 7(a)〕をとるため、BNS 系や MS 系の剛直な層状吸着〔図 7(f)〕と比較して、カルボキシル基に

図12 ポリカルボン酸のセメントへの吸着概念図³⁵⁾

よる $\ominus$ イオンがより高高く吸着し、静電的反発力の持続性が良いといわれている³⁵⁾ (図12 参照)。

ポリカルボン酸エーテル系や多元ポリマー系については、化学構造中に存在するカルボキシル基の $\ominus$ イオンによってセメント粒子が分散され、立体的な広がりを持つ側鎖によって分散効果が持続され、これら側鎖の配置バランスがセメント粒子の分散安定性に大きく寄与している。これらの吸着形態〔図 7(h)〕は、ループ状の吸着〔図 7(a)〕よりさらに高高く吸着し、スランプ保持性が良くなると考えられている。^{4), 8)}

グラフト鎖を持つアクリル酸塩とアクリル酸ポリエチレングリコールアルキルエーテル共重合体のゼータ電位は、BNS よりもはるかに小さく、かつ同一分散性を得るための分散剤使用量は BNS よりも少ない。これは、静電反発力の分散効果とグラフト鎖による立体反発力による効果と考えられ、経過時間による変化が少ない原因は、グラフト鎖の十分な立体的広がりがセメント水和物に覆われることが少ないためと考えられる。また、スチレンとマレイン酸ポリエチレングリコールアルキルエーテル共重合体の時も同様の結果が得られている。^{6), 32), 33)}

アリルエーテルとポリエチレングリコールアルキルエーテル共重合体の2種類の鎖長の異なったグラフト鎖を持った分散剤〔図 3(N)〕の分散保持効果は、グラフト鎖の立体的効果による保持性がより向上しているためと考えられる。^{6), 33)}

(3) アミノスルホン酸系のスランプ保持性

芳香族アミノスルホン酸系高分子化合物は、スルホン基の $\ominus$ イオンとアミノ基 ($-\text{NH}_2$) からもたらされると考えられている。そのイオン結合がコンクリート中で徐々に解離し、そのポリマーが三次元的に高高く吸着してスランプ保持性を発揮すると推定されている。⁴⁾

(4) ポリカルボン酸系架橋ポリマーの分散保持性

架橋ポリマーに関しては、アクリル系ポリマーのモ

デル化合物を合成架橋し、アルカリ環境下における加水分解性を検討して、ポリマー中のエステル結合 ($\text{CO}-\text{O}-$) がセメントからのアルカリにより加水分解され、新たな減水成分が液相中に徐々に供給され分散保持性が維持されることが確認されている。図13に架橋ポリマーのモデル化合物を示す。図14に GPC 分析によるアルカリ環境下での加水分解反応による分子量変化の様子を、図15に架橋ポリマーの切断箇所を、 ^{13}C -NMR で確認した結果を示す^{31), 32)}。これらの基礎データを基にアクリル酸とポリエチレングリコールアルキルエーテルポリマーを架橋したアクリル系部分架橋ポリマーを合成し、ゼータ電位の変化と GPC 分析による分子量分布の変化 (図16) から、アルカリ環境下において架橋ポリマーが加水分解されて、減水性のあるアクリル系ポリマーに変化し分散性を保持していることが化学的に立証されている³¹⁾⁻³⁴⁾。

架橋ポリマーが配合されている高性能 AE 減水剤を用いた場合のスランプ保持性を、図17に示すモデルよりステップごとに説明する。

(a) セメント粒子は、凝集状態にある。

(b) この状態に架橋ポリマーが配合されている高性能 AE 減水剤を添加すると、立体的側鎖を有するポリカルボン酸がセメント粒子に吸着し、カルボキシル

(a) モデル架橋ポリマー (CPMA) の分子量分布曲線

(b) モデル架橋ポリマー (CPMA) のセメントペースト処理後の分子量分布曲線

図14 モデル架橋ポリマー (CPMA) の GPC 分析結果

基の $\ominus$ イオンの電気的反発力と、側鎖の立体的反発力によりセメント粒子が分散される。

(c) 一定時間後、セメント粒子の水和が進むにつれて、水和物が析出する。セメント粒子表面に吸着した減水剤の一部は水和物に覆われるが、減水剤は立体的側鎖を有しているので、その側鎖の大部分は、セメント水和物に覆われずに依然として側鎖が長く突き出ており、分散効果が維持される。一方、この時期よりポ

図16 アクリル系部分架橋ポリマーの分子量変化³⁴⁾

図17 架橋ポリマーが配合されたポリカルボン酸系の分散保持効果⁴⁾

リカルボン酸架橋体がセメントのアルカリ成分により徐々に分散性を有するポリカルボン酸に変化し、セメント粒子がさらに分散される。これによって、コンクリートのスランブが長時間保持される。⁴⁾

5 高性能 AE 減水剤を用いたコンクリートの基本特性

高性能 AE 減水剤を用いたコンクリートの基本特性を、図18に高性能 AE 減水剤の使用量と減水性との関係を、図19に高性能 AE 減水剤を用いたコンクリートのスランブ経時変化を、図20に水セメント比とブリーディング量の関係を、図21に混和剤の使用量と凝結時間の関係を、図22にセメント水比と圧縮強度の関係をそれぞれ示す。^{8), 9)}

6 高性能 AE 減水剤の現状の問題点

現在混和剤協会加盟各社から市販されている高性能 AE 減水剤は、銘柄により多少性能が異なるが、使用実績が増大すると共にユーザー側から種々の問題点が指摘され始めており、その例の幾つかを下記に示す。

図18 高性能 AE 減水剤の使用量と減水性⁸⁾

図19 高性能 AE 減水剤を用いたコンクリートのスランブ経時変化⁸⁾

図20 水セメント比とブリーディング量の関係⁸⁾

(1) 高性能 AE 減水剤は、銘柄による品質差（スランブ、空気量の変化、強度発現、凝結時間）が認められる。

図21 混和剤の使用量と凝結時間の関係⁸⁾ 図22 セメント水比と圧縮強度の関係⁸⁾

(2) 単位水量 185 kg/m^3 以下対策として用いる場合、単位セメント量が 300 kg/m^3 以下では、コンクリートのワーカビリティが悪くなる。

(3) 気温（コンクリート温度）により使用量が変化する。

(4) スランプの変動に比較して空気量の変動がやや大きい。

(5) 銘柄により凝結時間にかなり差が認められる。

(6) 銘柄により練り上がり直後のスランプが時間とともに増大する場合があります、管理がしにくい。

(7) 少ない使用量の変化に対して、コンクリートのスランプの変化が大きくコントロールしにくい。

7 高性能 AE 減水剤の今後の動向

この2、3年の間に種々の化学構造の高性能 AE 減水剤が開発され市場へ提供されてきており、銘柄あるいは成分の違いによって、コンクリートの特性がそれぞれ異なり、これらのことがユーザー側に十分に認識されていない場合が多く、上記のような問題点が指摘されていると思われる。今後、高性能 AE 減水剤

に対して要求される課題は、次の2点にまとめることができる。

7・1 鈍感型高性能 AE 減水剤

高性能 AE 減水剤が使われている現場では、高品質コンクリートの製造に関して、品質管理が容易であることが望まれている。したがって、温度あるいは他のコンクリート材料の品質、種類が多少変化してもコンクリートの性能に影響を及ぼさない鈍感型高性能 AE 減水剤の開発が望まれている。

7・2 高感度型高性能 AE 減水剤

高品質コンクリートを製造するためのさらなる新工法が今後もつぎつぎと開発され、高性能 AE 減水剤に対してさらに新たな機能が要求されると思われる。

したがって、これら新工法・新技術等の特定条件のコンクリートに対して、よりいっそう高感度に機能を発揮する高性能 AE 減水剤は、今後つぎつぎに開発されるであろう。しかし、このような高感度に機能を発揮する高性能 AE 減水剤は適切な発用方法（ソフト付き）で提供されなければならない。

8 おわりに

以上高性能 AE 減水剤について発表の機会を与えて頂いた、材料学会の諸先生方に厚く御礼を申し上げますと共に、文献を引用させて頂いた著者の各位に御礼を申し上げる次第である。

（平成5年11月25日 日本材料学会第16回材料講習会にて講演）

参考文献

- 1) セメント新聞, 5月31日(1993)。
- 2) 高田 誠, コンクリート技術フォーラム '91 名古屋大会 発表資料集, 105 (1991)。
- 3) セメント新聞, 1月4日(1993)。
- 4) 田中義夫, 太田 晃, エヌエムビー研究所報, 9, 5 (1992)。
- 5) 児玉和己, 土木技術, 47, 10, 43。
- 6) 小坂寿郎, 太田 晃, 中部セメントコンクリート工学論文集, 7, 24 (1992)。
- 7) 福士 勲, 清水昭之, セメント・コンクリート, 556 (1993)。
- 8) 日本建築学会編, “高性能 AE 減水剤コンクリートの調査・製造および施工指針(案)・同解説”
- 9) 土木学会編, “高性能 AE 減水剤を用いたコンクリートの施工指針(案)” コンクリートライブラリー 74
- 10) T. Sato and R. Ruch, Surfactant Series 9, Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption, Marcel Dekker Inc., N. Y. (1980)。
- 11) 北原文雄, 古澤邦夫, “分散・乳化の化学”(1975) 工学図書
- 12) 古澤邦夫, 高分子の吸着と分散安定化作用, 高分子, 40, 786 (1991)。
- 13) B. V. Derjagunin and L. Landau, Acta Physicochim,

- USSR, **14**, 633 (1941).
- 14) E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, In *Theory of the Stability of Lyophobic Colloid*, Elsevier Publishing Co., Amsterdam (1948).
- 15) E. L. Mackor, J. Colloid Interface, Sci., **6**, 492 (1951).
- 16) E. W. Fisher, Kolloid-Z, **160**, p. 120 (1958).
- 17) R. H. Ottewill and T. Walker, Kolloid-Z, Z. Polym., **227**, 108 (1968).
- 18) M. Gratzel, *Solar Energy Materials*, Ed. M. J. Clarke, Springer-Verlag (1982).
- 19) 嶋林三郎, 表面, **23**, 115 (1985).
- 20) 坂井悦郎, 山中清二, 大門正機, 近藤連一, 日本化学会誌, **2**, 208 (1977).
- 21) T. Shibusawa, 繊維学会誌, **43**, 614 (1987).
- 22) 児玉和巳, セメント・コンクリート, **9**, 8 (1982).
- 23) 飯塚正則, 水沼達也, 福島正一, GBRC, p. 21 (1990).
- 24) 田原秀行, 日本油化学協会油技術講座第32集, 69 (1988).
- 25) 中島浩二, 月刊生コンクリート, **5**, 30 (1990).
- 26) a) R. I. Feigin and D. H. Napper, J. Colloid Interface Sci., **47**, 567 (1980) and **75**, 525 (1980).
b) D. H. Napper, *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersion*, Academic Press, N. Y. (1983).
- 27) a) S. Asakura and F. Osawa, J. Chem. Phys., **22**, 1255 (1954).
b) S. Asakura and F. Osawa, J. Polymer. Sci., **33**, 183 (1958).
c) 北原文雄編, “分散・凝集の解明と応用技術”, テクノシステム, 146 (1992).
- 28) 高橋 彰, “高分子学会東海シンポジウム” (1990).
- 29) 高橋 彰, “新素材プロセス総合技術 R & D プランニング”, 1020 (1987).
- 30) 村上謙一編, “無機物質とポリマーの相互作用—総合技術資料集”, 47 (1986) 経営開発センター
- 31) 太田 晃, 田中義夫, 瓜生敏之, Polymer Preprints, Japan, **38**, 7, 2310 (1989).
- 32) 太田 晃, 古沢孝男, 土谷 正, 第47回セメント技術大会講演集, 230 (1993), 1993年度セメント・コンクリート論文集投稿中
- 33) a) 矢口 稔, 太田 晃, 田中義夫, 瓜生敏之, 日本化学会第62秋季年会講演予稿集Ⅱ, 683 (1991).
b) 矢口 稔, 太田 晃, 田中義夫, 瓜生敏之, Polymer Preprints, Japan, **41**, 4, 1601 (1992).
c) 矢口 稔, 太田 晃, 田中義夫, 瓜生敏之, Polymer Preprints, Japan, **41**, 11, 4682 (1992).
- 34) 植田 実, 岸谷孝一, 田中義夫, 中島正智, 日本建築学会学術講演梗概集, 565 (1992).
- 35) 日本建築学会編, “高強度コンクリートの技術の現状”, 51 (1991).
- 36) K. Ozawa, M. Kunishima, K. Maekawa and H. Okamura, *The Second East Asia-Pacific Conference on Structural Engineering & Construction*, 61 (1989).
- 37) 岡沢 智, セメント若手の会セミナーテキスト, 1 (1993).
- 38) 財団法人開発技術研究センター編, New RC 研究開発概要報告書, 3-1-64 (1993).