セメントコンクリートの有機系混和剤について

森 茂 二 郎*

Shigejiro MORI

I. はじめに

高速道路、新幹線、地下鉄、さらに空に伸びる高層建築等、近年における土木建築技術の発展はまさに目を見はるものがある。それに応じて、これらに使用される材料についても、様々な性能が要求されてきている。この点に関してはセメント製品においても例外ではなく、その要望にこたえると同時に、より良い建設材料を市場に出すために、種々研究が行なわれている。

現在、世界的に最も多く使用されているポルトランド系セメントは、豊富な資源による低廉さと、高強度、それに成形し易さ等の建設材料としての絶対的強みを持っていて、古い歴史を持つにもかかわらず、現在においてもその代替品は現われていない。しかし、このセメントにおいても、それ自体に宿命的と考えられている欠点があるが、他の材料との比較において、セメントの性能に対する要求が高まってきたことに伴う問題点も合わせて列挙すれば次の通りである。

- i) 引張強度に比し、乾燥収縮が大きく、しばしば亀裂の原因となる。
- ii) 弾性が小さいために耐衝撃性に劣る。
- iii) 透水性、吸水性を有する。
- iv) 曲げ強度が圧縮強度に比して弱い。
- v) 作業性が劣る。
- vi) 凝結時間が高温では早くなり、低温では遅れる。
- vii) 薬品に対して侵されやすく、特に耐酸性が乏しい。
- viii) 白華が生じ、外観をそこなう。
- ix) 酷寒における凍結融解に対する耐久性が劣る。
- x) 摩耗に対して弱い。
- xi) 低温において強度の発現が遅い。
- xii) 重量が大きい。

* 小野田セメント（株）中央研究所（東京都江東区深川豊洲1-1）

xiii) 接着力が小さい。

xiv) 色彩がさえない。

これらの欠点を解決すべく、第三成分の混和***) が一般に行なわれている。

この小文では、現在どんな目的のために如何なる有機系物質が混和剤として使われているかを概観して見たいと思う¹⁾。なお、その使用法に関しては本稿の目的ではないので、ここでは触れない。

II. 混和剤の使用目的と現況

先に記したように、セメントは多くの欠点を持っている。これらの全部が混和剤の添加で解決されるわけではないが、ある程度までは改善できる。現在使用されている混和剤をその使用目的から大きく分類すれば次の通りである。

- i) AE（空気連行）剤
- ii) 分散剤
- iii) 防水剤
- iv) 凝結調節剤
- v) 耐食性増進剤
- vi) 着色剤
- vii) グラウチング助剤
- viii) その他

そのほか、凍結防止剤、膨張剤等があるが、いずれも無機系物質が使用されているためここでは省略する。

現在使用されているコンクリートの約 90% までが何らかの混和剤を使用しているので、その添加割合は少ないにもかかわらず、その使用量は大きなものとなる。たとえば、アメリカにおいては、1959年の資料によれば混

**) 混和材料とは、土木学会コンクリート標準示方書によれば、セメント、水、骨材料以外の材料で練り混ぜの際必要に応じてコンクリートの成分として加える材料であって、ある種のコンクリート工事に適するようにコンクリートの性質を変え、またその工費を変える目的のために使用するものである。また、混和材料は混和材と混和剤とに分けられ、前者は材料として、後者は薬品として使用する場合によって区別されている。

和剤使用コンクリートが年産 2000 万 m^3 に達している⁴⁾。表 1 には 1 例として、ある生コンクリート工場における 1 年間の出荷実績を示す。

表 1 出荷コンクリートと混和剤

(昭和 38 年 4 月より昭和 39 年 3 月まで)

混和剤の種類	出荷コンクリート量	百分率
全出荷量	589,002 m^3	100%
無添加	65,270	11.1
ロジン系 AE 剤	404,714	68.7
リグニン系分散剤	65,435	11.1
非イオン系 "	37,999	6.5
その他 AE 剤	1,224	0.2
凝結遅延剤	7,933	1.3
防水剤	5,956	1.0
その他	5,219	0.9

混和剤の種類は目的に応じて多種多様であるが、この例によっても分るように、実際には AE 剤および分散剤が主体となっていて、その他の混和剤は微々たるものである。

最近、アメリカにおいては、コンクリート用混和剤が規格化され (ASTM C 494-62T)、正しい使用法、不良品使用の防止、試験方法の確立等をはかり、混和剤の使用を容易ならしめている。

III. 混和剤の種類

1. AE (空気連行) 剤 コンクリート中に空気を連行させることの利点に関しては、すでに多くの報告が出されている⁵⁻⁸⁾。その最も大きな特長は耐久性の改善にある。すなわち、AE コンクリートは非常に厳しい気候条件における繰返しの凍結融解作用に対して大きな抵抗性を示す。これは微細な、しかも独立して存在する無数の気泡が、コンクリート中の水の凍結圧を吸収することによると考えられている。さらに、次の利点としては、連行空気によって未だ固まらないコンクリートにプラスチックな性質を与え、作業性 (ワーカビリティ) を改善する点にある。AE 剤として使用される混和剤は界面活性剤であるので、この作用を多少は持っているが、

図 1 空気量とコンクリートの性能
水セメント比ならびに砂率一定とする

連行空気によってさらに有効となっている。一般に添加量を増せばコンクリート 1 m^3 当りの単位水量を減らすことができるので強度を増大し、ワーカブルなコンクリートを得ることができるが、空気量が増すことにより逆に強度の低下を生じる。耐久性の点からは連行空気量 2~6% が有効とされているので⁹⁾、通常、空気量 3~5% になるような添加量の範囲で使用されている。

現在、AE 剤として使用されている物質は、経済性と性能の点によって天然樹脂酸系のものが圧倒的に多い。今迄に AE 剤として開発されている活性剤を例記すれば次の通りである。

陰イオン系

- ロジン酸塩類 (ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩)
- アルキルスルホン酸塩類 (カルシウム、ナトリウム、トリエタノールアミン塩)
- アルキルアリルスルホン酸塩類 (ナトリウム、トリエタノールアミン塩)
- 高級アルコール硫酸エステル塩類 (ナトリウム、アンモニウム、トリエタノールアミン塩)

非イオン系¹⁰⁾

- ポリオキシエチレンアルキルエーテル
- ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル
- ポリオキシエチレンアルキルエステル
- ポリオキシエチレンアルキルアリルエステル
- ポリオキシエチレンソルピタン脂肪酸エステル

一般的には、陰イオン系 AE 剤は微細でしかも均一な気泡を導入し得る利点を持つが、わずかな例外を除いて¹¹⁾、化学的に不安定なものが多いのが欠点である。一方、非イオン系 AE 剤は気泡が比較的大きく、均斉性に欠け、泡膜が弱いうらみはあるが、化学的には安定なため商品としての生命を保っている。

AE 剤の特殊な用途として、セメント製品の軽量化と、断熱効果を上げるために、気泡コンクリートが作られている。これは金属アルミニウム、または亜鉛の粉末による発泡コンクリートとは異なり、AE 剤を多量に使用して激しくかきまぜ気泡を入れるものであるが、その気泡の安定化にはタン白質系のものを使うことがある。

2. 分散剤 これは別名ワーカビリティ増進剤あるいはコンクリートに対しては減水剤と呼ばれ、アメリカにおいては多くの場合、減水遅延剤とも言われる。これは一般にその添加量によって凝結遅延効果が現われることによる。

分散剤はセメント粒子の分散を促すことによって、ワーカビリティを増進させ、練り上りコンクリートをプ

ラスチックにする。これは単位水量の減少を生じ、強度の増大をもたらす結果となる。このため分散剤の使用によって一定強度のコンクリートを得るためのセメント量を減らすことができ、一般には分散剤によるコストの増加を相殺してなおあまりあるとされている。また、分散剤は空気を連行するのが普通であるので耐久性の増進にも役立ち、水密性の向上や、砕石、砕砂使用のコンクリート打設も容易にする等の利点があるため、最近完工したわが国最大の黒部第4ダムをはじめ、各種のコンクリートに使用されている。

一般に分散剤として使用されているのは、

- i) リグニンスルホン酸塩類 (カルシウム, ナトリウム, アンモニウム塩)
 - ii) アルキルナフタレンスルホン酸塩類¹²⁾
 - iii) ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル
- の3種に分けられるが、現在最も多く使用されているのはパルプ工業の副産物であるリグニン系の分散剤である。しかし、これは非常に優れた分散効果を持つが、その中に含まれる残留糖分がセメントの凝結に対して好ましくない影響を与えることがあり、時おり問題を起すことがその難点と言われている。使用量はAE剤の場合、セメント重量に対して0.001~0.01%程度であるのに比べて分散剤はかなり多く、0.1~0.5%におよび、その使用量は大きいものである。

3. 防水剤 コンクリートそれ自体は、施工が完全であり、またひびわれが無ければ、かなりの水密性を有するものである。したがって、たとえば分散剤を加えて施工を容易にすることも防水の1つの方法であるが、ここで言う防水剤は、すでに硬化したコンクリートにおいて水の滲透あるいは拡散速度を抑制するのに有効な物質を指す。

防水剤に関しては、わが国は諸外国に先んじて、すでに1956年に規格化し、1960年に改訂されたJISA 1404—1960「建築用セメント防水剤の試験方法」があり、市販品もその種類が多岐にわたっている。

防水剤のねらいとしては、コンクリート内部の空隙充填、不透水層の形成が大きなものであり、前者としては多くの無機物質が使用されているが、その効果は疑問である。現在使われている有機系防水剤としては、

- i) 金属せっけん (ステアリン酸、オレイン酸のカルシウム、アンモニウム、アルミニウム、亜鉛等の塩、アンモニウム塩は水酸化カルシウムと反応してカルシウム塩を生成する)
- ii) 高分子エマルジョン¹³⁾ (パラフィン¹⁴⁾、合成樹脂、天然または合成ゴム、アスファルト¹⁵⁾)

- iii) 高級樹脂酸エステル (ステアリン酸ブチル)
- iv) シリコン

このうち、金属せっけんは水との接触角が大きいために撥水剤として考えられている。

以上は添加混合による方法であるが、防水の方法としてはコンクリート表面のコーティングも行なわれている。

4. 凝結調節剤 セメントの硬化は水和反応のために温度の影響を受けやすい。したがって凝結が高温では早く、低温では遅れるという欠点を持つ。それに対処するために凝結調節剤が添加され、必要に応じて促進させたり、あるいは遅延させたりする場合がある。凝結調節剤としては、促進剤と遅延剤とがあるが、促進剤としては塩化カルシウムを中心とする無機の塩化物が有効であり、最近の報告によれば、イギリスでは市販の促進剤27種全部がこの系統に属している¹⁶⁾。ただ、鉄筋の発錆の問題がある。有機系促進剤としては、トリエタノールアミン¹⁷⁾があるが、一般化していない。一方、遅延剤はアメリカにおいて減水遅延剤として非常に多く使用されている¹⁸⁾。これは前に述べた如く、減水効果と共に遅延効果を有するためであるが、純粋に凝結遅延効果のみを目的とする実用可能な有機系遅延剤は未だ見出されていない¹⁹⁾。

現在、主として外国で使用されている有機系減水遅延剤は次のように分類することができる⁴⁾。

- i) リグニンスルホン酸塩類およびその誘導体
- ii) オキシカルボン酸塩類およびその誘導体
- iii) その他

これらは減水性を有するので、添加量を変えることによってコンクリートの配合設計の変更を必要とすること、さらに過剰の添加によって凝結硬化がいちじるしく阻害され、思わぬ事故の原因になること等、その使用に当たっては極度の注意を要すると言う欠点を持っている。

5. 耐食性増進剤 セメント製品が直面する問題の1つに耐食性がある。耐酸性、耐アルカリ性は最近非常に多く望まれる性質であって、工場の床、排水管のライニング、汚水処理場の壁体保護等、その用途はしだいに増しつつある。

この用途の混和剤は、一般に高分子のエマルジョン¹³⁾が使用されているが、一概に全部が有効ではなく、それぞれ特長を持っている。なかでも、耐油性まで考慮すればクロロプレンならびにアクリルニトリル—ブタジエンゴムラテックスがすぐれているが、国内ではスチレン—ブタジエンゴムラテックスが最も多く使われているようである²⁰⁾。ただ、耐食性増進のためには、これまで述べ

てきた混和剤がセメント重量に対して数%以下という添加量であるのとは異なり、ゴム分が20%以上で量的にも多量の添加を必要とする。

また、最近アスファルトエマルジョンによる方法も開発されている²¹⁾。

6. 着色剤²²⁾ セメント製品の着色を目的とする着色剤は、強アルカリ雰囲気での安定性と耐候性が要求されるので、その選択は非常にむずかしい。

有機系顔料としては、従来青系統にフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンが使用されていたが最近になって、これが耐候性の点で完全なものではないことが明らかとなり、青系統の顔料に苦慮しているのが実情である。したがって、この点の改良が急がれている。

7. グラウチング助剤 セメントミルクのグラウトに際し、凝結の遅延と流動性の増加が大きな問題となる。したがって、一般に分散剤が有効であり、さらに増粘を目的として、メチルセルローズが使われる²³⁾。最近では、アクリル酸塩の添加により、その重合時間の調節で凝結時間を自由にし、さらに強い組織を作る試みも行なわれている²⁴⁾。

8. その他 そのほかにも、種々の目的で、各種の有機物質が混和剤として使われているが、なかにはゴムラテックスのように、防水、耐食等のほか、いろいろな付随した利点を出すものもある。以下にそれらを列挙してみたい。

消泡剤 モルタルやコンクリートのなかに不必要な空気が混入することがあるが、その際に消泡剤が必要となる。その目的にはリン酸トリブチル、フタル酸ジブチル、非水溶性アルコール、シリコン等の有機物質が使われるが、なかでもアメリカにおいてはリン酸トリブチルが広く使われている¹⁾。

凝集剤 セメント粒子の凝集を促進し、余分の水分を排除することが有利な場合がある。たとえばセメント石棉板(スレート)工場において、スラリーの凝集によってセメントの流出による損失を防ぎ、濾過効率を上げることができる²⁵⁾ので生産能力が向上する。これに対しては、ポリアクリルニトリル、ポリメタアクリル酸、ポリアクリルアミド、酢酸ビニル-無水マレイン酸の共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸の共重合体等がある。

接着剤 モルタルに添加して接着力を高めるもので、天然ゴム、合成ゴム、ポリ塩化ビニル、スチレン-ブタジエンゴム等のラテックスが使われる。

防滑、耐摩耗性の向上ならびに亀裂防止の目的で、上と同様の合成樹脂あるいはアスファルトエマルジョン²⁵⁾

が使われる。

殺菌、殺虫剤 硬化したコンクリートに殺菌性、殺虫性を与える意味で、ポリハロゲン化フェノール²⁷⁾、その他が使われる。

増粘剤 コンクリートの分離とブリージング*を抑制するため、またモルタルのコテ伸びを改善するために、メチルセルローズ、アラビアゴムを使う場合もある。

その他、白華防止剤²⁸⁾、繊維質の混入²⁹⁾、等の研究も進められている。

IV. おわりに

このようにコンクリート用混和剤は、その目的に応じて各種市販されている。しかし、セメントに比べると一般的に高価であるために需要が限られているのが実情であろう。たとえば高分子のエマルジョンが安価なものになれば、その用途は拡大することであろうし、さらに新しい施工法の開発に役立つかも知れない。

この小文では、何のためにどんな物質が使われているかという点にしばって書いたため、物足りないむきもあるかと思うが、何かの参考になれば幸せである。

(昭和39年9月1日受理)

文 献

- 1) ACI Committee 212, *ACI Journal* **60** 1481~1524 (1963)
- 2) H.E. Vivian, "Chemical Additives and Admixtures" Forth International Symposium on the Chemistry of Cement, Washington, P. 909-926 (1960)
- 3) 近藤, 坂, コンクリートハンドブック P. 94-110 (1957) 朝倉書店
- 4) Symposium on Effect of Water-Reducing Admixtures and Set-Retarding Admixtures on Properties of Concrete, STP No. 266, ASTM, Philadelphia (1960)
- 5) Symposium on Entrained Air in Concrete, *ACI Journal, Proceedings*, **42** 601-700 (1946)
- 6) R.F. Blanks, W.A. Cordon *ACI Journal, Proceedings*, **45** 469-488 (1949)
- 7) 山田, 磯崎, "AE コンクリートの性質とその施工"理工図書。
- 8) 国分, "AEコンクリートの使用方法に関する研究"土木学会論文集, 第23号, その他
- 9) たとえば *Concrete Manual*, 6th Ed., 近藤泰夫訳, 国民科学社
- 10) 日特公昭 33-790
- 11) 日特公昭 39-2615
- 12) 日特公昭 37-208

* ブリージングとは、まだ固まらないコンクリートまたはモルタルにおいて水が上昇する現象を言う。

- 13) 森, 高分子 **11** 486~490 (1962)
- 14) 森, 松田, 重田, 小野田 研究彙報 **4** 34—41 (1959)
- 15) 小野田セメント, 特許出願中
- 16) C. Hobbs, *Chem. & Ind.* 526-535 (1964)
- 17) L.R. Forbrich, *ACI Journal*, Proceedings, **37** 161~185 (1940)
- 18) L.H. Tuthill, W.A. Cordon, *ACI Journal* **27** 273 (1956)
- 19) 松田, 土岐, 工藤, セメントコンクリート No.186 15—20 (1962)
- 20) 森, 河野, 大浜, 中茎, 小野田研究報告 **14** 77—87 (1962)
- 21) 松田, 河野, 西, 松好, セメント技術年報 **19** (1965) 掲載予定
- 22) 小俣, 左官教室 No.97 39—46 (1964)
- 23) W.C. Hansen, "Oil Well Cements" Proceedings of the Third International Symposium on the Chemistry of Cement, London, P. 598—632 (1952)
- 24) 日特公昭 39—4867
- 25) 日特公昭 36—22027
- 26) W. Cyckerhoff, *Zement* **22** 400—416 (1933)
- 27) *Science Newsletter* **60** 34 (1951)
- 28) 小野田セメント, 特許出願中
- 29) 小野田セメント, 特許出願中

—書 評—

平山健三著 「有機化学命名演習」

南江堂 発行
220 頁, 750 円

有機化学では絶えず研究によって新しい化合物が生れているが、構造の明らかになった化合物は必ずこれに名前をつける必要があり、これが複雑なものになるとなかなか面倒である。命名法は古くは化合物の存在や性状などに由来する慣用名にはじまってしだいに系統化され、ジュネーブ命名法から現在の IUPAC の命名法に発展してきたが現在なお国や国語による違いもあって不統一を欠く面もある。日本では化合物名はなるべくカナ書きにすることになっているがはっきりした規約はない。

本書は著者が「化学の領域」に一年間にわたって連載していたものを基にして書かれたもので IUPAC の規則に準じて英語で命名する場合を著者独自のアイディアで平易に解説したものでカナ書きについては触れていな

い。

本書で IUPAC はまずの規則を概説し、ついで米国式と英国式との違い、*o, m, p* と 2, 3, 4 の使いわけについて述べ、つぎに演習第一部では構造式から命名する演習 200 題、第 2 部では化合物名から構造式を書く演習 100 題とその解答を示している。第一部の命名法の演習ではまず構造式を示し、比較的つけられる可能性の多い名称を (1) に示し、ついで IUPAC の規則を脚注で解説し、これを引用しながら種々の命名法の可否を論じ、最も適当な名称を示している。

命名法は規則を読んだだけではなかなか解りにくく、矢張り演習によって実際に命名を試みる必要があり、適当な演習書の出版が望まれていたもので本書の出版は誠に時宜を得たものというべきで、有機化学を学ばれる方に一読をお奨めする。

演習書では問題の選び方が極めて重要で本書を見ても苦心のあとがうかがわれる。強い難をいえば脚注程度でもよいが日本語の命名が欲しい。

(大田正樹)