

ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の気泡について

ON ENTRAINING AIR OF POLYCARBOXYLATE TYPE WATER REDUCER

枚田 健*, 名和豊春**
Tsuyoshi HIRATA and Toyoharu NAWA

From the results obtained in this study, it is concluded that the quantity of bubbles that PC- n , which is polycarboxylate having poly (n) ethylene glycol groups as side chains, introduces in concrete can be reduced when the side chains' length ' n ' is designed to be longer than 25 mol. But basically it is suggested that PC- n would have the air entraining performance in itself. By using the specific AE agent and anti-foaming agent, the stable bubbles can replace the unstable ones PC-10 introduced in concrete. As a result the excellently durable concrete can be manufactured that maintains the relative dynamic Young's modulus beyond 90% till about 1,200 cycles.

Keywords: polycarboxylate type water reducer, air entraining performance, freezing and thawing

ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤, 空気連行性, 凍結融解抵抗性

1. はじめに

ポリカルボン酸 (PC と略す) を主原料とする PC 系高性能 AE 減水剤は減水性能とスランプ保持性能に優れ, 各種の高性能なコンクリートに広く応用されている^{1), 2)}。

PC の代表的な例としては, Scheme 1 に示した構造のポリマーが挙げられる。すなわち, 酸化エチレン (EO) の平均付加モル数が n モルのメトキシポリエチレングリコール (PGM- n と略す) とメタクリル酸 (MAA) とのエステル化反応物であるメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (PGM- n E と略す) と MAA またはメタクリル酸ナトリウム (SMAA と略す) とのコポリマー (PC- n と略す) である。

一方で PC 系高性能 AE 減水剤には, 空気を連行しやすく, 適切な空気量の管理が難しいという問題がある³⁾。著者らは, 前報⁴⁾でこの PC のポリマー構造と空気連行性 (AE 性) に関する検討を行い, 次のことを明らかにした。

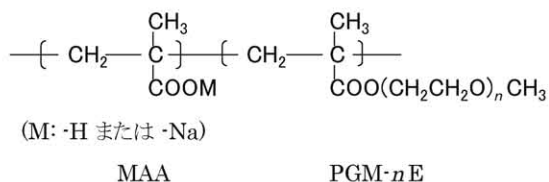
① 側鎖の長さが 10 モルの PC-10 水溶液は, 曇り点を利用してポリマーを精製でき, 空気連行性物質 (AE 性物質) を除去する

ことができる。その結果, AE 性が低減される。

- ② PC-10 の AE 性物質は, 低分子量のポリマーと未反応で残存している側鎖原料の PGM-10 であり, 特に PGM-10 は強い AE 性を示す。
- ③ セメントペースト中で, PC-10 は, 側鎖と主鎖をつないでいるエステル結合が, 加水分解を受けて PGM-10 を脱離する。
- ④ セメントペースト中で側鎖が脱離しても AE 性を与えない側鎖の構造としては, 末端基が -H であるか, あるいは, 末端基が -CH₃ の場合には n はおよそ 30 以上の長さが必要である。

そこで, 本研究では, 側鎖長 n を 25, 30, 35 と伸ばした PC-25, PC-30, PC-35 を合成し, それらの AE 性を PC-10 と比較した。

また, PC は一般のポリマーと同様に, 共重合反応した後のポリマー組成は仕込んだモノマーの組成比どおりにはならず分布があり, 分子量分布も広い。したがって, PC は組成比が少しずつ異なるポリマー分子で構成されることになり, 個々のポリマー分子は界面活性が異なるであろう。界面活性は気泡の安定性と関連しており, PC を構成するポリマーの内には気泡を安定にするものもあれば不安定にするものもあると考えられる。そこで, PC が連行する気泡はすべて消泡剤で消して, 単一の分子からなる界面活性剤を用い安定で微細な気泡を導入することができれば, 耐凍害性が向上する可能性がある。以上のことを検証するため, PC で作製したコンクリートと, これと同じ空気量になるように PC に消泡剤と界面活性剤 (AE 剤) を加えたコンクリートを作製し, それらの凍結融解抵抗性,



Scheme 1. PC- n の構造式

* (株)日本触媒 上席研究員・工修
北海道大学大学院工学研究科環境循環システム専攻
博士後期課程

** 北海道大学大学院工学研究科環境循環システム専攻
教授・工博

Nippon Shokubai Fellow, Nippon Shokubai Co., Ltd., M. Eng.
Graduate Student, Graduate School of Eng., Hokkaido University

Prof., Division of Solid Waste, Resources and Geoenvironmental Engineering, Hokkaido University, Dr. Eng.

気泡組織、圧縮強度、凝結時間を比較した。

2. 用いた PC の合成とキャラクターゼーション及び表面張力の測定

2.1 PC の合成

PC-10 は、モノマー組成比 (PGM-10E/SMAA) 75/25, 重合温度 $50 \pm 2^\circ\text{C}$, 重合濃度 20 質量%, MAA 中和率 10%, 重合触媒に過硫酸アンモニウムと亜硫酸水素ナトリウムのレドックス系を用いて水溶液中で重合して得た。得られたポリマーの重量平均分子量 (M_w) は後述の GPC を用いた方法で測定し、35000 という値を得た。なお、モノマー組成比は、重合反応に用いた PGM-10E の質量と、用いた MAA と SMAA の質量をすべて SMAA に換算したときの質量比率 (PGM- n E/SMAA) である。得られた PC-10 は、曇り点による精製を行い⁴⁾, AE 性物質を除去して用いた。

PC-25, PC-30, PC-35 は、モノマー組成比 (PGM- n E/SMAA) 80/20, 重合温度 $80 \pm 2^\circ\text{C}$, 重合濃度 45 質量%, MAA 未中和の条件にて水溶液中で重合して得た。重合触媒には過硫酸アンモニウムを用い、連鎖移動剤にメルカプトプロピオン酸を用いた。得られたポリマーには曇り点による精製は行わなかった。

得られた PC-10, PC-25, PC-30, PC-35 は、水酸化ナトリウムで中和し, Scheme 1 に示す MAA 単位を SMAA 単位に変換して用いた。Table 1 に、用いた PC のモノマー組成比を質量比とモル比で示す。

なお、著者らは既報⁵⁾で、PC-10, PC-23, PC-90 についてモルタルフロー値を最大にするモノマー組成比 (PGM- n E/SMAA, 質量比) が、それぞれ 70/30~80/20, 80/20, 90/10 であることを報告している。そこで、本研究ではモノマー組成比として PC-10 は 75/25 ; PC-25, PC-30, PC-35 は 80/20 を用いた。

Table 1. モノマー組成比

	n	PGM- n E/SMAA	
		(質量比)	(モル比)
PC-10	10	75/25	1.0/1.7
PC-25	25	80/20	1.0/2.8
PC-30	30	80/20	1.0/3.3
PC-35	35	80/20	1.0/3.8

2.2 PC のキャラクターゼーション: ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) による重量平均分子量 (M_w) の測定

充填材にシリカゲル系を用い、カラム温度は 40°C とした。溶離液にはアセトニトリル 6001g, 水 10999g, 酢酸ナトリウム三水合物 115.6g を混合して酢酸で pH6.0 に調整したものをを用いた。溶離液の流速は 1.0mL/min. とし、サンプル濃度は溶離液で 0.5% となるように希釈し、サンプル注入量は 100 μ L, 検出器に UV 検出器 (波長 220nm) を用いて測定を行った。なお、サンプルは 0.45 μ m のフィルターでろ過し、検量線作成標準物質にはポリエチレングリコールを用いた。

2.3 表面張力の測定

PC-10 を添加したコンクリート (コンクリート A と略す) と、PC-10 によって連行された気泡を消すための消泡剤とコンクリート A と同じ空気量に復帰させるために AE 剤を PC-10 とともに添加したコンクリート (コンクリート C と略す) で、それらの気泡の安定性を、各種の溶液の表面張力から検討した。

表面張力の測定は、まず、コンクリート A およびコンクリート C と同じ水セメント比のセメントペーストを調製し、これをろ過してセメントペースト中の溶液 (以下、セメントろ液と称す) を得、このセメントろ液に PC-10, あるいは PC-10 と消泡剤および AE 剤を加えて行った。また、比較のためにセメントろ液を水に代えて同様に PC-10, あるいは PC-10 と消泡剤および AE 剤を加えた水溶液 A と水溶液 C を調製しそれらの表面張力も測定した。

表面張力の測定には、動的表面張力計 (SITA science line t60; SITA Messtechnik GmbH 社, ドイツ) を用いた。動的表面張力 σ は、溶液に挿入した半径 r のキャピラリーから空気を圧入して気泡を発生させ、この時の圧力 Δp を測定して Young-Laplace の式 (下式(1)) から求められた。測定温度は $21.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$ で行った。そして、水の表面張力が 72.5mN/m の時の気泡発生数はおよそ 0.5 個/秒に相当し、この時の測定値を静的表面張力の近似値として用いた。

$$\sigma = \Delta p \cdot r / 2 \quad (1)$$

3. モルタルおよびコンクリートの性能試験

3.1 モルタル試験

モルタル試験では PC-25, PC-30, PC-35 の AE 性を、PC-10 と比較した。砂は豊浦産標準砂を用い、Table 2 に示すモルタル調合とした。なお、モルタルへの PC 添加量はセメント質量に対する固形分換算質量百分率 (%) で表記することとした。また、セメントは普通ポルトランドセメント (以下、セメントと略す) を用いた。

モルタルは室温下でセメント、豊浦産標準砂、そして PC-10, PC-25, PC-30, PC-35 を添加した水をモルタルミキサーで 3 分間混練して作製し、混練直後のフロー値、空気量を測定した。フロー値は、水平なステンレス板上に置いた内径 50mm, 高さ 50mm の塩化ビニル製中空円筒にモルタルをすり切りまで充填し、中空円筒を静かに持ち上げた後に広がったモルタルの直交する長径と短径の平均値から求めた。空気量は、モルタル全量を容量 600mL のプラスチック容器に隙間なく充填し、その容積と質量、材料の密度から算出した。

Table 2. モルタル調合

PC-10 (%) ^{b)}	W/C (%)	W (g)	C (g)	S ^{a)} (g)
0.15	60%	240	400	800

^{a)} 豊浦産標準砂

^{b)} セメント質量に対する質量%

Table 3. コンクリート調合

No.	添加剤			骨材の品質	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)			
	PC- n (%) ^{a)}	POA (%) ^{b)}	POES (%) ^{b)}				W	C	S	G
MIX 1	PC-10, 0.24	0 ~ 1.5	0 ~ 0.6	Table 4, No. (1)	47.0	50.0	165	350	857	901
	PC-10, 0.11	0. 0.5	0. 0.25	Table 4, No. (2)						
MIX 2	PC-10, 0.15	0. 0.5	0. 0.25	Table 4, No. (3)	48.1	46.0	169	350	794	973
MIX 3	PC-25, 0.17	0	0	Table 4, No. (4)	51.3	48.0	164	320	846	951

a) セメント質量に対する質量%, b) PC-10 質量に対する質量%,

3.2 コンクリート試験

(1) コンクリートの作製

コンクリートはコンクリートAとコンクリートC、およびコンクリートCよりも消泡剤とAE剤の量を増やして作製したコンクリートDの3種類を用いた。そして、コンクリートの凍結融解抵抗性、気泡組織、圧縮強度、凝結時間を比較した。また、気泡組織の測定は、練り上がり直後のフレッシュコンクリートと、練り上がり直後のコンクリートを採取した硬化コンクリート（気中養生1日後、水中養生2日：材令3日と略す）の2水準で行った。消泡剤にはポリオキシアルキレンアルキルエーテル（POA）、AE剤にはポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム（POES）を用いた。なお、コンクリートへのPC添加量はセメント質量に対する固形分換算質量百分率（%）で表記することとした。

コンクリートは、温度20±2℃、湿度60±5%の恒温恒湿室で、温度

20℃に調整した材料（骨材は表乾状態）を用い、容量100Lの強制練りミキサで練り混ぜた。コンクリートの調合をTable 3、用いた骨材の品質をTable 4に示す。

コンクリートは、セメント、細骨材、粗骨材を10秒間空練りした後、PC-10、あるいはPC-10とPOA、POESを含んだ水を加えて90秒間混練して作製し、排出した直後にスランブと空気量を測定した。その後、練り板上で乾かないようにシートで覆って静置し、所定時間ごとに練り返して、スランブと空気量の経時変化を調べた。スランブ、空気量、圧縮強度、凝結時間は、それぞれJIS A 1101、JIS A 1128、JIS A 1108、JIS A 6204の方法に準じて測定した。そして、フレッシュコンクリートと硬化コンクリートの気泡組織の測定、及び硬化コンクリートの凍結融解試験は、下記に示す方法（2）～（4）で行った。また、それぞれの測定で用いたコンクリート調合と骨材の種類をTable 5にまとめる。

Table 4. 骨材の品質

No.	骨材	種類	最大寸法 (mm)	絶乾比重 (g/cm ³)	吸水率 (%)	単位容積質量 (g/cm ³)	実積率 (%)	粗粒率 (%)
(1)	粗骨材	青梅産碎石	20	2.69	0.63	1.63	60.4	6.54
	細骨材	掛川産川砂	5	2.55	1.74	1.73	67.8	2.42
(2)	粗骨材	青梅産碎石	20	2.63	0.69	1.63	62.0	6.67
	細骨材	君津産山砂	5	2.61	1.14	1.78	68.2	2.53
(3)	粗骨材	青梅産碎石	20	2.63	0.69	1.63	62.0	6.67
	細骨材	掛川産川砂	5	2.53	2.01	1.70	67.0	2.39
(4)	粗骨材	青梅産碎石	20	2.70	0.69	1.63	60.4	6.54
	細骨材 ^{a)}	掛川産川砂	5	2.55	1.60	1.76	69.0	2.61
		君津産山砂	5	2.63	0.90	1.79	67.9	2.42

a) 掛川産川砂と君津産山砂を6:4の割合で混合して用いた。

Table 5. コンクリート試験の項目と調合

No.	コンクリートの種類	試験項目	コンクリート調合 (Table 3, No.)	骨材の種類		
				粗骨材	細骨材	Table 4
1	フレッシュコンクリート	スランブ、空気量	MIX 1	青梅産碎石	掛川産川砂	No. (1)
2			MIX 1		君津産山砂	No. (2)
3			MIX 2		掛川産川砂	No. (3)
4			MIX 3		掛川産川砂	No. (4)
5		気泡分布	MIX 2		掛川産川砂	No. (3)
6			MIX 3		掛川産川砂	No. (4)
7	硬化コンクリート	凍結融解	MIX 1	掛川産川砂	No. (1)	
8		気泡分布	MIX 1	掛川産川砂	No. (1)	
9			MIX 2	掛川産川砂	No. (3)	
10		圧縮強度	MIX 1	君津産山砂	No. (2)	
11		凝結時間	MIX 1	君津産山砂	No. (2)	



Photo 1 AVAの外観



Photo 2 AVAの外観



Photo 3 測定中のようす

(2) フレッシュコンクリートの気泡組織の測定

フレッシュコンクリートの気泡組織の分析は、GERMANN INSTRUMENTS 製の AIR VOID ANALYZER (AVA と略す) を用いて行った⁶⁾。AVA の測定原理は、気泡の浮力の変化を測定しストークスの法則を用いて気泡組織を解析する方法 (浮力法) に基づく⁷⁾。AVA の外観と測定中のようすを Photo. 1~Photo. 3 に示す。

Photo. 1: カラム内に攪拌子を入れ、水を満たした後、グリセリンを入れる。グリセリンは比重が 1 より大きい (1.261g/cm^3) ので下に沈む。そして、上部のバランスピンにペトリ皿を掛ける。この時、ペトリ皿がカラムに触れないように注意する。

Photo. 2: シリンジにモルタルを 20cm^3 採取し、グリセリンで満たされたカラム底部に装着する。グリセリンが攪拌子で攪拌されており、カラム温度が $23\pm 2^\circ\text{C}$ で、AVA プログラムが測定待機状態であることを確認後、シリンジ内のモルタルをグリセリン中に押し出して測定を開始する。

Photo. 3: モルタルに含まれる気泡はグリセリンから上層の水層へとストークスの原理にしたがって大きな気泡から順に抜ける。そして、それらの気泡を水層上部に設置したペトリ皿で捕集して秤量し、測定される重量変化から浮力変化を求め、それを気泡数に換算して気泡パラメーターを測定する。

本研究では、練り上がり直後、30 分後、60 分後、90 分後のコンクリートから一部を採取して振動ケージで 6mm 以上の石を取り除き、得られたモルタルの気泡パラメーターを測定した。

(3) 硬化コンクリートの気泡組織の測定

硬化コンクリートの気泡組織の分析には、(株)ファースト(株)八洋コンサルタント製の硬化コンクリート気泡計測装置 HF-MAC01 を用いた。測定は、ASTM C 457 に準拠したリニアトラバース法を自動化測定することによって行い、気泡パラメーターを計測した。

(4) 凍結融解試験

凍結融解試験は、JIS A 1148 の方法に準じて測定した。

試験に用いた供試体は、型枠を取り外すまでは温度 $20\pm 3^\circ\text{C}$ の室内で乾燥しないように養生し、成形後約 24 時間で型枠を取り外した後、温度 $20\pm 2^\circ\text{C}$ の水中で、材齢が 28 日になるまで養生した後、直ちに凍結融解試験を開始した。供試体は 2 個採取し、30 サイクル毎に相対動弾性係数を測定した。

4. 実験結果と考察

4.1 側鎖長を伸ばした PC の AE 性

著者らは前報⁴⁾で、PC の AE 性を低減するには側鎖の長さ n がおよそ 30 以上と長くなければならないと予測した。そこで、この予測を確かめるために M_w を種々変えた PC-25, PC-30, PC-35 を合成し、それらの AE 性をモルタル試験で調べた。比較のポリマーには PC-10 ($M_w 35000$) を用い、同じフロー値のときの空気量を比較した。添加量はすべて 0.15% で行った。分子量とフロー値の関係を Fig. 1, 分子量と空気量の関係を Fig. 2 に示す。

空気量は、PC-10 が 9.7% であるのに対して、PC-25 が 8.1~9.2%, PC-30 は 7.4~8.5%, そして PC-35 は、フロー値が PC-10 とほぼ同等であった $M_w 17900$ のポリマーで 7.4% であり、側鎖が長くなるにしたがって低くなった。フロー値については、空気量に上下で 2.3% の差があったにもかかわらず、PC-10, PC-25, PC-30, PC-35

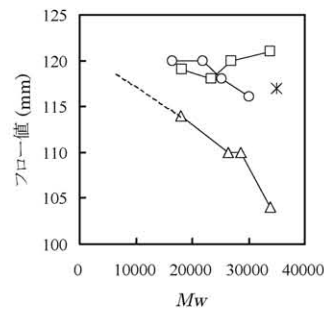


Fig. 1. PCの M_w とフロー値との関係

用いたPC: PC-25(○), PC-30(□), PC-35(△), PC-10(*); モルタル調合: Table 2; 添加量: 0.15%.

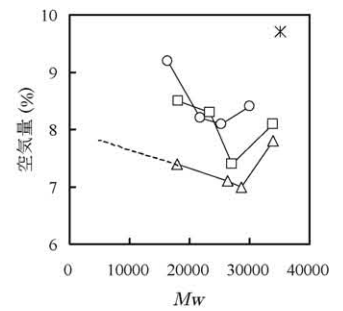


Fig. 2. PCの M_w と空気量との関係

用いたPC: PC-25(○), PC-30(□), PC-35(△), PC-10(*); モルタル調合: Table 2; 添加量: 0.15%.

($M_w 17900$) とほぼ同等の値を示した。

PC-25, PC-30, PC-35 は、PC-10 とは違って曇り点による精製を行わず AE 性物質は除去されていない。それにもかかわらず、空気量は低かった。この結果は、PC の AE 性を低減するには側鎖の長さ n がおよそ 30 以上と長くなければならないという著者らの予測を裏付けるものであった。

また、PC はその分子構造からして、ポリエチレングリコール側鎖とカルボキシル基を親水基とし炭化水素からなる主鎖を疎水基とするポリマーである。このように 1 分子内に親水基と疎水基という二つの全く相反する性質の原子団を持つことは、界面活性剤の基本的特性であり、溶液中では気泡を連行しやすくする。一般に、界面活性剤水溶液に空気がなんらかの機械的手段で入り込むと、周囲を溶液に囲まれた気泡ができる。このとき、気泡の内部に疎水基を向け、溶液相には親水基を向けた吸着膜が瞬間的に生成する⁸⁾。したがって PC は、基本的には AE 性を示すポリマーであると言える。

次に、練り上がり直後のフレッシュコンクリートの気泡組織が PC の M_w でどのように変化するかを調べた。PC には PC-25 を用い、 M_w を 16200, 20000, 25400, 31400 と変えた。

Fig. 3 および Fig. 4 に、PC-25 の添加量を 0.17% にそろえて作製したコンクリートの練り上がり直後のスランプと空気量を示す。また、そのときの気泡分布 (積算空気量 vs. 気泡径) と、気泡間隔係数 vs. M_w を AVA で測定した結果を Fig. 5 および Fig. 6 に示す。

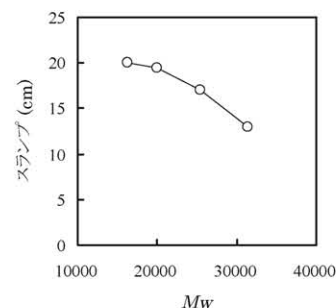


Fig. 3. PC-25の M_w と練り上がり直後のスランプとの関係
コンクリート調合: Table 3, MIX 3;
骨材の品質: Table 4, No. (4); 添加量: 0.17%.

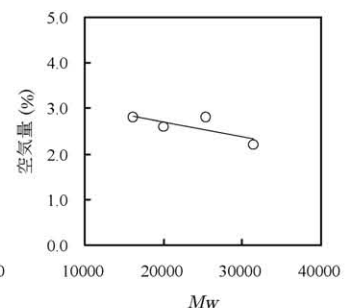


Fig. 4. PC-25の M_w と練り上がり直後の空気量との関係
コンクリート調合: Table 3, MIX 3;
骨材の品質: Table 4, No. (4); 添加量: 0.17%.

Fig. 3, Fig. 4 からわかるようにスランプと空気量は、 M_w が下がるにつれて増える傾向にあった。そしてスランプは、 M_w が約 1.5

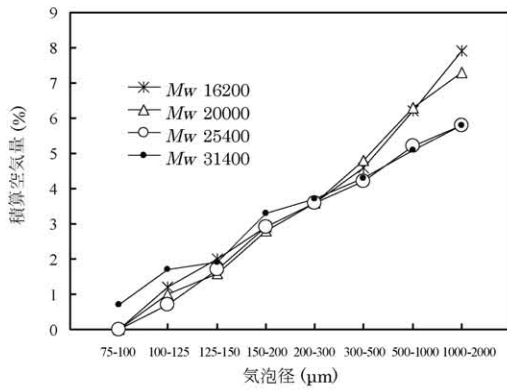


Fig. 5. 各種MwのPC-25を用いて作製された練り上がり直後のコンクリートの気泡径と積算空気量との関係
コンクリート調合: Table 3, MIX 3; 骨材の品質: Table 4, No. (4); 添加量: 0.17%.

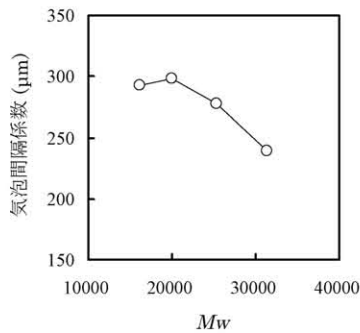


Fig. 6. 練り上がり直後のコンクリートの気泡間隔係数と用いたPC-25のMwとの関係
コンクリート調合: Table 3, MIX 3; 骨材の品質: Table 4, No. (4); 添加量: 0.17%.

万かそれ以下で最大になった (Fig. 3)。一方で、Mw が 16200, 20000 と低い PC-25 では 1~2mm の粗い気泡が多く (Fig. 5), 気泡間隔係数が大きくなった (Fig. 6)。村田らによると、コンクリート中の水分の凍結による膨張圧を緩和し、耐凍害性を確保するためには、気泡間隔係数は 250~300 μ m 以下でなければならない⁹⁾。したがって PC-25 の Mw は、Fig. 6 から約 3 万かそれ以上に設定する必要がある。

以上のことから、PC-25 には最適の減水性能と耐凍害性を同時に満足する Mw が無いことがわかった。そこで次に、PC に消泡剤と AE 剤を加えて気泡分布を制御することを試みた。

4.2 消泡剤, AE 剤による PC の空気量調整

PCにはPC-10を用い、消泡剤にPOA, AE剤にPOESを用いた。消泡剤とAE剤は、PC-10とともに混練水に混ぜて使用した。コンクリー

Table 6. POESとPOAの添加量の決定

No.	添加剤			練り上がり直後			コンクリートの種別
	PC-10 ^{a)} (%)	POA ^{b)} (%)	POES ^{b)} (%)	スランブ (cm)	スランブ フロー (mm)	空気量 (%)	
1	0.24	0	0	19.0	330	4.7	コンクリート A
2	0.24	0.25	0	14.0	250	2.5	
3	0.24	0.5	0	11.0	250	1.5	
4	0.24	1.0	0	12.5	240	1.5	コンクリート C
5	0.24	1.5	0	15.0	260	1.6	
6	0.24	0.5	0.25	19.0	335	5.0	
7	0.24	0.5	0.3	21.5	370	5.5	コンクリート D
8	0.24	0.5	0.6	22.5	400	9.8	
9	0.24	1.0	0.5	19.0	330	5.0	

^{a)} セメント質量に対する質量%, ^{b)} PC-10質量に対する質量%,
コンクリート調合: Table 3, MIX 1; 骨材の品質: Table 4, No. (1).

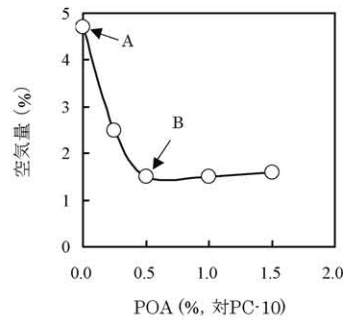


Fig. 7. 消泡剤の添加量と空気量との関係

PC-10: 0.24% (対セメント);
消泡剤: ポリオキシアリキレンアルキルエーテル (POA);
コンクリート調合: Table 3, MIX 1;
骨材の品質: Table 4, No. (1).

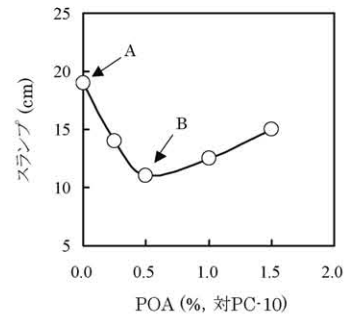


Fig. 8. 消泡剤の添加量とスランブとの関係

PC-10: 0.24% (対セメント);
消泡剤: ポリオキシアリキレンアルキルエーテル (POA);
コンクリート調合: Table 3, MIX 1;
骨材の品質: Table 4, No. (1).

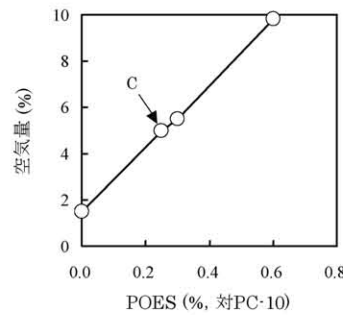


Fig. 9. AE剤の添加量と空気量との関係

PC-10: 0.24% (対セメント); POA: 0.5% (対 PC-10); AE 剤: ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム (POES);
コンクリート調合: Table 3, MIX 1;
骨材の品質: Table 4, No. (1).

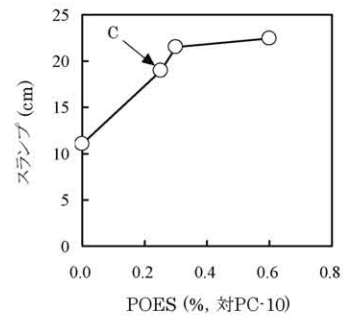


Fig. 10. AE剤の添加量とスランブとの関係

PC-10: 0.24% (対セメント); POA: 0.5% (対 PC-10); AE 剤: ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム (POES);
コンクリート調合: Table 3, MIX 1;
骨材の品質: Table 4, No. (1).

ト試験の結果をTable 6に示す。

Fig. 7, Fig. 8は、PC-10の添加量を一定 (0.24%; 対セメント) にしてPOAを添加したときの空気量とスランブを示す。点Aは、PC-10のみを添加したコンクリートA (Table 6, No. 1) であり、空気量は4.7%, スランブは19cmであった。Fig. 7からわかるように、空気量はPOAを添加するにしたがって低下し、POAを0.5%添加した点B (コンクリートB: Table 6, No. 3) とそれ以上の添加で空気量は約1.5%まで下がり最小になった。スランブも消泡剤を添加するにつれて低下し、点Bで極小になり、それ以降はゆるやかに増加した (Fig. 8)。

次に、PC-10の添加量を0.24% (対セメント), POAの添加量を0.5% (対PC-10) に固定し、そこにPOESを添加して空気量とスランブを測定した (Fig. 9, Fig. 10)。空気量もスランブも、POESを添加すると増大した。点C (コンクリートC: Table 6, No. 6) では、POESを0.25% 添加 (対PC-10) して空気量5.0%, スランブ19cmのコンクリートが得られた。すなわちコンクリートAとほぼ同じ空気量とスランブに復帰させることができた。

4.3 消泡剤, AE剤でPCの空気量を調整したコンクリートの物性

コンクリートCでは、POAとPOESの使用量 (コスト) を最小限に抑えてコンクリートAと同じ空気量に復帰することができた。そこで、コンクリートAとコンクリートCで、凍結融解抵抗性、圧縮強度、凝結時間を比較した。また、気泡組織をコンクリートAとコンクリートC, ならびにコンクリートDで比較した。

(1) 凍結融解抵抗性

Fig. 11に、コンクリートAとコンクリートCの相対動弾性係数 vs. サイクル数を示す。ここでは、コンクリートA、コンクリートCでそれぞれふたつずつの供試体（コンクリートA:コンクリートA-1, コンクリートA-2; コンクリートC:コンクリートC-1, コンクリートC-2）を測定した。平均値でコンクリートA、コンクリートCの相対動弾性係数を比較したところ、300サイクルでコンクリートAが96%, コンクリートCが98%であり、JIS A 6204²⁰⁰⁶ コンクリート用化学混和剤に示す高性能AE減水剤の凍結融解に対する抵抗性の値（相対動弾性係数60%以上）を満足した。さらに、600サイクルではコンクリートAが90%, コンクリートCが93%, 900サイクルはコンクリートAが81%, コンクリートCが96%, 1200サイクルではコンクリートAが54%, コンクリートCが95%であった。このようにコンクリートCの相対動弾性係数は、1200サイクルまでほとんど低下が見られず、非常に良好な値を維持した。結果として、コンクリートAはおよそ500サイクルから相対動弾性係数の低下が始まるのに対し、コンクリートCはそれよりもかなり遅くおよそ1200サイクルから低下が始まった。

また、重量損失は、コンクリートA、コンクリートCともに1300サイクルあたりから始まり（Fig. 12）、両コンクリートとも重量損失がほとんど見られない段階で相対動弾性係数の低下が見られた。

(2) 気泡間隔係数

相対動弾性係数に違いが見られたコンクリートAとコンクリートC、およびコンクリートD（すべて材令3日の硬化コンクリート）の気泡間隔係数を、リアトラバース法で比較した。結果をTable 7に示す。300サイクルでの相対動弾性係数はコンクリートA、コンクリートCともに90%以上あり良好であったにもかかわらず、気泡間隔係数はコンクリートAが329 μ m、コンクリートCは349 μ mで、耐凍害性に必要な250~300 μ m⁹⁾よりも大きな値であった。そして、コンクリートCは1200サイクルで90%以上と特別に良好な相対動弾性係数を示したが、気泡間隔係数は、コンクリートAよりもやや大きい値であった。また、コンクリートDの気泡間隔係数も345 μ mと大きかった。

次に、これらの硬化コンクリートで気泡間隔係数 vs. 気泡径および空気量 vs. 気泡径の関係を比較した（Table 8, Fig. 13）。気泡間隔係数の計算は次式(2)¹⁰⁾を用いた。

$$L = (3/\alpha) \{ 1.4 \times (p/A + 1)^{1/3} - 1 \} \quad (2)$$

(ここで、L: 気泡間隔係数 (cm), α : 気泡の比表面積 (cm²/cm³),

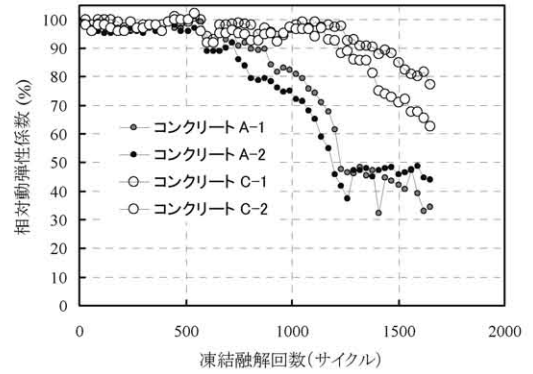


Fig. 11. コンクリートAとコンクリートCの凍結融解抵抗性
 コンクリートA: PC-10, 0.24% (対セメント);
 コンクリートC: PC-10, 0.24% (対セメント), POA, 0.5% (対 PC-10),
 POES, 0.25% (対 PC-10);
 コンクリート調査: Table 3, MIX 1; 骨材の品質: Table 4, No. (1).

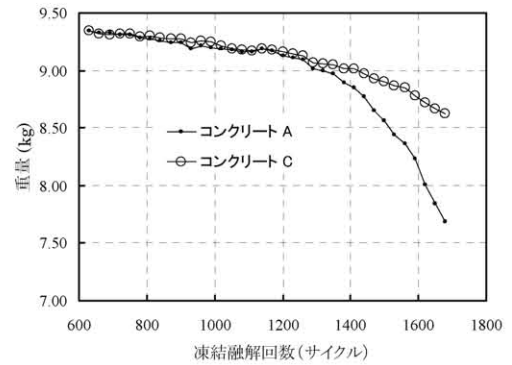


Fig. 12. 重量変化

p: コンクリート中に占めるセメントペーストの体積比（空気量は含まない）(m³/m³), A: コンクリート中に占める空気泡の体積比 (m³/m³), A×100=空気量 (%) を表す)

気泡径が大きくなるにしたがって気泡間隔係数も大きくなり、コンクリートA、コンクリートC、コンクリートDで大きな違いは無かった（Table 8）。

空気量については、Table 7によると、コンクリートAは硬化前後で4.7%から3.5%まで大きく低下したのに対し、コンクリートCとコンクリートDでは5.0%から4.5%へわずかに低下しただけで、練り上がり直後の空気量をほぼ維持していた。また、Fig. 13で1000 μ m以下のエントレインドエア量を比較すると、コンクリートA、コンクリートC、コンクリートDの順に増加していた。

Table 7. フレッシュコンクリートと硬化コンクリートの性状

No.	コンクリートの種別	添加剤			フレッシュコンクリート			凍結融解試験(Fig. 11)に用いた硬化コンクリート (材令3日)		
		PC-10 ^{a)} (%)	POA ^{b)} (%)	POES ^{b)} (%)	スランブ (cm)	スランブフロー (mm)	空気量 (%)	気泡間隔係数 (μ m)	比表面積 (mm ² /mm ³)	空気量 (%)
1	コンクリートA	0.24	0	0	19.0	330	4.7	329	17.3	3.5
2	コンクリートC	0.24	0.5	0.25	19.0	335	5.0	349	14.6	4.5
3	コンクリートD	0.24	1.0	0.5	19.0	330	5.0	345	14.7	4.5

^{a)}セメント質量に対する質量%, ^{b)}PC-10質量に対する質量%, コンクリート調査: Table 3, MIX 1; 骨材の品質: Table 4, No. (1).

Table 8. 硬化コンクリート (Table 7) の気泡径と気泡間隔係数との関係

気泡径 (μ m)	10~100	100~150	150~300	300~500	500~1000	1000~2000	2000~3000
コンクリートA	296	582	870	1384	2676	6154	-
コンクリートC	340	552	710	1444	2348	5149	11765
コンクリートD	343	579	659	1390	1993	5477	15429

鎌田は、優れた耐凍害性を持つコンクリートの事例として、AE 剤や AE 減水剤が開発される以前の大正時代に小樽や函館でつくられたコンクリートを紹介している¹¹⁾。そして、空気量、水セメント比、スランプの中で耐凍害性にもっとも効果があるのは空気量で、エントラップトエアも少なからず効果をもつこと¹²⁾、高流動コンクリートでは耐凍害性の確保に必要な気泡間隔係数は通常の 250 μm よりやや大きめであること¹³⁾、高強度コンクリートでは、実験を行った水セメント比 28% から 55% のすべてで適切な空気量の導入が必要なこと、気泡間隔係数が 250 μm を超えても高い耐久性指数を示すものがあること、そして、水セメント比の効果が空気量の効果に匹敵するものとなり、特に水セメント比が 37% から 32% に下がると耐久性指数は約 30 から約 65 に飛躍的に向上すること¹⁴⁾を示している。

また、村田も空気量がコンクリートの凍結融解に対する抵抗性を著しく増大するとしている。その理由として、コンクリート中の粗大な孔隙内の水が凍結し、体積を増し、小さい孔隙に向かって水が移動する際、この移動水が、気泡内に流入して水圧を減じるとともに氷圧も吸収して膨張圧力を減じるためであると述べている⁹⁾。

これらの文献情報からは、コンクリート C が凍結融解試験で 1200 サイクルまでほとんど劣化が見られなかった理由は、硬化後も練り上がり直後の空気量をほぼ維持できていたためであろうと考えられた。

(3) 表面張力

一般に、気泡内外の気圧差が外圧の 10% 以上になると気泡は消失し、より大きな気泡へ吸収される¹⁵⁾。気泡の内外気圧差 ΔP は次式(3)により求められる¹⁶⁾。式(3)によると、気泡が大きくなるほど、また、表面張力が低いほど ΔP が小さくなるので気泡は安定になる。

$$\Delta P = (P - P_0) = 4\gamma / (101.33 \times R) \quad (3)$$

(ここで、P：気泡の内圧；P₀：外界の圧 (1atm)；γ：表面張力 (mN/m)；R：気泡の直径 (μm) を表す)

そこで、コンクリート A とコンクリート C のセメントろ液の表面張力を以下のようにして推定した。

まず、コンクリート A およびコンクリート C と同じ水セメント比 (47%) のセメントペーストをろ過してセメントろ液を調製した。また、PC の吸着率は水セメント比が 60% から 100% と大きく変わっても大きな影響を受けないので¹⁷⁾、凍結融解試験 (Fig. 11) に用いたコンクリート A およびコンクリート C の PC-10 吸着率は、Fig. 14¹⁷⁾ の結果に基づいて 52% とした。なお、このときの吸着量はセメント質量に対して 1.2mg/g であり、飽和吸着量 (約 1.5mg/g)¹⁷⁾ には至っていない。したがって、コンクリートに添加した PC-10 の 48% がセメントに吸着せずにセメントペースト中の溶液 (セメントろ液) にとどまっていたことになる。そこで、セメントろ液中の PC-10 溶液の濃度は 2450ppm となり、この溶液を調製して、コンクリート A のセメントろ液相当品と呼ぶことにする。また、同様にコンクリート C でセメントに吸着せずセメントろ液中に存在する PC-10、POES、POA の濃度はそれぞれ 2450ppm、12.8ppm、25.5ppm となり、この溶液も調製してコンクリート C のセメントろ液相当品とした。さらに、セメントろ液を水に代えて上と同じ濃度の PC-10、および PC-10 と消泡剤、AE 剤を加えた水溶液 A、水溶液 C を調製

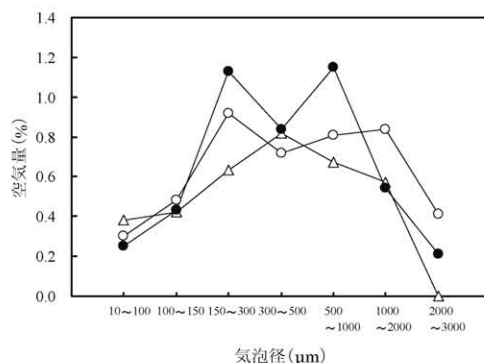


Fig. 13. 硬化コンクリート (Table 7) の気泡分布
△: コンクリート A; ○: コンクリート C; ●: コンクリート D;
●: コンクリート調査: Table 3, MIX 1; 骨材の品質: Table 4, No. (1).

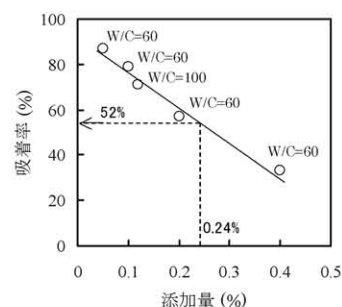


Fig. 14. PC-10 の添加量と吸着率との関係¹⁷⁾

Table 9. 表面張力

No.	水溶液	表面張力 (mN/m)
1	コンクリート A のセメントろ液相当品	62.4
2	コンクリート C のセメントろ液相当品	60.2
3	水溶液 A	71.3
4	水溶液 C	69.7

Table 10. 気泡の内圧 (P-P₀:atm) と気泡径、表面張力との関係

気泡径 (μm)	表面張力 (mN/m)	
	62.4	60.2
0.001	2463	2376
0.01	246	238
0.1	25	24
1	2.463	2.376
2	1.232	1.188
5	0.493	0.475
10	0.246	0.238
20	0.123	0.119
25	0.099	0.095
50	0.0493	0.0475
100	0.0246	0.0238
150	0.0164	0.0158
200	0.0123	0.0119
300	0.0082	0.0079
500	0.0049	0.0048
1000	0.0025	0.0024
2000	0.0012	0.0012

し、それらの表面張力も測定した。結果を Table 9 に示す。セメントろ液相当品では、コンクリート C の方が表面張力は 2.2mN/m 低く、水溶液でも C の方が 1.6mN/m 低いことがわかった。したがって、コンクリート C の方がコンクリート A よりも気泡を安定に維持する効果があることが確認された。しかし、それらの表面張力の値から気

泡の内圧を比較すると、わずかな違いである (Table 10)。また、 $20\mu\text{m}$ 以下の気泡は気泡内外の圧力差が外圧の 10%以上 ($P-P_0 > 0.1$) あるので溶解していると考えられる^{15), 16)}。

Fig. 15 に、PC-10, POES, POA 水溶液の表面張力を示す。矢印で測定値を示したプロットは、コンクリートCのセメントろ液中の PC-10, POES, POA (それぞれ 2450ppm, 12.8ppm, 25.5ppm) に相当する。これらのプロットを見ると、POES は表面張力を水よりも 1.0mN/m 下げ、PC-10 (水溶液 A にも相当) は 1.2mN/m 下げる。一方、POA (水への溶解度が低く水中では白濁する) は水と同等の表面張力であった。したがって、水溶液 C の表面張力が水溶液 A より 1.6mN/m も低くなるには他の要因があることが推察された。

Fig. 16 に示すように、POA の動的表面張力は、POES や PC-10 とは違ってわずかな気泡発生数で水の表面張力以上に復帰している。このように気泡を発生させると表面張力が水に戻る理由は、空気と水の界面に集まっていた界面活性剤が、発生した気泡で乱されて水中に拡散し、空気と水とがほとんど直接に接触ようになるためである。したがって、最も早く表面張力が上がった POA の界面活性剤がもっとも低いと言える。一方、気泡発生数が最も低い時 (約 0.05 個/秒) の表面張力は POA が約 71mN/m 、POES, PC-10 が約 70mN/m と低い。これは、水の表面にこれらの界面活性剤が集まって空気と水が直接接する面積を減少させているためである¹⁸⁾。

我々は以前、PGM-10 ($M_w 472$, 分子の長さ 2.8nm) が、NaCl 水溶液中で疎水会合して分子量が見かけ増大すること (光散乱による測定で $M_w 2760$, 慣性半径 ($\langle S \rangle^{1/2}$) 52.1nm と増大する) を報告した⁵⁾。また、POA の類似化合物であるポリ ($n=9$) オキシエチレンアルキルエーテル ($M_w 596$, アルキル基は炭素数 $12\sim 14$ の混合物) も同様にして NaCl 水溶液中での光散乱を測定したところ、分子量が 596 から 26300 ($\langle S \rangle^{1/2}$ 34.3nm) ととても大きくなるのがわかっていて、そこで、POES と POA を混合して表面張力を測定してみた。全体の濃度を 100ppm とし、POES/POA をそれぞれ $16.7\text{ppm}/83.3\text{ppm}$, $33.3\text{ppm}/66.7\text{ppm}$, $50\text{ppm}/50\text{ppm}$, $66.7\text{ppm}/33.3\text{ppm}$, $100\text{ppm}/0\text{ppm}$ の濃度になるようにして混合した。結果を Fig. 17 に示す。横軸は POES の濃度でプロットした。その結果、POES のみの溶液 (○) よりも POES と POA を混合した溶液 (*) の方が表面張力を下げることがわかった。この理由として、アルキル基どうしが相互作用して見かけ上、新たな親水基-疎水基のバランスを生んだため表面張力が下がったのであろうと考えられた。また、Fig. 13 でコンクリート D が多くのエントレインドエアを導入した理由も、POA と POES の使用量がコンクリート C よりも多いので表面張力がさらに下がり、気泡が安定化したためであらうと考えられた。相互作用の確認のために、Fig. 18 に、POES の 50ppm 水溶液と POES, POA をそれぞれ 50ppm 溶解させた水溶液の動的表面張力 vs. 気泡発生数を示す。それによると、POA の 50ppm 懸濁液の表面張力は水と同じ 72.5mN/m であったにもかかわらず (Fig. 15), POA に POES を加えた溶液 (*) の方が POES だけの溶液 (○) よりも表面張力を低く維持できていることがわかる。

(4) 気泡分布

次に、コンクリート A とコンクリート C のフレッシュコンクリートで、気泡分布の経時変化を調べた。まず、新たに作製したコンクリートの添加剤組成とスランプ、空気量、及び硬化後のコンクリー

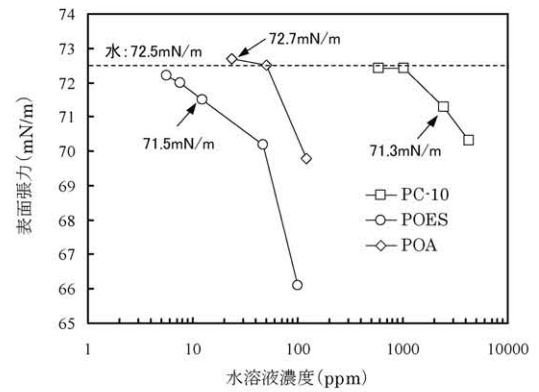


Fig. 15 各種添加剤の表面張力

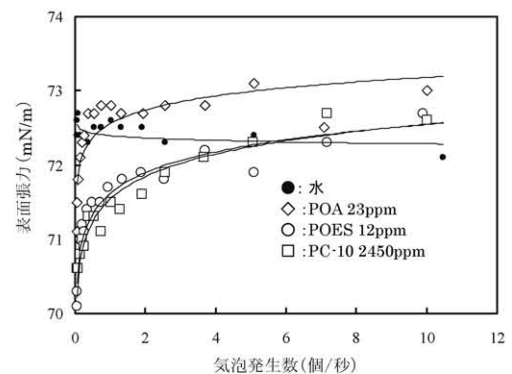


Fig. 16 表面張力 vs. 気泡発生数

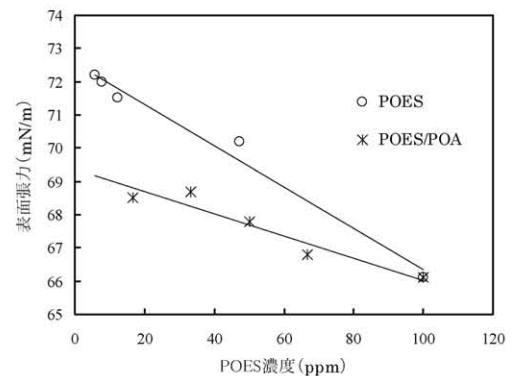


Fig. 17 POA の効果

POES/POA は $16.7/83.3$, $33.3/66.7$, $50/50$, $66.7/33.3$, $100/0$ (単位は ppm) の割合で混合し、POES の濃度でプロットした。

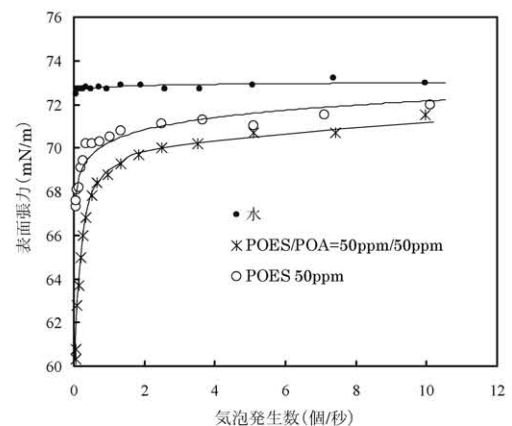


Fig. 18 表面張力 vs. 気泡発生数

Table 11. フレッシュコンクリートと硬化コンクリートの性状

No.	コンクリートの種別	添加剤			フレッシュコンクリート			硬化コンクリート		
		PC-10 ^{a)} (%)	POA ^{b)} (%)	POES ^{b)} (%)	スランブ (cm)	スランブ フロー (mm)	空気量 (%)	気泡間隔係数 (μm)	比表面積 (mm^2/mm^3)	空気量 (%)
1	コンクリート A	0.15	0	0	16.5	275	5.1	345	16.9	3.3
2	コンクリート C	0.15	0.5	0.25	18.0	295	4.4	393	14.7	3.4

^{a)} セメント質量に対する質量%, ^{b)} PC-10質量に対する質量%, コンクリート調合: Table 3, MIX 2; 骨材の品質: Table 4, No. (3).

Table 12. 硬化コンクリート(Table 11)の気泡径と気泡間隔係数との関係

気泡径(μm)	10~100	100~150	150~300	300~500	500~1000	1000~2000	2000~3000
コンクリート A	337	578	752	1536	2929	7034	18277
コンクリート C	408	617	803	1406	2550	6900	16489

トの気泡パラメーターを Table 11 に示す。Table 11 から硬化前後の空気量を比べると, Table 7 と同様にコンクリート A の方が空気量の低下が大きかった。気泡間隔係数と気泡径との関係 (Table 12) も Table 8 と同様で, A と C で大きな違いは無かった。気泡分布も, コンクリート C では 500~3000 μm の大きな気泡がやや増えており (Fig. 19), これも Fig. 13 と同じ傾向で, コンクリート C では小さい気泡から大きい気泡へと順次気泡が成長しているように見える。

Fig. 20, Fig. 21 では, それぞれコンクリート A, コンクリート C の練り上がり直後から 90 分後までのフレッシュコンクリートの空気量 (積算値) と気泡径との関係を示した。気泡の量を 500 μm 以下の微細な気泡と比較すると, 混練直後 (○印) のそれはコンクリート A が 5.2%, コンクリート C が 3.5% でコンクリート A の方が多いが, 90 分後 (◇) ではコンクリート A が 1.6%, コンクリート C が 2.2% まで下がり, コンクリート A の方が空気量の低下が大きかった。なお AVA では直径が 3000 μm 以上の気泡は測定できず⁶⁾, 今回の試験では 100 μm 以下の気泡も測定されなかった。

Fig. 22~25 では, コンクリート A, コンクリート C の練り上がり直後から 90 分後までの空気量の経時変化を, 気泡径 100~150 μm , 150~300 μm , 300~500 μm , 500~2000 μm に分けて比較した。150 μm 以上の気泡分布は, コンクリート A, コンクリート C と同様で時間とともに低下した (Fig. 23~25)。一方, 100~150 μm (Fig. 22) の空気量は, コンクリート A ではやはり時間とともに減少するのに対して, コンクリート C は増加した。すなわち, コンクリート C では 100 μm 以下の気泡が, それよりも大きい 100~150 μm の気泡の中へ時間とともに吸収されているものと考えられる。

Fig. 26 は, 気泡径 100~150 μm の気泡間隔係数の経時変化を示す。右端には, 硬化後の気泡間隔係数 (Table 12: コンクリート A, 578 μm ; コンクリート C, 617 μm) を加えた。そして, Fig. 27 は,

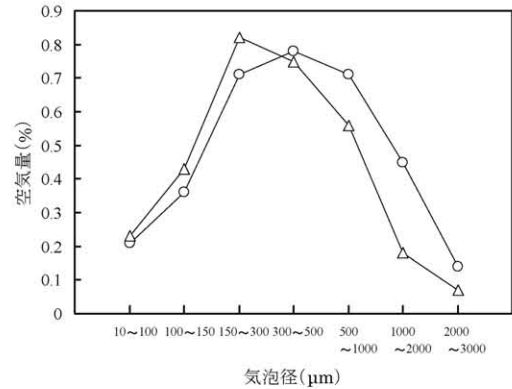


Fig. 19. 硬化コンクリート (Table 11) の気泡分布
△: コンクリート A, ○: コンクリート C; コンクリート調合: Table 3, MIX 2; 骨材の品質: Table 4, No. (3).

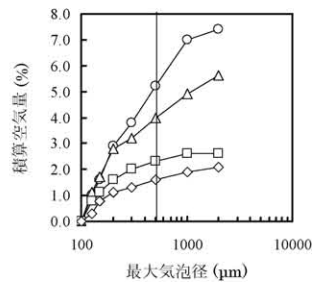


Fig. 20. フレッシュコンクリート A (Table 11) の空気量の経時変化
○: 0 min. (練り上がり直後),
△: 30min., □: 60min., ◇: 90min.

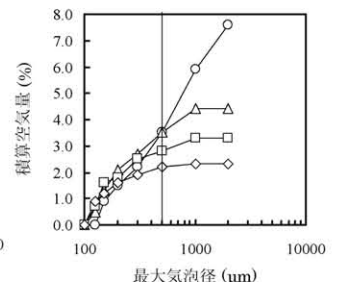


Fig. 21. フレッシュコンクリート C (Table 11) の空気量の経時変化
○: 0 min. (練り上がり直後),
△: 30min., □: 60min., ◇: 90min.

100~2000 μm のすべての気泡から求めた気泡間隔係数の経時変化である。右端には硬化コンクリートの気泡間隔係数 (Table 11: コンクリート A, 345 μm ; コンクリート C, 393 μm) を加えた。Fig.

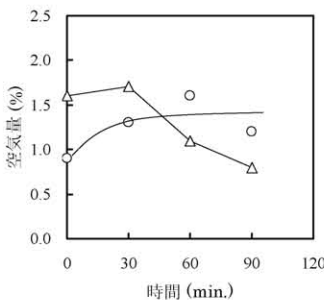


Fig. 22. フレッシュコンクリート (Table 11) 中の気泡径 100-150 μm の空気量の経時変化
△: コンクリート A; ○: コンクリート C.

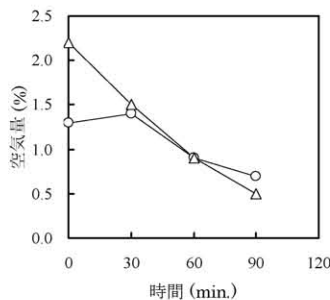


Fig. 23. フレッシュコンクリート (Table 11) 中の気泡径 150-300 μm の空気量の経時変化
△: コンクリート A; ○: コンクリート C.

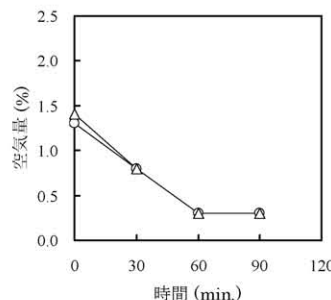


Fig. 24. フレッシュコンクリート (Table 11) 中の気泡径 300-500 μm の空気量の経時変化
△: コンクリート A; ○: コンクリート C.

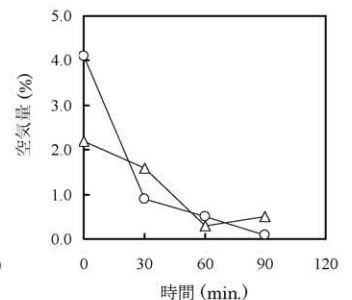


Fig. 25. フレッシュコンクリート (Table 11) 中の気泡径 500-2000 μm の空気量の経時変化
△: コンクリート A; ○: コンクリート C.

26, Fig. 27とも気泡間隔係数は、コンクリートAでは練り上がり直後から増大するが、コンクリートCは練り上がりから1時間後までは減少してその後増大する。これは、おそらく100~150 μ mの空気が時間とともに増加したためであり (Fig. 22), 消泡剤, AE剤を添加することで表面張力が下がり気泡が安定化した結果と考えられる。そこで、消泡剤, AE剤の種類と添加量を研究してセメントろ液の表面張力をさらに下げることができれば、微細な気泡をさらに安定させて気泡間隔係数を低く抑えることができる可能性がある。

(5) 圧縮強度と凝結時間

Table 13では、コンクリートAとコンクリートCの圧縮強度、凝結時間を示す。両コンクリートに明確な違いは無かった。

Table 13. コンクリートAとコンクリートCの性状

No.	コンクリートの種別	添加剤			スランブ (cm)	スランブフロー (mm)	空気量 (%)	圧縮強度 (MPa)			凝結時間 (hour:min.)	
		PC-10 ^{a)}	POA ^{b)}	POES ^{b)}				1日	7日	28日	始発	終結
		(%)	(%)	(%)								
1	コンクリートA	0.11	0	0	19.0	325	5.2	8	30	37	5-18	7-01
2		0.11	0	0	19.0	325	5.3	8	29	38	5-16	7-12
3	コンクリートC	0.11	0.5	0.25	18.5	305	4.6	9	32	41	5-03	6-33
4		0.11	0.5	0.25	18.0	305	4.5	8	32	42	5-16	7-20

^{a)}セメント質量に対する質量%, ^{b)}PC-10質量に対する質量%, コンクリート調査: Table 3, MIX 1; 骨材の品質: Table 4, (2).

5. まとめ

PCのAE性低減について、以下のことが明らかとなった。

(1)セメント分散性能を発現するモノマー組成比の範囲で、側鎖の長さが10モルから25モル, 30モル, 35モルと長くなるにしたがって、AE性は低減する。

(2)PC-25でMwを約1.5万と低くすると少ない添加量で所望のスランブを得ることができるが、粗い気泡が多く気泡間隔係数は大きくなる。また、気泡間隔係数を250~300 μ m以下にするにはMwは約3万かそれ以上にしなければならない。したがって、最適の減水性能と耐凍害性を同時に両立させるMwは無かった。

(3)PC-10を添加したコンクリートAは500サイクルで90%以上の凍結融解抵抗性を示した。PC-10に消泡剤, AE剤を加えて同じ空気量に戻したコンクリートCは1200サイクルまで90%を維持した。

(4)コンクリートCは、コンクリートAよりも硬化後も練り上がり直後の空気量をほぼ維持できていた。その結果、コンクリートCは高い凍結融解抵抗性を示したのであろうと考えられた。

(5)コンクリートCの気泡が安定な理由は、セメントろ液の表面張力が低いためであらうと考えられた。

(6)コンクリートAとコンクリートCで圧縮強度と凝結時間は同等であった。

謝辞

コンクリートの諸物性を測定するにあたり、株式会社日本触媒、機能性化学品研究所第1研究グループの橋本真樹氏、岩井正吾氏からご協力とご助言をいただきました。各種PCの合成では株式会社日本触媒、機能性化学品研究所第1研究グループの湯浅務氏、大谷真理氏にご協力をいただきました。ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

1) 大川裕: 高性能AE減水剤の特徴・種類および性能, コンクリート工学, Vol.37, No.6, pp. 15-20, 1999. 6.

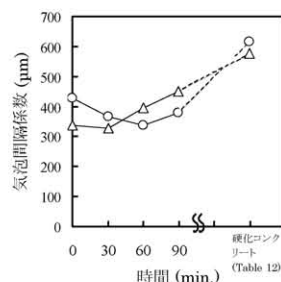


Fig. 26. フレッシュコンクリート (Table 11) 中の気泡径100~150 μ mの気泡間隔係数の経時変化
○: Concrete C; △: Concrete A

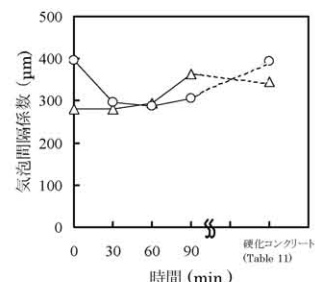


Fig. 27. フレッシュコンクリート (Table 11) の気泡間隔係数の経時変化
○: Concrete C; △: Concrete A.

2) 河井徹: 高性能 AE 減水剤を用いたコンクリートの適用の現状, コンクリート工学, Vol. 37, No. 6, pp. 21-26, 1999.6.
3) 守屋慶隆, 太田晃: 高性能 AE 減水剤の最近の動向, 材料, Vol. 43, No. 491, pp. 919-929, 1994. 8.
4) 枚田健, 名和豊春: ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の空気連行性について, 日本建築学会構造系論文集, Vol.74, No.636, pp.185-191, 2009.2.
5) 枚田健, 名和豊春, 湯浅 務: ポリメタクリル酸・ポリエチレングリコールグラフトコポリマーを主剤とするコンクリート用高性能 AE 減水剤, 高分子論文集, Vol. 65, No. 11, pp. 659-669, 2008.
6) Donald D. Magura: Evaluation of the Air Void Analyzer, Concrete International, Vol. 18, No. 8, pp. 55-59, 1996.
7) 浜幸雄, 太田宏平: フレッシュコンクリートによる気泡組織の測定方法に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol. 26, No. 1, pp. 669-674, 2004.
8) 北原文雄, 玉井康勝, 早野茂夫, 原一郎: 界面活性剤 物性・応用・化学生態学, 講談社サイエンティフィック, pp. 99-100, 1980.
9) 村田二郎, 岩崎訓明, 児玉和巳: コンクリートの科学と技術, 山海堂, pp. 26-29, 1996.
10) T. C. Powers: Void Spacing as a Basis for Producing Air-Entrained Concrete, Journal of the American Concrete Institute, Vol. 50, pp. 741-760, 1954.
11) 鎌田英治: 寒冷地とコンクリート構造物の劣化, セメント・コンクリート 化学とその応用, セメント協会, pp. 4-12, 1994.
12) 藤井弘司, 鎌田英治, 洪悦郎: コンクリートの耐凍害性に及ぼす水セメント比, スランブ, 空気量の影響-既往の文献による凍結融解試験結果の解析-, コンクリート工学年次論文集, Vol. 1, No.1, pp. 33-36, 1979.
13) 権寧瑠, 千歩修, 鎌田英治, 微粉末系の高流動コンクリートの気泡組織と耐凍害性に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol. 16, No.1, pp. 207-212, 1994.
14) 柏野謙二, 鎌田英治, 桂修: 高強度コンクリートの耐凍害性に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol. 12, No.1, pp. 691-696, 1990.
15) 羽原俊祐: コンクリートの構造とその物性「わかりやすいセメント科学」, p. 83, セメント協会, 1993.
16) 服部健一: 洗剤の泡とコンクリートの泡, コンクリート技術者のためのセメント化学雑論, pp. 75-81, セメント協会, 1985.
17) 枚田健, 名和豊春: ポリマー構造から吸着速度を制御したポリカルボン酸系減水剤の効果, 日本建築学会構造系論文集, Vol. 74, No. 639, pp. 765-773, 2009.5.
18) 藤本武彦: 新・界面活性剤入門, pp.12-15, 三洋化成工業株式会社, 1976.

(2009年5月29日原稿受理, 2009年10月21日採用決定)