

# 空気連行剤に関する知見

酸水素油脂工業KK取締役 岩井正昌

## 1. はし が き

セメントに用いる空気連行剤は一般に A E 剤 (Air Entraining Agents) と云っているが、本邦における使用も茲数年來可成りの数量に上つて来ているようである。最近の目立つた建築例えば東京駅八重州口鉄道会館とか霞ヶ関の合同庁舎とか大阪の毎日会館等々又各所に建設されているダム工事、飛行場等には大方 A E 剤が使用されたということである。従つて建築土木関係業者の全般に対して其の認識を深めた許りでなく界面活性剤の生産者、研究者側に対しても関心を与えるに至つたと云う段階かと考えられるのである。

## 2. 界面活性剤即 A E 剤

**セメント分散剤の必要性** コンクリート施工はセメントと水と砂とバラストが緊密な混合を達成することが何よりも先づ大事であることは専門外のものでも想像のつく処である。

然るにセメントを水と一緒に混合した場合にセメントの個々の粒子は寄り集つて集塊化する傾向がある。此の現象はセメント粒子が微細であればある程著しい。そこで出来たコンクリートに就て調べて見るとどうなつているかと云うに、28日養生後のコンクリート中のセメントは約50%しかハイドレーションを起していない。更に又90日養生後のものでも使用したセメントの約60%しかハイドレーションに役立たず残りの約40%のセメントは無価値の儘に残されていると云うことである。

こう云つた問題の解決にこそ界面化学が役立つのである。即ち適当な界面活性剤を用うるならばそれがセメント粒子の表面に吸着して帯電相を形成してくれるであろう。そしてそれ等御互のセメント粒子は互に相反撥し、個々の粒子となつて均一に分散する結果になることは自明のことであるからである。

**ワーカビリティ増進剤の必要性**、一般的に云うてよいコンクリートを造るには使用水量が少ないことが望ましい様である。強度の大きい、耐久性のある、水密性の優れた容積変化の小さいコンクリートを造る為には使用水量が少ないことが必須条件である。

斯くして使用水量を少くした場合にはワーカビリティ (Workability) が悪くなると云う難点が生ずる。此のワーカビリティを改善する為にはどうしたらよいか、それには水の表面張力を低下して且つセメント粒子間に浸透せしめセメント粒子を分散させると其の目的を達成するであろう。表面張力の低下剤としては界面活性剤に頼らねばならないのである。

**凍結害の防止** 使用水量を出来るだけ少くすると云うことは寒中コンクリート施工の場合に重要な事柄である。凍結と云うことはコンクリート中の水の存在によるものであるから此の水の少い程有利なことは明かである。

**空気連行の効用** 以上の如く界面活性剤を配合使用することによりセメントがよく分散し、ワーカビリティがよくなるのであるが又同時に震盪、混和する際に結果として極めて微細な空気泡がコンクリート中に均一な形で分布連行されるものである。

此の連行微細気泡は又ワーカビリティの改善にも大いに助かつて力がある。

此のコンクリート中に出来た微細気泡の均一分布は出来上つたコンクリートの性質に有効な面白い結果を与えることが問題視されるに至つたのである。

第一に微細な気泡は水の浸入を防止するに役立つであろう。又コンクリートの保温性を増すに役立つことも当然である。又之は化学作用に対する抵抗性を増加し、此の空気は各工事の凍結防止にも関連する。又アルカリ骨材反応の影響を緩和することにもなる。

之等の性質はコンクリートに2~6%の空気量を連行せしめたときに実質的な効果の現れることが幾多の経験から生れて来ている。

そこでこれを逆に云つて次の様なことが云えるのである。それは故意にコンクリート中に2~6%の空気を連行せしめると

- (イ) コンクリートのワーカビリティを増し
- (ロ) セメントに対する使用水量を減少せしめ
- (ハ) 凍結融解の反覆作用による抗抵力を増大せしめ
- (ニ) 分離又はブリーディングを減少せしめる等々の効果が出現すると表現される。

かくて空気を連行せしめる為に使用する薬剤を A E 剤

\* 容都市伏見区葦島尖倉町

(Air Entraining Agent) と云い前以つてセメント中に A E 剤を配合してあるものを A E セメントと云うのである。

**A E 剤の歴史** 抑々 A E コンクリートは 1930 年頃米国で偶然発見せられたものであると云われる。それはセメントクリンカーの粉碎能率を高める為めに用いられた粉碎助剤のステアリン酸カルシウム、アルミナ、油脂、松樹脂類、セメント粉碎機のベアリングから漏れた動物性や植物性の潤滑油脂などがセメントに混ざり、そのセメントを用いたコンクリートがある面から見て好しい性質を有することを知つたことに始まると云うことである。

続いて之等の物質を人為的にセメントに混入して実験が行われ、實際工事に使用せられるようになった。

即ちこれは水に不溶性のステアリン酸石灰、又はアルミナ、油脂、松樹脂類、牛脂、魚油等の微粉末をセメントに混入すると、之等はセメントから溶出するアルカリと反応して石鹼を作る。之を含む液は表面張力が小さくなり、震盪すると気泡が出来、之がコンクリート中に残る。

然し乍ら之等の効果を更に改善するには予めアルカリと反応せしめた中性樹脂酸塩を使用するようになり更に炭化水素の sulfon 酸塩、トリエタノールアミン塩、又一般に溶液の表面張力を減少させる所謂表面活性剤として近時登場して来た高級アルコール硫酸塩とかアルキル・アシル・sulfon 酸塩とか更に非イオン活性剤とかが考慮せられるに至つたものである。

### 3. 市販の A E 剤に就て

今日本邦に於て一般に紹介知悉されているものとしてはビンゾール N. V. X. (Hercules Powder Co)、ダレツクス AEA (Dewey & Almy Chem. Co)、プロテツクス AEA (Autolene Lubricant Co)、ボゾリス (Master Builder Co, 日本曹達) 等が数えられる。之等のものは皆米国において多くの実績を以つた商品として本邦に紹介され輸入され又は本邦で特別の連りで製産されたものである。

ビンゾール N. V. X. は樹脂酸を中和した粉末で水に容易に溶解し得るようにした粉末である。

ダレツクス AEA はその説明書によると (イ) 1932 年に Dewey & Almy Chem. Co が発案した空気運行動剤で中性の化合物であること、他の A E 剤の如く極度に敏感

でないから誤つて多量に使用するようなことがあつても進行空気量を著しく増加せしめてコンクリートの強度を低下せしめるような危険がないことを強調している。

(ロ) 米国での代表的な A E 剤はビンゾールレジンとダレツクスであり、ダレツクスはビンゾールに比して高価であるに拘らず販売量は多く全米の 60% に達している。

(ハ) 成分は sulfon 化炭化水素、トリエタノール塩としているのみで詳細を秘している。(ニ) 使用量はセメント 1 立方メートル当り 215~300kg のコンクリートに対し、ダレツクスを 100~1500cc で空気連行量は 3~5% となる。(ホ) 値段は大體立当り 120~140 円位 (31年/6月) のようである。

プロテツクス AEA はその説明書に基くと本品は (イ) 米国諸機関で正式に認可されると共に官民を問はず大規模な工事には広く指定使用せられ現在では米国全土 (全使用量の 72.5%、1951~1953 年間に) に行き 汎つていている。(ロ) 又、プロテツクス AEA は苛性ソーダ液、ビンゾールレジン溶液及び拡散剤 (特許品) 以上 3 種の原料を特殊鹼化装置 (特許) により中和した A E 剤である。又同社の別の説明書から引用するとプロテツクス AEA の成分は樹脂酸ソーダ塩及び脂肪酸ソーダ塩で真空鹼化方式で製造し酸化に対して安全処理を施している。(ハ) 値段は 扱店海外商事印刷物 (31年/6月) によると 208 立、ドラム入 (濃度 2 倍品) 35,000 円、18 立入 (濃度 2 倍品) 4,000 円となつていている。

ボゾリス 米国でボゾリスがセメント分散剤として登場したのは 1933 年である。日本曹達の説明書によると

(イ) 成分はリグニンスulfon 酸石灰で塩化カルシウムを配合したものである。塩化カルシウムはセメント急結剤である。(ロ) ボゾリスは普通 3% 程度の空気を連行するが、4~5% と大きな空気量を期待する場合には使用量を増大しても無理である。謂はばボゾリスはセメント分散作用が主体で空気連行作用は副次的であるとしている。豊國セメント K K の試験結果も同様なることを認めている。即ちボゾリスとビンゾールレジンの間には空気連行能力に於ては非常な差違がある。大體に於てボゾリスの 0.5% 使用はビンゾールレジンの 0.005%~0.01% の使用に匹敵する。

今日一応 A E 剤として挙げられているものを示すと次表の通りである。

各 種 A E 剤

商 品 名	成 分	形 状	製 造 会 社
ビンゾールレジン	松脂の蒸溜又は抽出によつて得られた樹脂酸	粉 末	Hercules Powdr Co

生産と技術

ビンゾール N. V. X	中和ビンゾール粉末	粉	末	同	上
ダレックス A. E. A	スルホン化炭化水素、トリエタノールアミン塩	液	体	Dewey & Almy Chem. Co.	
プロテックス AEA	樹脂酸ソーダ塩及び脂肪酸ソーダ塩	液	体	Autolone Lubricant Co.	
ボゾリス	リグニンスルホン酸石灰、塩化カルシウムの混合物	粉	末	Master Buildr Co. (日本曹達)	
D-60	アルキルベンゼン、スルホン酸ソーダ	粉	末	Oronite Chem. Co.	
Teepol	同	液	体	Shell Chem. Co.	上
N-Tair	可溶性樹脂酸ソーダ				
Airalon	水素飽和芳香族、カルボキシル酸と脂肪酸カルボキシル酸の混合物				
スプーマ	松脂アルカリ塩	液	体	日本松脂	KK
ニューレックス	アルキルベンゼン、スルホン酸ソーダ	半固体及び粉	及び末	日本油脂	KK
ソープレックス	同	同	上	日新化学	KK
ライオン油脂 AEA	同	半	固体	ライオン油脂	KK
サンソアルベス	同	半	固体及粉末	酸水素油脂工業	KK
三井化学 AEA	同	半	固体	三井化学	KK
ネオベレックス	同	同	上	花王石鹼	KK
エアポール	アルキルアリル基を疎水性とする非イオン活性剤	—	—	三洋油脂	

4. 空気連行劑の比較研究

空気連行劑の比較試験研究としては大阪窯業セメント(株)研究所の長野蘭蔵氏が各種空気連行劑に就て(昭和26年、セメント技術年報)市販輸出品及び国産供試品に就て行っている。

その概要を拾つて見ると(イ)各種A E劑をセメントに対して添加して行くと凝結時間は遅れるがA E劑によつては0.03%迄は遅れても之以上になると多少早くなるものもある。

(ロ) A E劑の使用量に対する空気連行量の割合はビ

ンゾール系は最も鋭敏であるが、D-60等石油系のソープレスソープこれに並び、プロテックス、ダレックスの順で緩慢になる。(ハ)更にコンクリートの連行空気量を一定にした場合のA E劑の添加量、強度、価格の比較を次の通り行っている。(ニ)国産品と外国品との優劣についてはソープレスソープについては殆ど変りはない。ソープレスソープは空気連行能力はビンゾールレジ

ン、ビンゾール NVX に次いで鋭敏であるが値段が高い。但しダレックス、プロテックスに比しては安い様であるとしている。

コンクリート連行空気量を一定とした場合の内外各種A E劑の添加量、強度及び価格の比較

配合(重量)セメント：砂：砂利 W/C45.50%粒度率、紀ノ川砂利 7.84 淀川砂...3.01 気温 9~11°C

番号	A E 劑名	a 添加量及び強度							b 価格		
		W/C 45%				W/C 50%			(キロ リ 当 り 価)	セメント1t当り	
		空気量	添加量	スランプ	強度比率	空気量	添加量	スランプ		A E劑量	価格
1	Vinsol Rosin	4.2%	0.003%	3.2 cm	90.4%	4.4%	0.0075%	12.3 cm	70-NaOH 300-	75gr に対し 15%	5.40 3.40 0.80

2	Vinsol N.V.X	4.1	0.005	3.8	94.5	4.3	0.0085	11.8	100	85	8.50
3	Darex	4.1	0.027	3.0	97.0	4.1	0.05	14.0	170	500	85.00
4	Protex	4.3	0.020	4.5	87.3	4.5	0.030	13.1	195	300	58.50
5	Pozzolith	—	—	—	—	4.1	0.800	—	180	800	1440.00
6	D-60	4.4	0.004	5.0	91.5	4.4	0.008	14.6	200	80	16.00
7	ニューレックス	4.3	0.002	4.0	94.1	4.5	0.0085	14.9	150	80	24.00
8	ソープレックス	4.4	0.003	3.5	96.0	4.5	0.0085	13.0	無水 200 無水	85	17.00

(註) b. 価格は W/C50 について示している。強度比率は原品強度を 100として示している。

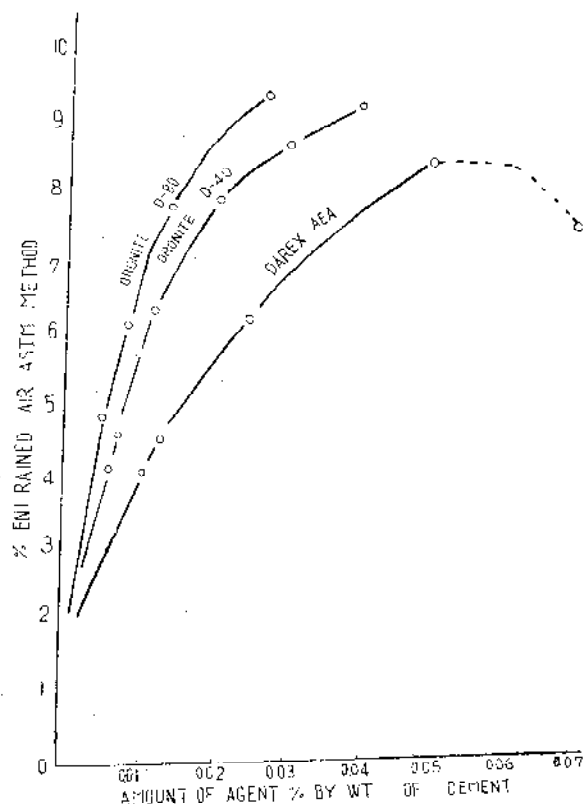
Vinsol Resin は使用に際し苛性曹達で中和して用いた。

Protex はダブル品

ニューレックス (国産ソープレスソープ) は無水として 2 倍量を添加

オロナイト、社が D-40、D-60 (ソープレスソープ) (有効成分アルキルベンゼン、スルホン酸ソーダ塩 40% のものを D-40、60% のものを D-60 としている) に就てダレックス AEA と比較したものは次図に示す通りである。

第 1 図



RAYMOND E. DAVIS  
CONCRETE CHEMIST  
1941

### 5. 界面活性剤としての概要

AE 剤は上述の如く悉く界面活性剤であつて特に廉価

なもので且つ効果を求めた製品が実用化されている。

そこで今日の界面活性剤の立場から AE 剤に関係のあるものについてその概略を述べておきたい。

界面活性剤と云うのは溶媒に溶けて稀薄溶液でその界面エネルギーに著しい変化を与えるもの、即ち普通の場合水に溶けて界面エネルギーを低下するものの総称で、此の低下は溶質の吸着に基因するものである。

こう云つた有機化合物は石鹼を始めとして多数のものが知られている。

Langmuir 氏等の研究 (1916年前後) 以来、脂肪酸、石鹼の界面吸着において分子定位とその状態が明らかになり、それが大等の分子構成上の特質として即ち非極性、疎水性 (親油性) の長鎖状炭化水素団 (R) と、極性、親水性 (疎油性) のラジカル (基) (X) との組合せ即ち R-X の形をとることが界面活性剤となるための基本条件となつて来ている。

極性基としては最も普通には  $-COONa$  (カルボン酸塩)  $OSO_3Na$  (硫酸化塩)、 $SO_3Na$  (スルホン化塩) 等である。

斯かる分子構成をもつた化合物の界面化学的な特性は疎水性原子団 (R) と親水性原子団 (X) との力の釣合が問題になるので之を Hydrophile-Lipophile Balance H.L.B. と呼んでいる。

R-X なる界面活性剤は極めて多数の組合せが合成せられるが、R の構造は種々雑多で、R の長さ、側鎖の有無とその形、環状核を含むもの、又 X が R の末端にあるもの、中間にあるもの、或は又 R、X の数が 2 ヶ以上あるもの等々に及んでいる。

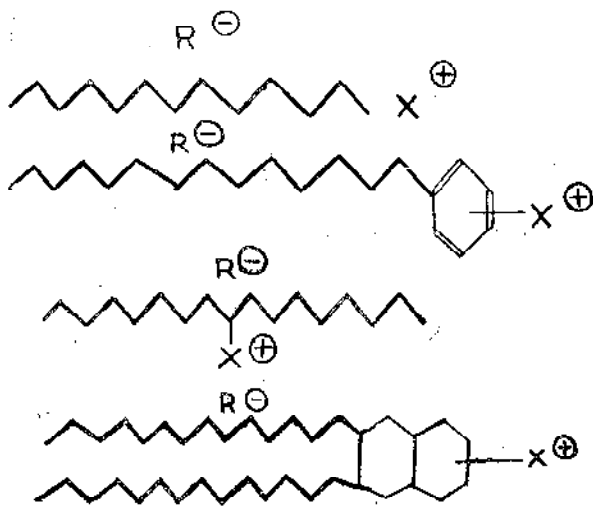
これ等の差異が界面化学的性質に差異を与え応用面に影響を与えるのである。

今日は之等を分類してアニオン活性、カチオン活性及

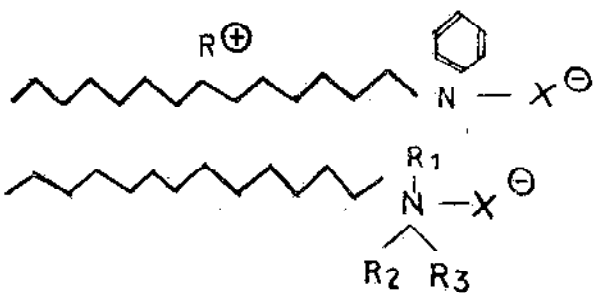
生産と技術

び非イオンの三種に分けられていることは衆知の通りである。之を図示すると

アニオン活性剤



カチオン活性剤



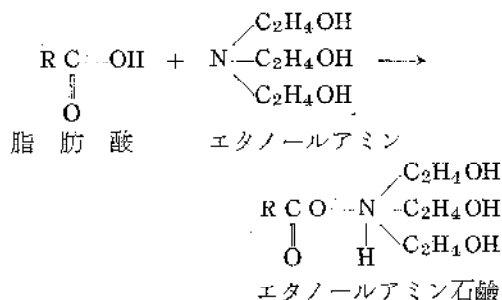
非イオン活性剤



空気進行剤として登場している梘脂酸ソーダ塩は所謂カルボン酸ソーダ塩の親水基 (X) を持ち疎水性原子団 (R) の方はデテルペンからなっている、アビエチン酸  $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COONa}$  を主成分となすものである。

脂肪酸石鹼より或は時には廉価に且つ豊富に得られる界面活性剤であることは広く知られている。

脂肪酸に有機塩基を作用せしめると有機塩基石鹼が得られる。一種の脂肪酸石鹼であるが、アルカリ石鹼に比較して有機性溶剤に溶解し易いことが特徴である。



有機塩基として脂肪族高級アルキルアミンの低級酸又は無機酸塩になるとアルキル基がカチオンとなりカチオン活性剤となる。



分散 乳化 洗滌

分散 乳化 洗浄

分散 浸潤

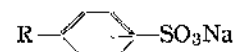
分散 浸潤

リグニン廃液より得られるリグニン sulfon 酸塩を主成分とするものも所謂浸透剤として以前から知られているもの一つである。

スルホン化炭化水素 (R.  $\text{SO}_3\text{Na}$ ) は硫酸エステル塩よりも酸、硬水に対してより安定な浸透剤である。

然してアルカル土類金属の塩の溶解度が高いから耐硬水性が大でカルシウム石鹼に対する保護コロイド作用も大きいものである。

アルキル、ベンゼン、スルホン酸ソーダ



これは今日石油系ソープレスソープとして一般に知られ、米国においては既に石鹼を凌駕した数量に達している。

即ち石油化学の産物でプロピレンテトラマーをベンゼンに結合せしめたものをベースとしている。

浸透性と云ふことは、活性剤分子が界面に配位した際にその疎水基が分子面積を大きく占めて安定強固に吸着されるもの程その力が強いもので、その為には疎水基に側鎖があるか又はベンゼン、ナフタレン核等をもつもの等がよいわけである。

このソープレスソープはスルホン化されたものであるから耐酸性の強い浸透、分散、乳化剤で硬水に対する安定度も高いものである。

高級アルコールの硫酸化ソーダ塩も普通一般に得られるソープレスソープであるがこれが A E 剤に使用されている様子を聞かない。

非イオン活性剤の親水基は多価アルコールの OH 基ポリオキシエチレン鎖のエーテル酸素 (-O-) 及びエチ

ルヒドロキシル ( $-C_2H_4-OH$ ) 等よりなつているのでイオン化することなく溶液中の pH に影響されない。

このものの特徴とする点は広範囲の親油基をもつ外に親水基であるエーテルオキシゼン基のモル数を自由に調節し得るため前述の HLB の関係を自由に加減して合目的の製品を造り得ることにあるのである。

## 6. AE 劑所見

筆者が関係筋から入手した推定によると近年の AE 劑の輸入量は 6~700t に達しているものの如くその主なるものはプロテックス、ダレックス、ピンゾール系等である。化学工業時報 (31/5/15号) によるとポゾリス国産の生産は月 150t に達したと述べているから本邦に於ける空気速行劑の使用も可成りの段階に入つたと見られるのである。

洋華会 (旧セメント協会) 筋の言明では AE セメントは以前に日本セメントでダム工事で試作したことがある位のもので今日はセメントメーカー側では生産されていない状態である。

一流建築、土木関係業者、数社に対する知見としては茲 2、3 年以來何れも使用の経験を有し主として輸入品に依存している。セメント製品例えばコンクリートブロック、コンクリートポール等のメーカーは近年急激に増加しているが此の方面の業者には AE 劑の認識を欠いているものが多い様である。

某一流建築土木業者の購買リストは AE 劑と拡散劑とに分別し、前者としては前述の各種 AE 劑を挙げ、後者の内にはリサポール N、プラスチックリー、ポゾラン、アサライト等を掲げている。

米国コンクリート協会混和材料委員会 (A. C. I. Committee 212, 1954) の報告にはコンクリート混和材料を次の如く分類している。

- |                  |                |
|------------------|----------------|
| (イ) 硬化促進劑        | (ロ) 硬化遅延劑      |
| (ハ) AE 劑         | (ニ) ガス發生劑      |
| (ホ) 結合材料         | (ヘ) 拡散劑 (ポゾラン) |
| (ト) 骨材アルカリ反応防止材料 | (チ) 防水劑        |
| (リ) ワークアビリティ増進材料 |                |
| (ヌ) グラウト用混和材料    | (ル) その他        |

前述の AE 劑についてもその性能に差違があり上記の何れかの幾つかの項目を併用するものであつて夫々の特色をもつていて考えねばならない。

近年フライアッシュ (火力発電所等の煙突からコツトレル收塵によつて得た灰) がコンクリート工事にセメントと共に用いられている。之は単にセメントの増量と云う域を越えて他に特色が見出されているようである。

この場合使用する AE 劑、分散劑の効果を挙げる為に更に非イオン活性劑の併用研究の要があると云われている。

## 7. 結 び

以上空気速行劑について最近筆者が知見したことの概要を述べて参考に供した。

近年本邦の建築土木業者間には可成り認識され漸次その使用が拡大されつつある模様である。一方国産品も相当の生産に達したものの如くなるも輸入品が一般に認識され且つ使用されている。

界面活性劑の見地から見れば松脂系等の古くブランドの通つたものが使用されており、D-40、D-60 等のソープレスソープ等はリストに上つていても一般に認識されていない段階である。

比較試験の結果より見るとソープレスソープが他の AE 劑に比して遜色がある様にも思われぬ。ソープレスソープ中に含まれる芒硝はセメントのセツチングを遅らすと云われるが使用量が僅少であるから、さしたる障病とはならないであろう。

ソープレスソープは値段は必ずしも高価とは云えない。AE 劑と云つても物によつて性能が様々であり夫々の特色を明確にして P-R を徹底する必要があるのではないかと思われるのである。

近年フライアッシュを併用する工事に AE 劑と共に非イオン活性劑の併用考慮せられることは面白い。セメント工事は仕事の性格上安心感がよほど徹底しないと実用にはならない。ピンゾール、プロテックス、ダレックス、ポゾリス等は長年月の P-R の結果今日に及んだものである。

空気速行劑の国産化商品を普及徹底せしむるには寧ろ成分組成を明確にしていない商品を相手にするよりは化学成分を対象に採り上げた基本的な研究が公表され一般に知悉されることが先決ではなからうかとも思われる。そうすればこれに基いて使用者側が夫々の化学成分を市場に求むるようになれば、安価に入手可能となり科学的に安心観を以つて凡ゆる方面に広く利用の道を拓くに至るであろうと思われらるるのである。

## 参 考 文 献

- 1) 松尾新一郎：空気速行劑に就て、(界面活性劑第一工業製業 KK 編)
- 2) 大阪製業セメント KK 研究所：各種 AE 劑に就て (昭和 29 年 6 月)
- 3) 日本曹達 KK：ポゾリスに就て (以下 33 頁へ)