

論文 併用系高流動コンクリートの新しい増粘剤に関する研究

坂田 昇^{*1}・柳井 修司^{*2}・Henri Monty^{*3}・吉崎 政人^{*4}

要旨: 増粘剤ウェランガムを一定の比率で希釈した高性能 AE 減水剤に攪拌混合し、膨潤状態で浮遊させることによって、混和剤の粘性を大きく上げることなく一液化することができた。また、新しく開発したデュータンガムはウェランガムの約半分の添加量で同程度の粘性を付与することを明らかにした。

キーワード: 高流動コンクリート, 増粘剤, 高性能 AE 減水剤, 流動性

1. はじめに

併用系高流動コンクリートは、粉体系高流動コンクリートに比べて単位水量の計量誤差などによるコンクリートの流動性のばらつきが小さく、比較的安定した流動品質で施工できる利点を有している。しかし、その反面、増粘剤を別投入する手間を要する。このようなことから、増粘剤と高性能 AE 減水剤を一液化した混和剤が開発されている¹⁾。この一液化混和剤で用いられている増粘剤は、イオン増粘型水溶性高分子であり、併用系高流動コンクリートに用いられる増粘剤ウェランガムに比べてコンクリートの流動性のばらつきを抑制する効果が低いことが報告されている²⁾。そこで、増粘剤ウェランガムと高性能 AE 減水剤を一液化することを試み、一液化した混和剤の性能を評価した。

また、新しく開発したデュータンガムは、ウェランガムと異なる化学構造であり、今までにない粘度特性を有する増粘剤である。このデュータンガムを、ウェランガムと比較することによって、その性能を明らかにすることを試みた。

2. 増粘剤ウェランガムと高性能 AE 減水剤の一液化

2. 1 概要

増粘剤ウェランガムとポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤を一液化することを試みた。一般に、増粘剤を高性能 AE 減水剤に溶解すると溶液の粘度が高くなりすぎ、計量できない状態となる。しかし、増粘剤ウェランガムは高性能 AE 減水剤とある比率で混合すると、ウェランガムが膨潤状態となり、高性能 AE 減水剤中で浮遊するという性質を持つ。この性質を利用してウェランガムと高性能 AE 減水剤の一液化を図った。試験としては、以下の項目についてそれぞれ実施した。

2. 2 膨潤状態となる混合比率の確認

(1) 使用材料

増粘剤にはウェランガムを、高性能 AE 減水剤にポリカルボン酸系のものをそれぞれ用いた。

(2) 試験方法

液状の高性能 AE 減水剤にイオン交換水を添加することによって任意の濃度に希釈した。その希釈された高性能 AE 減水剤に対して 0.5 重量%に相当するウェランガム粉体を投入し、ウェランガムが希釈液中で均一に分散するようにプロペラ攪拌機にて 15 分間攪拌した。次に、その分散液の粘度を BM 型粘度計にて測定した。

*1 鹿島技術研究所 土木技術研究部 材料・LCE グループ長 工博 (正会員)

*2 鹿島技術研究所 土木技術研究部 構造・海洋グループ 研究員 工修 (正会員)

*3 CPKelco Industrial Products Business Director

*4 三晶 (株) 工業資材部 課長

なお、60rpmでの粘度とし、粘度測定試料はすべて25±1℃に調整した。ここで、ウェランガムの添加率0.5重量%は、希釈しない高性能AE減水剤をコンクリート1m³当たり10リットル添加すると想定すると、ウェランガムの添加量がコンクリート1m³当たり50gに相当する。

試験要因としては、高性能AE減水剤の濃度とし、0、10、50、70、85、90、95、99および100%の9水準とした。ここで、0%はイオン交換水のみを意味し、100%は高性能AE減水剤のみを意味する。

(3) 試験結果および考察

高性能AE減水剤の濃度（以後、SP剤濃度と記す）と水溶液の粘度の関係を図-1に示す。図に示すように、イオン交換水（SP剤濃度0%）では粘度が1100mPa・sと大きく、また、SP剤濃度が10%では1210mPa・sとさらに粘度が大きくなった。ウェランガムを含む水溶性高分子類は一般に、溶媒系に電解質を含まないイオン交換水のような液体を用いた場合、高分子の分子的広がりが良好となり、本来の粘度を発現する。これに高性能AE減水剤のような電解質の濃度が増すと分子間に弱い絡みが生じて、粘度が電解質を含まない場合に比べて高くなることがある。

さらにSP剤濃度が50~99%では、SP剤濃度が大きくなるに従い粘度は小さくなるものの、水溶液を静置しても沈殿物は認められなかった。これに対し、SP剤濃度が100%では、水溶液の粘度が50mPa・sとさらに小さくなり、底に沈殿物が認められた。

これらのことは、さらに電解質の濃度が上昇すると徐々に粘度が低下し、最終的にはその溶媒系では均一に分散できなくなり、不溶化するわち分離または沈降することを示している。この粘度上昇する濃度と分離・沈降する濃度の中間的な濃度では、ウェランガム分子は完全に分散しているのでもなく、完全に不溶化しているのでもない膨潤状態、すなわち個々の分子が均一に分散し、粉体の状態に比べてその密度は限

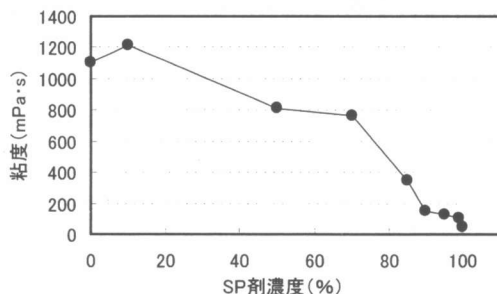


図-1 SP剤濃度と粘度の関係

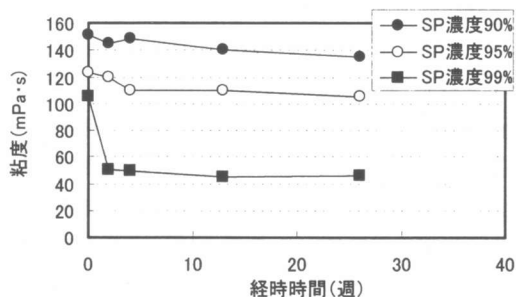


図-2 粘度の経時変化

りなく溶媒の密度に近くなっており、ある有限の期間内では安定状態となると考えられる。今回の試験では、SP剤濃度90~99%で、粘度が150mPa・s程度であり、この範囲で、より低粘度でウェランガム分子のほとんどが膨潤状態になるものと考えられる。ここで、粘度150mPa・sは一液化した溶液を十分に計量できる粘度である。

2.3 長期耐久性の確認

(1) 使用材料および試験方法

使用材料は2.2と同様である。試験方法は、2.2と同様とし、SP剤濃度90、95および99%の3水準について、増粘剤ウェランガムと高性能AE減水剤の混合溶液を作り、作製後直ぐ、2週間、1ヵ月(4週)、3ヵ月(13週)および6ヵ月(26週)後に、それぞれ溶液の粘度を測定するとともに目視により分離の有無を観察することによって、混合溶液の耐久性を評価した。

(2) 試験結果および考察

混合溶液作製後の経過時間と溶液の粘度の関係を図-2に示す。

図に示すとおり、SP濃度が99%のものは、2週間後に粘度が低下し、沈降物が確認された。これに対し、SP濃度が90%および95%のものは、溶液作製後から6ヵ月後まで、粘度は130~150 mPa·s とほぼ一定であり、また、沈殿物も認められなかった。このことから、SP濃度が90%~95%の場合、溶液混合後、少なくとも6ヵ月は膨潤状態にあり、安定しているものと考えられる。

2. 4 高流動コンクリートの流動性の確認

(1) 使用材料およびコンクリート配合

使用材料およびコンクリートの基本配合を表-1および表-2にそれぞれ示す。表-2に示すように各ケースとも混和剤以外の配合は同じとして、増粘剤なし、イオン系増粘型混和剤添加、ウエランガムを一液化した混和剤添加およびウエランガムと高性能 AE 減水剤を別添の4ケースの高流動コンクリートについて試験を行った。

(2) 試験方法

流動性等の安定性を判断する方法として、細骨材の表面水率の設定誤差を想定し、基本配合に対して、単位水量を-7、±0および+7 kg/m³の3水準に変化させたコンクリートについてそれぞれ試験を行った。これは細骨材の表面水率で±1%に相当するものである。高性能 AE 減水剤の添加量は、スランプフローが650mm程度となるように定めた。コンクリートの練混ぜは、強制水平二軸式ミキサ(容量100リットル、60rpm)を用いて行った。練混ぜ方法としては、

まずモルタルを90秒練り混ぜ、続いて粗骨材を投入後90秒練り混ぜ、コンクリートをミキサ

内で5分静置後、30秒間練り混ぜて練上がりとした。1回の練混ぜ量は50リットルとした。練上がり直後に、スランプフロー試験、V₇₅漏斗試験、空気量試験およびボックス充てん性試験(ランク³⁾)を行った。

(3) 試験結果および考察

スランプフロー試験結果を図-3に示す。単位水量の±7 kg/m³の変化に対し、スランプフローの変化は、増粘剤なしで150mmであったのに対し、イオン系増粘型混和剤で85mm、ウエランガム一液化で20mm、ウエランガム別添で27mmであった。このことから、ウエランガムを一液化した混和剤を用いた場合でも十分な流動性の安定を図れるものと考えられる。

V₇₅ 漏斗試験の結果を図-4に示す。V₇₅ 漏斗流下時間は、すべてのケースで水量が増えるほど短くなる傾向を示したが、ウエランガムを添加したものは、一液化、別添にかかわらずその変化はイオン系増粘型混和剤に比べて小さい結果となった。空気量は、単位水量の-7~+7 kg/m³の変化に対し、増粘剤なしで7.5~2.4%、イオン系増粘型混和剤で6.3~4.5%、ウエランガム一液化で5.3~4.0%、ウエランガ

表-1 使用材料

使用材料	記号	摘要	
セメント	C	普通ポルトランドセメント	密度3.16g/cm ³ , 比表面積3,320cm ² /g
混和材	LP	石灰石微粉末	密度2.73g/cm ³ , 比表面積3,500cm ² /g
細骨材	S	新潟産山砂	密度2.62g/cm ³ , 吸水率1.55%, 粗粒率2.68
粗骨材	G	八王子産硬質砂岩碎石	密度2.65g/cm ³ , 吸水率0.67%, 粗粒率6.70, 最大寸法20mm
混和剤	SP	高性能AE減水剤	ポリカルボン酸系 イオン増粘型水溶性高分子 + ポリエーテル系
	VIS	増粘剤	ウエランガム

表-2 コンクリートの基本配合

ケース	W/C (%)	Gvol (l/m ³)	Vs/Vm (%)	Vw/Vp (%)	Air (%)	単位量(kg/m ³)					SP (P×%)	VIS (W×%)
						W	C	LP	S	G		
増粘剤なし	55.0	320	42.0	85.3	4.5	170	310	275	696	848	1.1	-
イオン系増粘型											2.2	-
ウエラン一液											1.9	(0.050)*
ウエラン別添											1.7	0.050

Gvol: 単位粗骨材容積, Vw/Vp: 細骨材容積比, Vw/Vp: 水粉体容積比, P: 粉体重量(C+LP)

*: ()内の数字はSP剤に添加されている%を示す

ム別添で5.7~4.4%であった。

ボックス充てん性試験の結果を図-5に示す。ボックス充てん高さは、粉体系では単位水量が±7kg/m³に変化することで、十分な充てん性を示すとされる高さ(300mm³)以下となったのに対し、イオン系増粘型混和剤、ウェランガム一液化およびウェランガム別添のものは、単位水量が増減しても十分な充てん性が得られた。特に、ウェランガム一液化については、ウェランガム別添のものと同様に、単位水量±7kgの範囲で、充てん性はほとんど変化しなかった。

以上の結果から、ウェランガムをポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤に一液化して高流動コンクリートに用いても、十分その機能を発揮するものと考えられる。

3. 新しい増粘剤の性能

3.1 デュータンガム

デュータンガムは、ウェランガムと同様にコーンシロップを原料とし、アルカリゲネス族の微生物を植え付け、好気発酵させて製造する。ウェランガムとの製造面での本質的な相違点は、使用する微生物の菌種が異なるということだけである。すなわち、ウェランガムの場合、菌体番号 ATCC31555 の菌種を使用するのに対し、デュータンガムの場合には菌体番号 ATCC53159 の菌種を使用する。図-6に、デュータンガムおよびウェランガムの化学構造式を示す。両者とも、

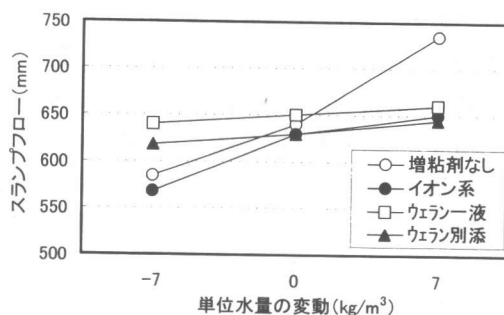


図-3 スランプフローの変化

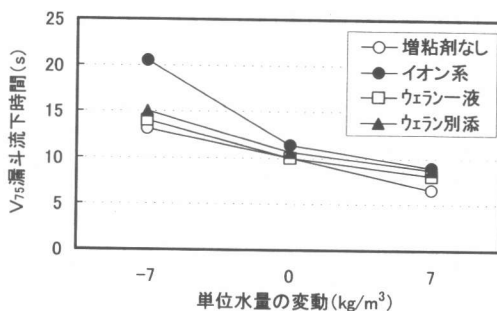


図-4 V₇₅漏斗流下時間の変化

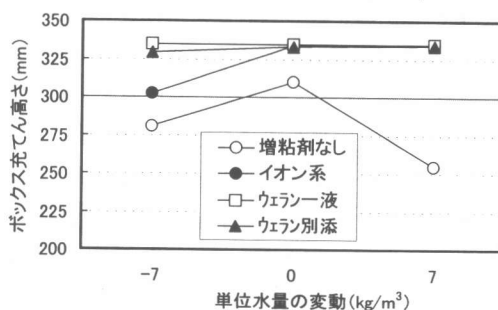
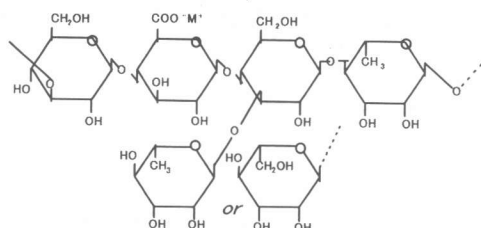


図-5 ボックス充てん高さの変化

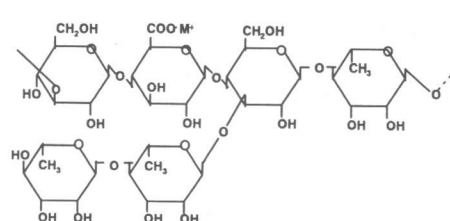
グルコース グルクロン酸 グルコース ラムノース



ラムノース or マンノース

ウェランガム

グルコース グルクロン酸 グルコース ラムノース



ラムノース ラムノース

デュータンガム

図-6 化学構造式

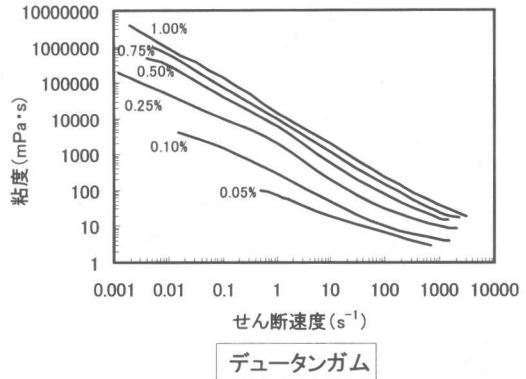
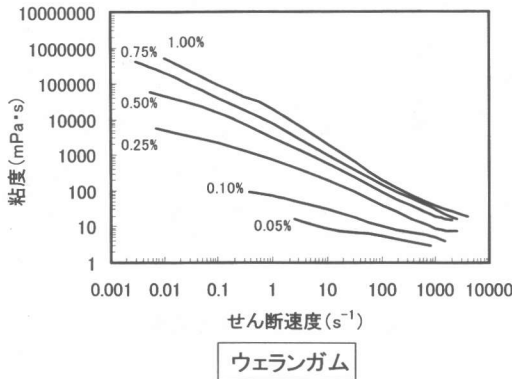


図-7 セン断速度と粘度の関係

主鎖はグルコース、グルクロン酸、グルコース、ラムノースの4個の糖が並んだ繰返し単位で同じである。化学構造上の相違点は側鎖に関して存在し、ウエランガムの場合はラムノースまたはマンノースが1個ついているのに対して、デュータンガムの場合は2個のラムノースがついていることである。セメントや高性能 AE 減水剤に由来するカチオンの影響を最も受ける可能性が高いのは、主鎖を構成するグルクロン酸のカルボキシル基である。ウエランガムの場合、繰返し単位5個の糖に対して1個のカルボキシル基が存在するのに対して、デュータンガムは6個の糖に対して1個のカルボキシル基である。このことから、デュータンガムの方が電気的陰性密度が低く、セメントや高性能 AE 減水剤の違いによる影響を受けにくいことが推測される。

3. 2 水溶液試験

(1) 使用材料および試験方法

増粘剤に、デュータンガムおよびウエランガムを用い、溶媒にはイオン交換水を用いた。増粘剤をそれぞれ各濃度で溶解した水溶液について、DSR型レオメーターを用いて、各せん断速度における粘度を測定した。試験要因は、増粘剤の濃度および水溶液の温度として、増粘剤の濃度を0.05、0.10、0.25、0.50、0.75 および1.00%とし、水溶液の温度を0、10、20、30および40℃とした。

(2) 試験結果および考察

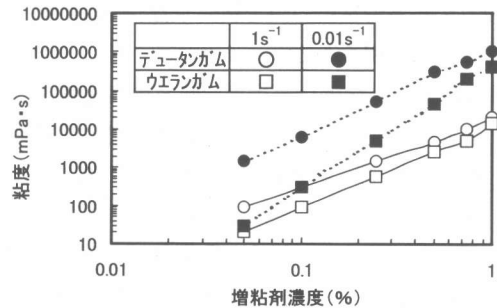


図-8 増粘剤濃度と粘度の関係

デュータンガムおよびウエランガムについて、各濃度の水溶液のせん断速度と粘度の関係を図-7に示す。また、せん断速度1 s⁻¹ および0.01 s⁻¹の時の増粘剤濃度と粘度の関係を図-8に示す。図に示すように、デュータンガムはウエランガムに比べて、同一濃度で同一せん断速度の場合、粘度が大きくなる事が分かる。また、ウエランガムはメチルセルロースなどの他の増粘剤に比べて高いシュードプラスチック性を有する⁴⁾が、デュータンガムは、そのウエランガムに比べても高いシュードプラスチック性を有することが分かる。また、デュータンガムは、ウエランガムの約半分の濃度で同じ粘度が得られるものと考えられる。

水溶液の温度とせん断速度1 s⁻¹時の粘度の関係を図-9に示す。図に示すように、粘度を対数で表した場合、0~40℃の範囲でほとんど粘度に変化がない結果となった。著者らの既往の

研究⁴⁾においても、ウェランガムはメチルセルロースなどの他の増粘剤に比べて温度による性状の変化が少ないことを報告している。水溶液の温度と20℃の時の粘度を1とした場合の相対粘度の関係を図-10に示す。図に示すように、ウェランガムが低温環境下で粘度の増大が大きいのに比べ、デュータンガムの粘度増加は僅かであることが分かる。

4. まとめ

増粘剤ウェランガムと高性能 AE 減水剤の一液化を試みた。また、新しく開発したデュータンガムの粘度特性について検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 今回使用したポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤では、高性能 AE 減水剤をイオン交換水で90~99%の濃度に希釈し、その溶液にウェランガムを0.5重量%混合することで、ウェランガムが理想的な膨潤状態となったと考えられ、一液化した溶液の粘度も150 mPa·s程度と比較的低くなる。
- (2) 高性能 AE 減水剤の濃度が90~95%の場合、混合後少なくとも6ヵ月間は、膨潤状態にあり、分離などを生じない。
- (3) ウェランガムと高性能 AE 減水剤を一液化した混和剤を高流動コンクリートに用いた場合、従来のウェランガム別添のものとは比べ、流動性の安定性能が同じである。
- (4) デュータンガムは、ウェランガムのほぼ半分の濃度で、同じ粘度を付与する。また、ウェランガムよりもさらに高いシュードプラスチック性を有する。
- (5) デュータンガムは、ウェランガムよりもさらに温度依存性が小さい。

5. おわりに

ウェランガムと高性能 AE 減水剤の一液化混和剤は既に実用化しており、実機のプラントミキサにおいても、一般的な高性能 AE 減水剤と同様に計量できることが確認されている。また、

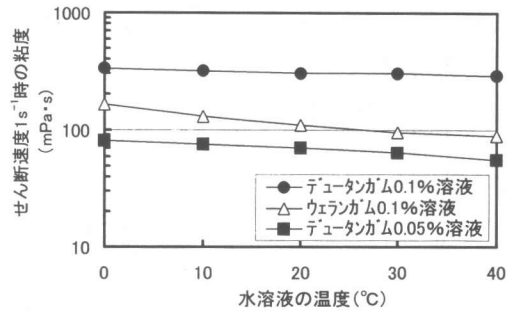


図-9 温度と粘度の関係

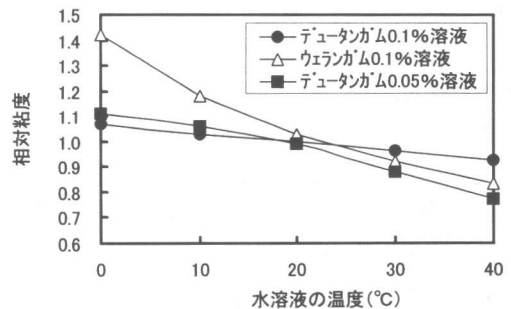


図-10 温度と相対粘度の関係

デュータンガムについては、ペースト試験、モルタル試験でも水溶液試験と同様の結果が得られており、次の機会に報告する予定である。

参考文献

- 1) 江原雅宣, 山室穂高, 泉達男: イオン増粘型混和剤を用いた高流動コンクリートの研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 20, No. 2, pp373~pp378, 1998. 7
- 2) 坂田昇, 柳井修司, 平石剛紀, 信田佳延: 増粘剤混入型高性能 AE 減水剤を用いた高流動コンクリートの流動性, 土木学会第54回年次学術講演会第V部門, pp890~891, 1999. 9
- 3) 高流動コンクリート施工指針, 土木学会, 1998. 7
- 4) 坂田昇, 丸山久一, 南昌義: 増粘剤ウェランガムがフレッシュコンクリートの自己充填性に及ぼす影響, 土木学会論文集, No. 538/V-31, pp57~68, 1996. 5