

論文 マイクロカプセルを用いたコンクリート用混和剤の性能制御手法に関する基礎的研究

西谷 茉莉*1・三橋 博三*2・西脇 智哉*3・菊田 貴恒*4

要旨: 近年、高強度・高流動コンクリートにおいて自己収縮の影響が顕著なものとなっており、その対策として収縮低減剤が用いられている。その収縮低減剤の問題のひとつとして、拘束応力が発生しない凝結始発以前の初期段階で水和生成物に吸着されてしまうということが挙げられる。本研究では、この問題の解決策として収縮低減剤をカプセル化することで初期の消費を抑制し、その効果が発揮されるタイミングを制御する方法を提案する。カプセル化により徐放性を持たせた結果、収縮低減剤をそのまま練り混ぜ時に添加した場合に比べ収縮が小さくなり、収縮低減剤の機能の発現効率が向上することが確認された。

キーワード: マイクロカプセル, 徐放性, 自己収縮, 収縮低減剤

1. はじめに

近年、コンクリート構造物の高層化や大型化が進み、コンクリートの高強度化を図るために水-結合材比を低くした高強度・高流動コンクリートが広く利用されるようになった。このようなコンクリートでは自己収縮の影響が顕著となり、長期強度上昇の阻害や残留応力を引き起こし、部材の設計強度の設定には極めて大きな安全率を見込むことが求められる¹⁾。この対策として、膨張材や収縮低減剤など混和材料の利用の検討が盛んに進められている。しかしながら、様々な特性を有する材料を同時に組み合わせて用いる際、混和剤同士の相性が悪いため、双方の効果を発揮できないなどの不具合が生じる場合がある²⁾。また、混和剤は混練時に投入することが原則であるため、最も必要とする反応過程の段階ではかなりの部分が既に消費・吸収されている場合も多い。

これらの問題の解決策として混和剤をカプセル化することで、初期段階における混和剤同士の接触を回避させたり、特定のタイミングで混和剤の効果を発揮させることができ、その結果、機能の発現効率が向上させることが期待できる。混和剤のカプセル化の技術に関しては、既往の研究で遅延剤のカプセル化がおこなわれている。パラフィンワックスでコーティングすることで、コンクリートの温度がパラフィンの融点に達すると遅延剤が放出され、セメントの水和反応を効果的に制御できると報告されている^{3,4)}。

本研究では、このマイクロカプセル化技術を応用し、温度上昇ではなく時間の経過に伴って、内包する混和剤を徐放させる方法を提案する。このカプセル化の技術を収縮低減剤に適用させることで、その効果の発揮のタイ

ミングを制御し、より効率的に収縮低減の効果を得ることができると期待される。

2. 収縮低減剤のマイクロカプセル化

2.1 制御目標

前述した混和剤の問題は収縮低減剤にも当てはまり、収縮は拘束応力が発生する凝結始発以降から評価されるため、それ以前での収縮低減剤の働きは無効となってしまいう上に、極初期の水和による生成物に吸着されてしまう。収縮低減剤を最も効果的なタイミングで働かせるため、セメントの水和反応の進行状況（図中では水和発熱速度として示されている）と注水後の経時変化を示した図-1において、凝結始発以前に水和が急激に進行する第1段階までは収縮低減剤の消費を抑制し、凝結始発後に収縮ひずみの増大が顕著となる第3,4段階までにはすべて放出することとする。

既往の研究では温度によりカプセルの機能を制御しているが、コンクリートの内部温度は、調合の違いや断面寸法の違い、気候などによって左右されるため予測するのが困難である。よって温度に依存せずに効果を発揮するタイミングを制御することで、条件の異なる場合でも同様の機能が得られるカプセルの開発をおこなう。

2.2 制御手法

初期段階での収縮低減剤の放出抑制は、粉体状の収縮低減剤をパラフィンワックスでコーティングすることでおこなう。本研究でのパラフィンの使用目的はコーティングのみであり、温度の調整により液化固体化が操作できる扱いの容易性から用いることとした。また、ターゲットとする時間軸である図-1における第1,2段階の範

*1 東北大学大学院工学研究科 都市・建築学専攻 博士課程前期 (学生会員)

*2 東北大学 名誉教授 工博 (正会員)

*3 東北大学大学院工学研究科 都市・建築学専攻准教授 博士(工学) (正会員)

*4 東北大学大学院工学研究科 都市・建築学専攻助教 博士(工学) (正会員)

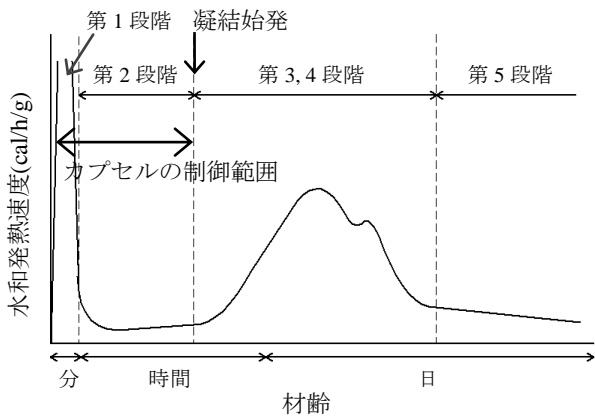


図-1 セメントの水和発熱速度の概念図⁵⁾

圈内で最高温度が融点に達しないよう考慮した。一方、収縮低減剤の放出タイミングの制御は、水に溶解もしくはアルカリ環境下で分解される繊維をカプセルに混入することでおこなう。作製するカプセルの概念図を図-2に示す。時間経過に伴い繊維が徐々に溶解することでカプセルに欠損ができ、その部分から収縮低減剤の徐放がなされる機構である。この機構では、水が存在するか、アルカリ環境下であればカプセルが反応するため、調合条件などが異なる場合でも同様の徐放性能を示すものと期待できる。溶解条件の異なる繊維の選択や混入量の調節によってカプセルの徐放性能を容易にコントロールすることができる。と考える。

2.3 カプセルの作製方法

カプセルの作製には化学的手法を用いず簡便な設備で行える転動式造粒方式を採用した。作製機器には熱を加えることができるタイプの写真-1のようなパン型転動式造粒機を用いた。

表-1にカプセル作製用材料を、図-3に作製のフローを示す。造粒機に収縮低減剤とカプセルの強度を増す目的で混入する石灰を同時に投入し、造粒機を加熱する。転動しながらパラフィンを少しずつ加え、造粒機の熱で融解したパラフィンによって収縮低減剤と石灰の混合粉体をコーティングする。大きさが300~1180 μ mほどの粒状になった時点でパラフィンの供給を止めて、転動しながら冷まし固める。それをふるい分けて得たカプセルをBMC(Base Micro Capsule)とした。写真-2(a)にそのSEM画像を示す。白い球状に写っているのが収縮低減剤である。写真-2(b)は収縮低減剤に含まれるSiのマッピングをおこなったものである。2つの画像から収縮低減剤が表面全体に露出しているのがわかる。BMCから露出量を低減させるため、さらにパラフィンでコーティングをおこなった。その後前半の手順と同様に冷まし固め、ふるったものをDCMC(Double Coating Micro Capsule)とした。写真-3にそのSEM画像を示す。マッピングの画像からBMCに比べ表面の露出が抑えられているのが確認でき

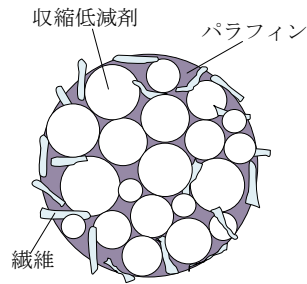


図-2 カプセル概念図



写真-1 造粒機

表-1 カプセル作製用材料

名称	略号	備考	
収縮低減剤	SRA	密度:3.0g/cm ³ , 粉体	
パラフィン	PW	融点:58℃, 粒径 0.9mm 顆粒状	
石灰	CC	主成分:CaCO ₃	
繊維	ポリ乳酸	PLA	アルカリ溶解繊維
	PVA	WN6	水溶性繊維, 溶解温度:60℃
		SS	水溶性繊維, 溶解温度:20℃

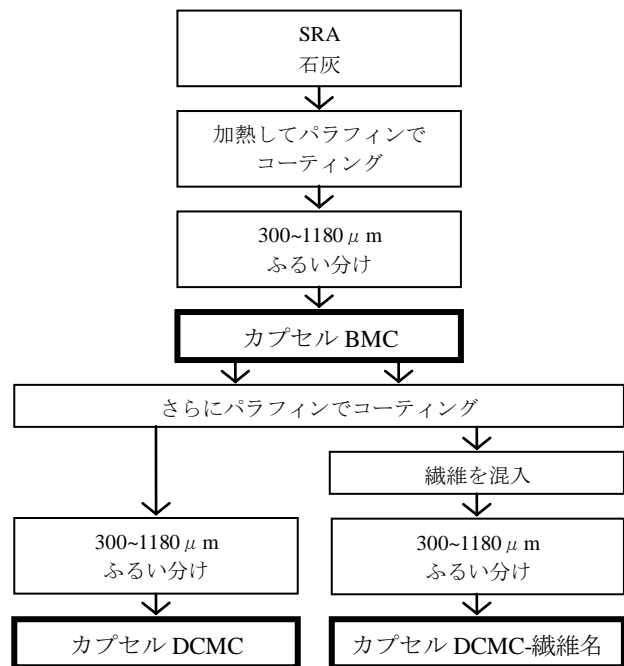
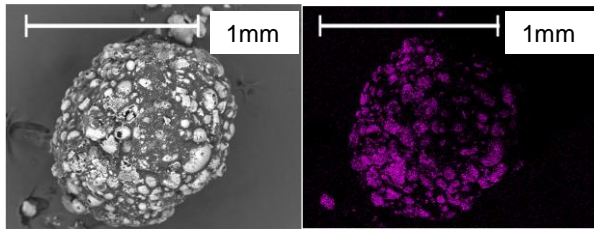
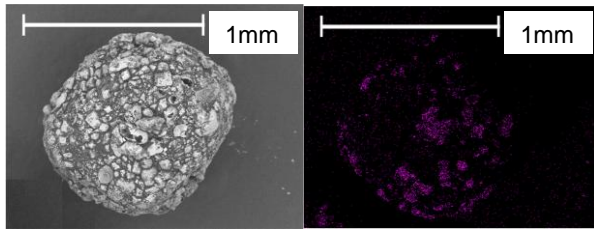


図-3 カプセル作製のフロー

る。繊維は表-1に示す溶解特性が異なる3種類のものを用意した。3種類の繊維がSS, WN6, PLAの順に溶け易いことを確認している。ただし、その定量評価は今後の検討課題である。これらの繊維をカプセルの粒径に見合うよう50~200 μ mの長さに凍結粉碎した。そして2度目にパラフィンでコーティングする過程でパラフィンと交互に混入しそのカプセルを、DCMC-PLA, WN6, SSとした。



(a) 反射電子像 (b) Si マッピング像
写真-2 カプセル BMC の SEM 画像



(a) 反射電子像 (b) Si マッピング像
写真-3 カプセル DCMC の SEM 画像

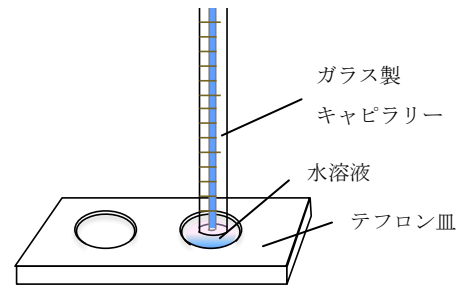


図-4 水溶液の表面張力測定方法

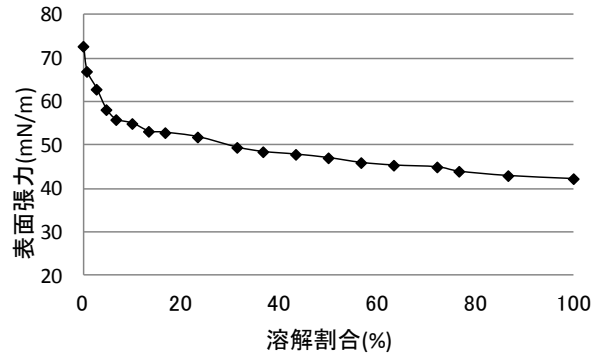


図-5 収縮低減剤の溶解割合と表面張力の関係

3. 実験概要

前述の作製方法によって得られたカプセルの特性を評価するため、カプセルに内包された収縮低減剤がアルカリ水溶液中においてどの程度溶出したかを経過時間ごとに測定し、その徐放性能の評価実験をおこなった。

また、作製したカプセルを実際に混入した際の収縮低減効果の評価をモルタル小試験体を用いた自己収縮測定実験によっておこなった。以下に実験内容の詳細を示す。

3.1 カプセルの徐放性能評価試験

アルカリ水溶液中における収縮低減剤の溶解量を直接的に測定することが困難であった。このため、内包物である収縮低減剤が水に溶解し水の表面張力を低下させる特性をもっていること、さらにはある一定の割合までは溶解量が大きくなるほど表面張力が小さくなるという事を利用し、マイクロカプセルを投入したアルカリ水溶液の表面張力を測定することで、収縮低減剤の溶出量の推定をおこなった。表面張力の測定には図-4に示すような液体の毛細管現象を利用した毛管上昇方式の表面張力計を用いた。スケールの付いたガラスのキャピラリーの端部に溶液を接液させ、その上昇の高さによって測定するものである。ここで、W/Cが30%のモルタルに収縮低減剤をセメント量の1.5%添加することを想定した時、水に対する収縮低減剤の割合が5%であることから、水に対し収縮低減剤が5%溶解している時を100%溶出した状態と定義する。100%溶出した状態に対するカプセルからの溶出割合によって、溶出量の評価をおこなう。

まず、収縮低減剤を少量ずつ pH13 に調整した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液に溶解させその都度表面張力を測り、収縮低減剤の溶解割合と表面張力の関係を求めた。その結果を図-5

表-2 標準調合

W/C (%)	S/C (%)	SP (C×%)	SRA (C×%)
30	125	0.8	1.5

表-3 使用材料

材料	略号	備考
セメント	N	普通ポルトランドセメント 密度 3.16g/cm ³
	H	早強ポルトランドセメント 密度 3.14g/cm ³
	L	低熱ポルトランドセメント 密度 3.24g/cm ³
細骨材	S	硅砂 5号, 密度 2.61g/cm ³
高性能減水剤	SP	ポリカルボン酸エーテル系
収縮低減剤	SRA	低級アルコール-アルキレンオキシド付加物
マイクロカプセル	BMC	単層コーティングカプセル
	DCMC	二重コーティングカプセル
	DCMC-PLA	PLA 混入カプセル
	DCMC-WM6	WN6 混入カプセル
	DCMC-SS	SS 混入カプセル

に示す。次にマイクロカプセルを $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液に投入し、経過時間ごとに表面張力を測り、図-5 のデータとの比

較によりカプセルからの溶出割合の推定をおこない、カプセル投入直後からの溶出割合の経時変化を評価した。

3.2 モルタル供試体によるカプセルの性能評価試験

(1) 使用材料および割合

標準調合を表-2に、使用材料を表-3に示す。セメントは普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメントの3種類を用いて検討をおこなった。標準調合についてはそのままに添加した際の収縮低減剤の混入量がセメントの1.5%になるように設定し、カプセル化した場合は内包した収縮低減剤の相当量がセメントの1.5%となるようなカプセル量の添加をおこなった。練混ぜは、モルタルミキサーで空練りを1分間、水と高性能減水剤を入れて3分間練り混ぜた後、収縮低減剤やカプセルなどの混和剤はカプセルが壊れないよう手練りで2分間練り混ぜた。

(2) 試験方法

自己収縮ひずみの測定は、埋込み型ひずみゲージを用いて行った。図-6に供試体の概要を示す。供試体は5φ×10cmのプラスチック製の型枠を用い、型枠の内側にテフロンシートとポリエチレンフィルムを敷くことによってコンクリートと型枠との摩擦抵抗を除去した。試料の打ち込み後は、水の逸散を防ぐため上部端面をポリエチレンフィルムで覆い、さらにビニールで覆い封緘とした。作製した供試体は室温20℃の恒温槽で脱型せずに養生し、供試体作製直後から材齢14日までのひずみを測定した。なお、各調合につき3体ずつ供試体を作製し、その平均値を測定値とした。また、熱電対を供試体中央に埋設し、温度の測定をおこなった。

表-4に、比較をおこなったシリーズを示す。普通ポルトランドセメントと低熱ポルトランドセメントについては、繊維無混入のカプセルBMCおよびDCMCについてのみの検討とし、繊維を混入したカプセルDCMC-PLA、WN6、SSについては早強ポルトランドセメントでその効果の評価をおこなった。

4. 実験結果

4.1 カプセルの徐放性能評価

図-7に、各々のカプセルに関する収縮低減剤の溶出割合の時間変化を示す。単層コーティングのBMCに比べ、二重コーティングをおこなったDCMCの収縮低減剤の溶出速度が遅くなっているのが確認できる。写真-2、3のSEM画像で見られた露出程度の差が収縮低減剤の溶出割合の差となって現れたものと考えられる。どちらのカプセルもともに露出した収縮低減剤から、成分が溶け出したものと考えられる。

繊維を混入したカプセルのシリーズについては、WN6とSSはDCMCに混入することで収縮低減剤の溶出

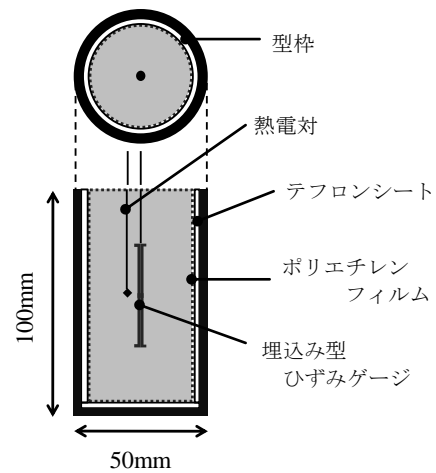


図-6 供試体の概要

表-4 実験シリーズ

記号	使用セメント	混入混和剤
N-PL	普通 ポルトランドセ メント	—
N-SRA		SRA
N-BMC		BMC
N-DCMC		DCMC
H-PL	早強 ポルトランドセ メント	—
H-SRA		SRA
H-BMC		BMC
H-DCMC		DCMC
H-PLA		DCMC-PLA
H-WN6		DCMC-WN6
H-SS	DCMC-SS	
L-PL	低熱 ポルトランドセ メント	—
L-SRA		SRA
L-BMC		BMC
L-DCMC		DCMC

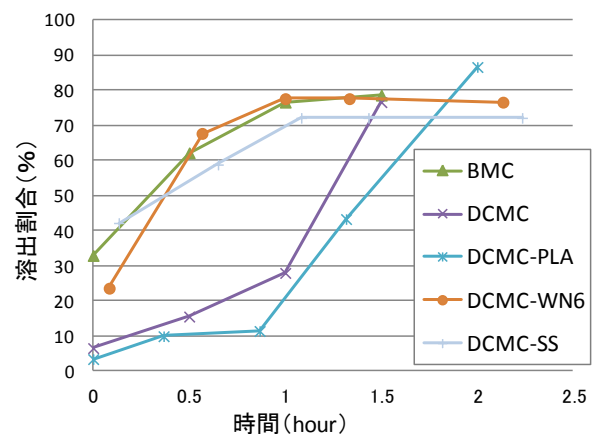


図-7 各カプセルにおける収縮低減剤の溶出割合の経時変化

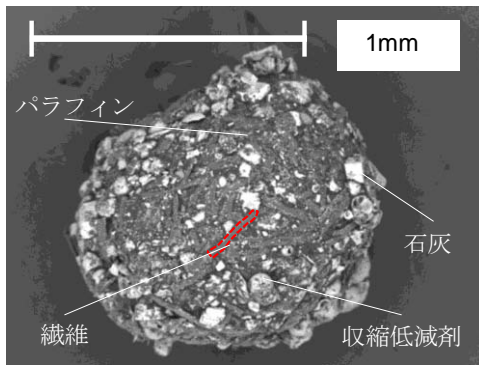


写真-4 カプセル DCMC-SS の SEM 画像

を早めていることが確認できる。一方、PLA は混入することで収縮低減剤の溶出が遅くなっているのがわかる。写真-4 に DCMC-SS の SEM 画像を示す。DCMC と比較すると、表面に繊維が付着した状態になっているのが確認できる。他の繊維混入カプセルも同様の見た目であった。DCMC-WN6, SS ではこの表面に露出した繊維が溶解し、それによって欠損ができ収縮低減剤の溶出がなされたことが結果から見てとれる。DCMC-PL では他の繊維に比べその溶解が遅かったために、欠損をつくる役割をせずに、逆により緻密なコーティングを形成したものと推測できる。

4.2 カプセルの自己収縮低減効果

(1) BMC, DCMC を混入したモルタルでの収縮評価

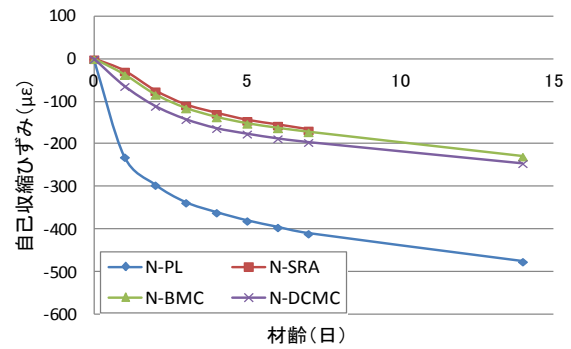
図-8 にセメントの種類ごとの BMC と DCMC を混入したモルタルの自己収縮ひずみ履歴を示す。図-8(b) に示すように早強セメントでは、BMC が SRA に比べて収縮がより大きく低減され、初期の収縮低減剤の溶出抑制の効果があつたものと考えられる。DCMC は早強セメントにおいてはその溶出が逆に遅くなりすぎたため、BMC に比べ収縮が大きくなる結果となったものと考えられる。

一方、普通セメントや低熱セメントではあまり差の出ない結果となった。この両者では表-5 に示すように凝結時間が早強セメントに比べて遅いため、BMC や DCMC では溶出が早くカプセル化による影響がほとんどなかったものと考えられる。これより、凝結時間が異なると最適な溶出のタイミングも異なり、それぞれの凝結時間に合わせたカプセルの適用が必要であると考えられる。

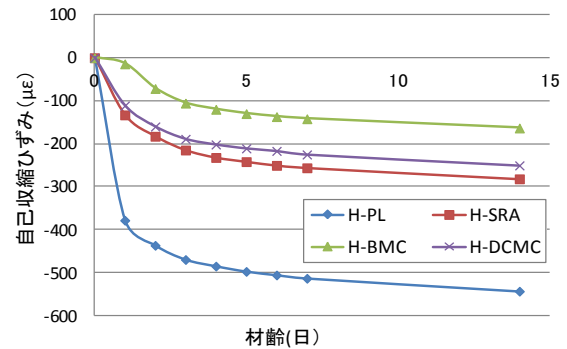
(2) DCMC-PLA, WN6, SS 混入モルタルでの収縮評価

図-9 に DCMC-PLA, WN6, SS を混入したモルタルの自己収縮ひずみ履歴を示す。

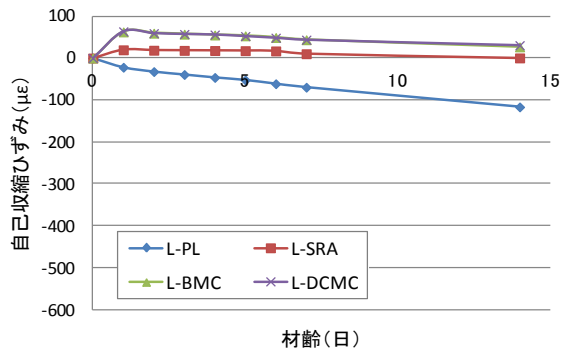
DCMC に WN6 を混入した H-WN6 は H-DCMC に比べ収縮が低減され、H-BMC のひずみと同等の結果となり、収縮低減剤の溶出割合の結果との相関性が確認された。早強セメントに対しては溶出のタイミングが遅いと考えられる DCMC に水で溶解する繊維を混入することでそ



(a) 普通ポルトランドセメント



(b) 早強ポルトランドセメント



(c) 低熱ポルトランドセメント

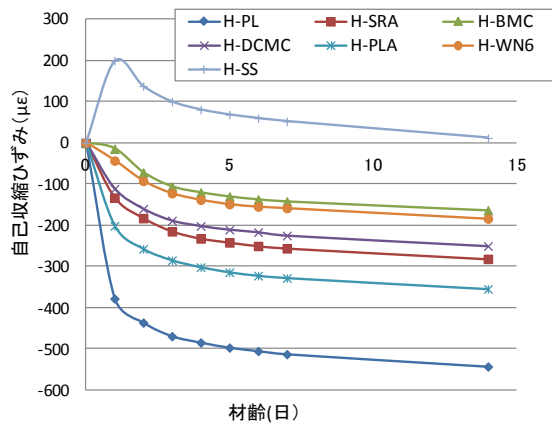
図-8 セメント種類ごとのひずみ履歴

の溶出タイミングを早め、適切なタイミングに意図的に近づけることが可能となった。

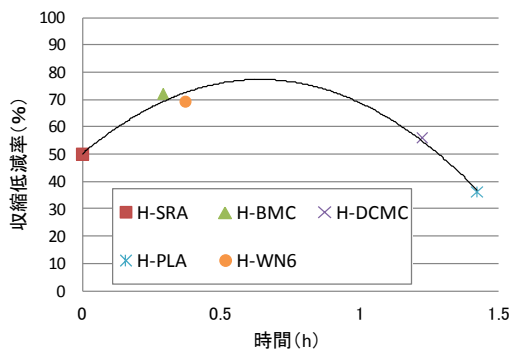
一方、H-SS は収縮低減剤の溶出割合の結果では WN6 と同等の結果を示したにも関わらず、収縮ひずみでは H-WN6 と全く異なる傾向を示し、大きな膨張を生じた。これは SS が 20°C 程の低温の水にも完全に溶解することが影響していると考えられる。収縮低減剤の溶出割合との相関性が見られないため、カプセル化による評価はできないが、この現象は収縮ひずみの抑制において有効な現象であると考えられる。H-PLA は H-SRA よりもひずみが大きくなる結果となった。収縮低減剤の溶出割合と時間の関係を示す図-7 より、DCMC-PLA は DCMC よりもさらに、溶出割合の上昇のタイミングが遅くなったことから、SRA の溶出する時期を遅れさせ過ぎたために、効かせるべきタイミングを逸してしまつたことが影響し

表一五 凝結試験結果

セメント種類	セメント (カタログ値) (時-分)		モルタル (測定値) (時-分)
	始発	終結	始発
普通	2-10	3-20	5-30
早強	1-55	2-55	3-38
低熱	3-35	5-15	7-40



図一九 早強セメントのひずみ履歴



図一十 材齢7日目における収縮低減率と収縮低減剤が50%溶出するのに要する時間の関係

ているものと考えられる。

収縮低減剤の溶出割合とひずみの関係に相関性が認められたH-SRA, H-BMC, H-DCMC, H-PL, H-WN6の5シリーズについて、それぞれのH-PLに対する材齢7日目における収縮低減率と収縮低減剤が50%溶出するのに要する時間の関係を、図一十に示す。収縮低減剤をそのまま練混時に投入した場合には、水和反応の初期段階から有効成分が溶解することで水和生成物に消費・吸着されてしまうが、収縮低減剤をカプセル化して初期の溶出を抑制し、図一における第2段階の範囲で収縮低減剤を徐放することで収縮低減剤の効果が増加することがH-BMCとH-WN6シリーズの結果から確認できる。しかし、H-PLAのように収縮低減剤の溶出の抑制が過

剰であると、効かせるべき時に効果が期待できず、かえって収縮低減剤の効果を低減させてしまう結果となる。以上の結果から、図中に示した放物線による回帰曲線のように、収縮低減剤を最も効率的に効かせるタイミングがあるものと推測される。

5. まとめ

収縮低減剤をカプセル化することでその効果を発揮させるタイミングの制御を試みた。その結果以下のような知見が得られた。

1. 収縮低減剤をカプセル化して、徐放性を持たせることで、収縮低減剤をそのまま添加する場合に比べて収縮ひずみを低減させ、その機能の発現効率を向上させることが可能であることを明らかにした。
2. 初期の収縮低減剤の放出を抑制するとその効果は増加するが、逆に必要なタイミングでの溶出までも抑制してしまうと、必要な有効成分量が得られずかえって効果を低下させてしまう。セメント種類によってその両者の最適なバランスが存在することが示唆された。
3. 水溶性繊維を混入したマイクロカプセルを用いることによって細かな制御が可能となるため、最適なタイミングで収縮低減剤の効果を発揮させ、より効率的な利用が実現できるものとする。

謝辞

本研究は平成22年度日本学術振興会科学研究費補助金(挑戦的萌芽研究, No.22656119, 研究代表者:三橋博三)の一部として実施された。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 田澤栄一, 宮澤信吾, 重川幸司: 水和反応による硬化セメントペーストのマクロな体積減少, セメント・コンクリート論文集, No.45, pp.122-127, 1996
- 2) 笠井芳夫, 坂井悦郎: 新セメント・コンクリート用混和材料, 技術書院, pp.214-221, 2007.1
- 3) 三橋博三: インテリジェント材料を用いたコンクリートの温度ひび割れ制御技術の開発に関する研究, 平成15~平成17年度科学研究費補助金(基盤研究(A))研究成果報告書, 2006.5
- 4) 竹内徹, 西山直洋, 三橋博三, 坂井悦郎: 遅延剤内包マイクロカプセルによるセメント水和熱制御に関する研究, セメント・コンクリート論文集, No.60, pp.568-573, 2006
- 5) 川村満紀, S・チャタジー: コンクリートの材料科学, 森北出版株式会社, pp58, 2004.8