

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 15 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656119

研究課題名（和文）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の開発に関する研究

研究課題名（英文）Development of performance control methods for concrete admixture of using the microcapsule

研究代表者

三橋 博三 (MIHASHI HIROZO)

東北大学・大学院工学研究科・名誉教授

研究者番号：90091751

研究成果の概要（和文）：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を抑える対策として収縮低減剤等が用いられている。しかしながら、高性能減水剤との相性や、拘束応力が発生する以前の初期段階で収縮低減剤の有効成分が水和生成物に吸着されてしまう問題がある。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、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。実験の結果、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。

研究成果の概要（英文）：Recently high-strength concrete and highly-flowable concrete have been developed. In such concrete, autogenous shrinkage is not negligible and shrinkage-reduction agents are employed for preventing cracks due to the shrinkage. However, a certain amount of the agent needs to be used since a large part of effective components are absorbed by cement hydration products at an early age before the shrinkage starts. In this study, micro capsule technology was applied and surface coating techniques on the shrinkage-reduction agents were employed for controlling the chemical action process of the agents. In the surface coating layer, three different kinds of micro fibers crashed into pieces were mixed. One of the fiber was melt in alkaline water and the others were water-soluble. Experimental results showed that the chemical reaction rate of agents can be controlled by changing the coating thickness together with the type of micro fibers. It was also experimentally proved that autogenous shrinkage strain in case of early-strength Portland cement was reduced by employing the proposed micro capsule.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	0	1,900,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	360,000	3,460,000

研究分野：建築学

科研費の分科・細目：建築構造・材料

キーワード：マイクロカプセル、水和反応、収縮低減剤、性能制御、自己収縮、徐放性

### 1. 研究開始当初の背景

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。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に、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。また、混和剤は混練時に投入することが原則であるため、混和剤の作用効果が最も必要とされ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、機能の発現効率を向上させることが期待できる。混和剤のカプセル化技術の例としては、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。

### 2. 研究の目的

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。

### 3. 研究の方法

#### (1) 収縮低減剤のマイクロカプセル化

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起こるため、そのタイミングでの収縮低減剤の働きが有効となるが、収縮低減剤の有効成分の一部は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段階ですべ

て放出することが望まれる。

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。

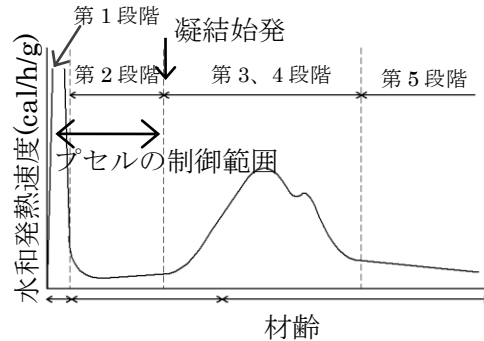


図-1 セメントの水和発熱速度の概念図

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の故に、これを用いることとした。また、図-1における第1、2段階の範囲内で最高温度が融点に達しないよう、パラフィンの選択に際しては十分に配慮する一方、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できると考える。

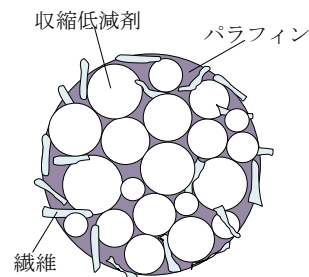


図-2 カプセル概念図

## (2) 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出来るタイプの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示す。造粒機には収縮低減剤に加えて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しつずつ加え、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  $\mu\text{m}$  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-1 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 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。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。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  $\mu\text{m}$  の長さで凍結粉碎した。そして 2 度目にパラフィンでコーティングす

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 <sup>3</sup> 、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 <sub>3</sub>
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℃

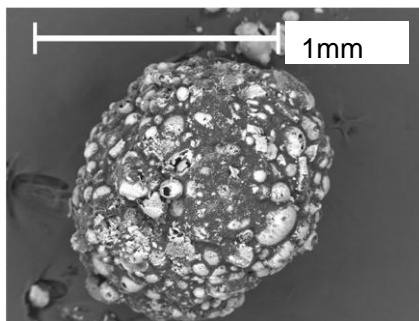


写真-1 カプセルBMCのSEM画像

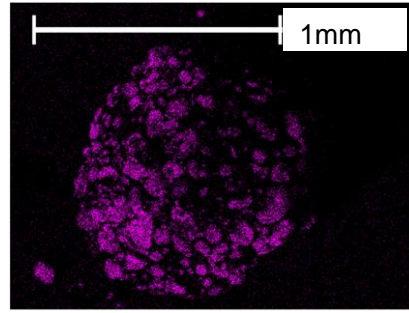


写真-2 カプセルBMCのSiマッピング像

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。

## (3) 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ことを利用し、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-3 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。

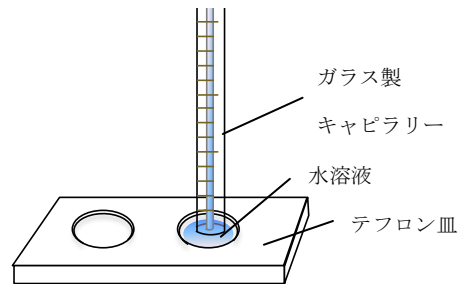


図-3 水溶液の表面張力測定方法

## (4) モルタル試験体によるカプセル性能評価試験

使用材料を表-2 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

で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。

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-4 に試験体の概要を示す。試験体は 50φ×100mm 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。作製した試験体は室温 20℃ の恒温室内で脱型せずに養生し、試験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 体ずつ試験体を作製し、その平均値を測定値とした。また、熱電対を試験体中央に埋設し、温度の測定をおこなった。

表-3 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

表-2 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 <sup>3</sup>
	H	早強ポルトランドセメント 密度 3.14g/cm <sup>3</sup>
	L	低熱ポルトランドセメント 密度 3.24g/cm <sup>3</sup>
細骨材	S	砕砂 5 号、密度 2.61g/cm <sup>3</sup>
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-WN6	WN6 混入カプセル
	DCMC-SS	SS 混入カプセル

表-3 カプセル性能評価試験シリーズ

記号	使用セメント	混入混和剤
N-PLAIN	普通 ポルトランド セメント	—
N-SRA		SRA
N-BMC		BMC
N-DCMC		DCMC
H-PLAIN	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-PLAIN	低熱 ポルトランド セメント	—
L-SRA		SRA
L-BMC		BMC
L-DCMC		DCMC

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。

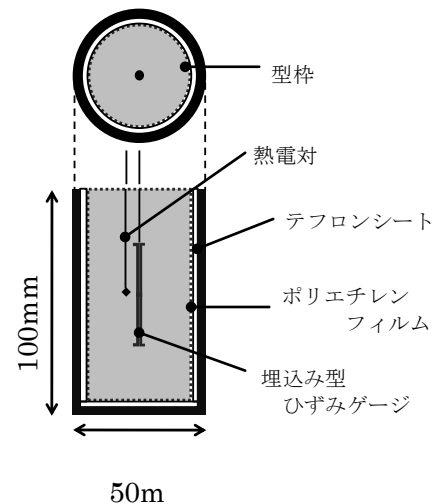


図-4 試験体概要

#### 4. 研究成果

##### (1) カプセルの徐放性能評価結果

図-5 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。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を早めていることが確認できる。一方、PLA を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。DCMC-PLA 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。

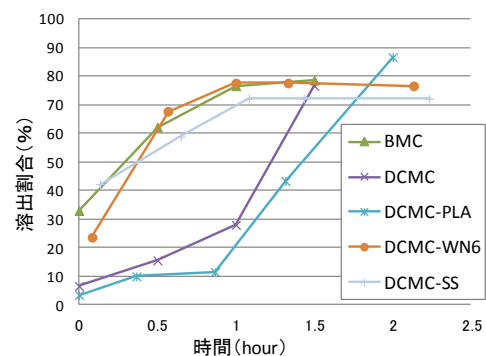


図-5 各カプセルにおける収縮低減剤の溶出割合の経時変化



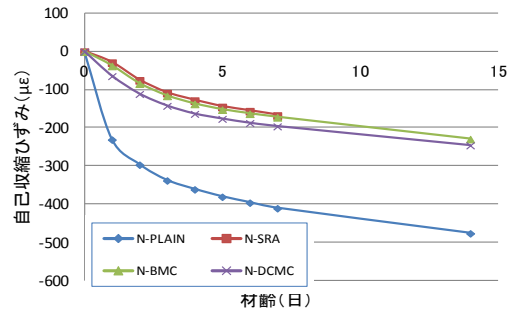
(2) カプセルの自己収縮低減効果

図-6 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。-PLAIN は其々のセメントが本来的に示す自己収縮、-SRA は練り混ぜ時に収縮低減剤を直接混入した場合の自己収縮、その他がマイクロカプセル化した収縮低減剤を混入した場合の自己収縮を示している。図-6(b)に示すように早強セメントでは、収縮低減剤を直接混入した場合 (SRA) に比べて BMC の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っ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遅くなりすぎてしまったため、BMC に比べて収縮が大きくなる結果となったものと考えられる。

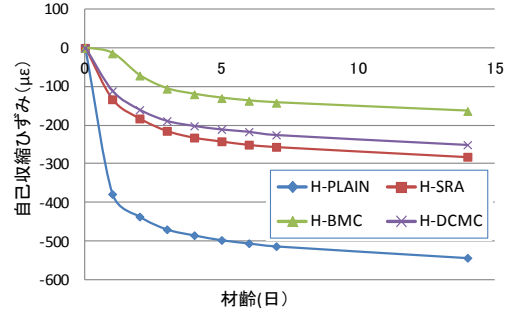
一方、普通セメントや低熱セメントではあまり差の出ない結果となった。この両者は凝結時間が早強セメントに比べて遅いため、BMCやDCMC では収縮低減剤の有効成分の溶出が相対的に早くなり、カプセル化による影響がほとんどなかったものと考えられる。これより、セメントの凝結時間が異なると最適な溶出のタイミングも異なり、それぞれの凝結時間に見合ったカプセルの適用が必要であることが明らかになった。

図-7 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、収縮低減剤の有効成分の溶出のタイミングが遅いとされる DCMC に水で溶解する繊維を混入することでそ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付けることが可能となった。

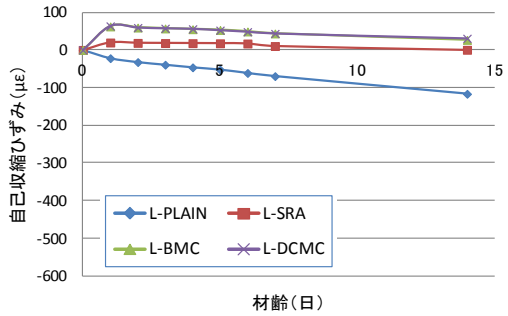
一方、DCMC-SS は収縮低減剤の溶出割合の結果では DCMC-WN6 と同等の結果を示したにも関わらず、H-SS の自己収縮ひずみは H-WN6 の自己収縮ひずみと全く異なる傾向を示し、大きな膨張を生じた。これは SS が 20℃程の低温の水にも完全に溶解することが影響していると考えられる。収縮低減剤の溶出割合との相関性が見られないため、カプセル化による評価はできないが、この現象は収縮ひずみの抑制において有効な現象であると考えられる。H-PLA は H-SRA よりもひずみが大きくなる結果となった。収縮低減剤の溶出割合と時間の関係を示す図-5 より、DCMC-PLA は DCMC よりもさらに、溶出割合の上昇のタイミングが遅くなったことから、収縮低減剤の有効成分が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っただけが影響しているものと考えられる。



(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-6 各実験シリーズとセメント種別による自己収縮ひずみ量の関係

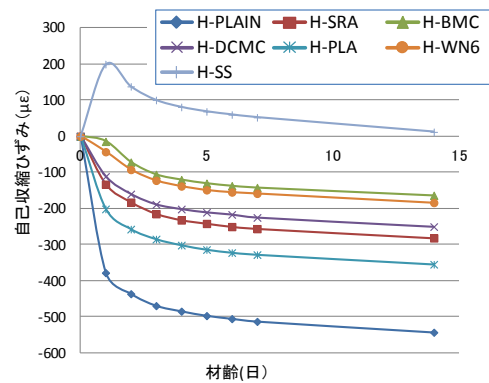
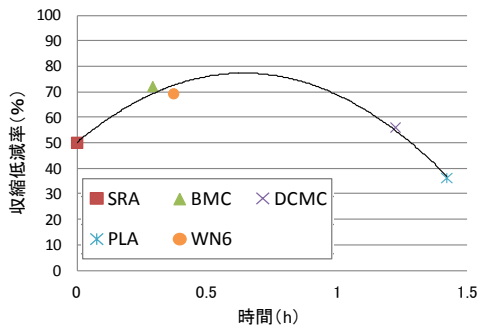


図-7 早強セメントのひずみ履歴



図一8 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

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-PLA、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、図一8に示す。収縮低減剤をそのまま練り混ぜ時に投入した場合には、水和反応の初期段階から収縮低減剤の有効成分が溶出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、図一1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增加することが 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セメントの種類に応じてあるものと推測される。

#### (3) この研究が及ぼすインパクト

これまでの混和剤は、その種類に応じて作用の時期は決まっており、またその作用速度は効き方の強さの異なる種類のものを用いるかあるいは混入量を変えることでしか、制御ができなかった。また、練り混ぜ時に異なった種類の混和剤を同時に混入することで不具合を生じることも懸念される。それに対して、本研究で提案された方法により、混和剤同士の相性の問題解決のみならず、作用の次期と速度双方を同時に制御することも可能になるものと期待され、混和剤の設計手法に新しい道を拓くものと期待される。

#### (4) 今後の展望

本研究によって、混和剤の有効成分をもっとも望ましい時期に溶出させる基本的な手法が示された。今後は、セメントの種類に応じた時期に作用させることのできるように、さらなる定量的な検討が求められる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計0件)

[学会発表] (計0件)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

### ○出願状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

### ○取得状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

三橋 博三 (MIHASHI HIROZO)

東北大学・大学院工学研究科・名誉教授

研究者番号: 90091751

### (2) 研究分担者

西脇 智哉 (NISHIWAKI TOMOYA)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 60400529

桐越 一紀 (KIRIKOSHI KAZUKI)

東北大学・大学院工学研究科・技術専門職員

研究者番号: 60240660

### (3) 連携研究者

坂井 悦郎 (SAKAI ETSURO)

東京工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 90126277