

# 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

坂田 昇<sup>1</sup>・丸山久一<sup>2</sup>・南 昌義<sup>3</sup>

<sup>1</sup>正会員 工修 鹿島建設株式会社 北陸支店 (〒950 新潟県新潟市万代1-3-4)

<sup>2</sup>正会員 工博 長岡技術科学大学教授 建設系 (〒940 新潟県長岡市上富岡町1603-1)

<sup>3</sup>正会員 理修 三晶株式会社主任研究員 研究所 (〒573 大阪府枚方市池之宮2-4-49)

高流動コンクリートの流動性を安定させる方法として、天然多糖類で水溶性ポリサッカライドの一種である増粘剤ウェランガムの適量添加が有効であることが報告されている。本論文では、このウェランガムの基礎物性について実験的に検討するとともに、ウェランガムをコンクリートに添加することによるフレッシュコンクリートの性状への影響について検討を行った。その結果、ウェランガム水溶液の粘度はカルシウム濃度やpHに関係なくほぼ一定となることが分かった。また、ウェランガムをコンクリートに適量添加することによって、高流動コンクリートの流動性や間隙通過のしやすさを安定させるだけでなく、経時変化を小さくし、自己充填性を向上させ、幅広いスランプフロー値において優れた自己充填性を付与する効果があることが分かった。

**Key Words :** highly fluidized concrete, viscosity agents, rheological properties

## 1. 序 論

自己充填型コンクリート<sup>1),2)</sup>は、東京大学で開発されて以来、多くの研究機関において研究、開発が進められ、現在では一般的な構造物だけでなく、大規模構造物や重要構造物にも適用されている。この自己充填型コンクリートは、自己充填性、材齢初期段階での硬化収縮等による初期欠陥が生じにくい性質及び長期材齢での高耐久性を有するコンクリートとして定義される。このうち、自己充填性は、変形性に優れるばかりでなく、十分な材料分離抵抗性を持ち、バイブレータを使用することなく型枠の隅々に打ち込むことができる性質と定義することができ、この性質は小沢らの研究<sup>3)</sup>においてスランプフロー試験とV型ロート試験の2つの試験によって概ね評価できることが分かっている。

一方、一般の高流動コンクリート配合の自己充填性は、コンクリート配合、使用材料の品質及びそのばらつきによって決まるものであり、一般に安定した流動性及び優れた充填性を有する高流動コンクリートを製造することに苦慮しているのが現状である。今までに自己充填性に大きな影響を及ぼす流動性を安定させる方法として、増粘剤の使用が検討されており、その中で天然多糖類で水溶性ポリサッカライドの一種であるウェランガムが極めて有効であることが室内試験<sup>4)</sup>及び施工実験<sup>5)</sup>を通して報告されている。これらの報告では、ともにウェランガムを添加することによってモルタルフローやスランプフ

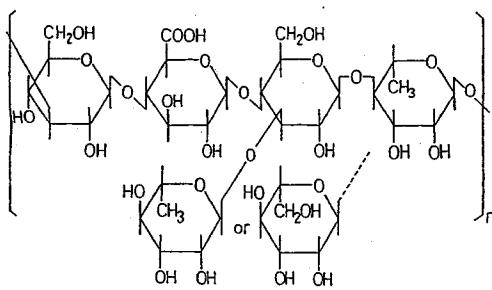
ローに代表される流動性のばらつきが小さくなることが示されているが、ウェランガム添加による高流動コンクリートの充填性への影響について詳細な検討はなされていない。

そこで、本論文では、この高流動コンクリート用増粘剤ウェランガムの基礎物性について実験的に検討するとともに、ウェランガムをコンクリートに添加することによる流動性への影響に加え、間隙通過のしやすさ、材料分離抵抗性、さらには自己充填性への影響について詳細に検討を行った。

## 2. 増粘剤ウェランガムの基礎物性

### (1) 化学構造

ウェランガムは天然多糖類の一種であり、その化学構造は図-1に示すとおりである<sup>6)</sup>。図に示すようにウェランガムの主鎖は4個の糖の繰返しで、D-グルコース、D-グルクロン酸、D-グルコース、L-ラムノースからなり、側鎖は1個でL-ラムノースまたはL-マンノースである。ウェランガムは、醸酵多糖類で代表的なキサンタンガムと同様に図-2に示すように水溶液中でダブルヘリックス構造、さらに超会合状態を取るものと考えられる<sup>7)</sup>。なお、水中不分離性コンクリート等に用いられる増粘剤メチルセルロースは、ウェランガムにみられるような超会合状態は存在しないものと考えられる。これは、メチルセルロースでは粘度の対数と重量平均分子量の対



$\rightarrow 3\text{-}\beta\text{-D-Glcp-(1\rightarrow 4)\text{-}\beta\text{-D-GlcPA-(1\rightarrow 4)\text{-}\beta\text{-D-Glcp-(1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-L-Rhap-(1\rightarrow 3)}$

D-Glcp : D-グルコース

D-GlcPA : D-グルクロン酸

L-Rhap : L-ラムノース

L-Manp : L-マンノース

図-1 ウェランガムの化学構造

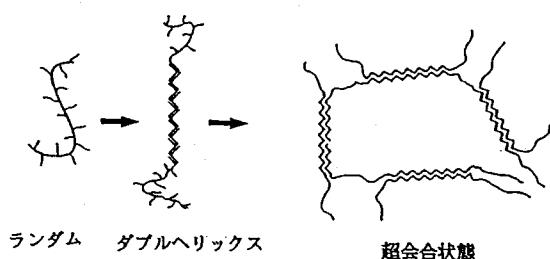
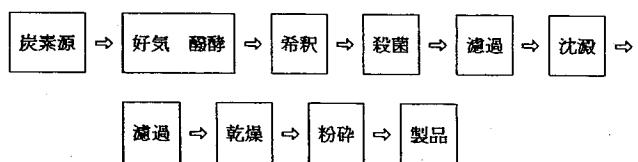
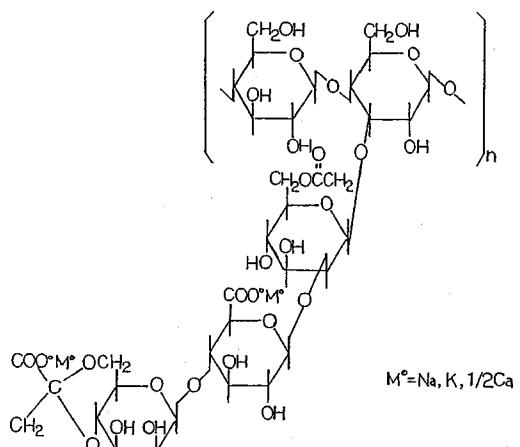
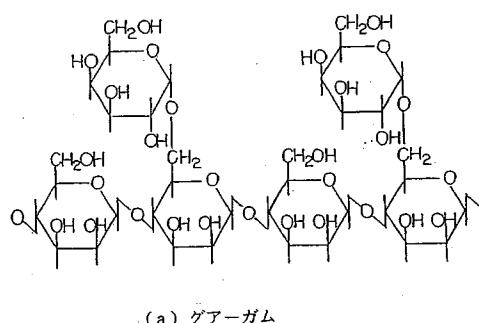


図-2 キサンタンガムの水溶液中の状態

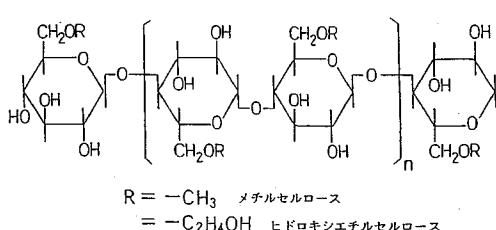


(使用菌体) ウエランガム : *Alcaligenes* ATTC3155

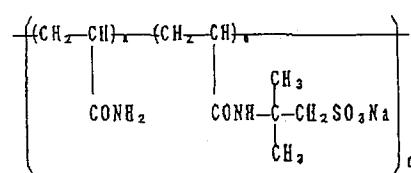
図-3 ウェランガムの製造工程



(b) キサンタンガム



(c) セルロース誘導体系増粘剤



(d) アクリル系増粘剤

図-4 各々の増粘剤の化学構造

数との間に直線関係があることから推察できる<sup>8)</sup>。

ウェランガムの分子量は、 $2 \times 10^6$ 程度と言われているが、まだ確定的なものは分かっていない。これはウェランガムがダブルヘリックス構造や超会合構造等を取るため、分子量の測定方法により大きな違いができるためである。実際、ウェランガムと同様の構造を取ると言われており、1964年以来知られ数々の研究が続けられているキサンタンガムにおいてさえ、その分子量は、 $15 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ <sup>9)</sup>とも  $3 \times 10^6 \sim 7.5 \times 10^6$ <sup>10)</sup>とも  $3 \times 10^6$ <sup>10)</sup>とも言われている。

## (2) 製造方法

ウェランガムは菌体に Alcaligenes ATTC31555 を使用し、図-3 に示す工程で製造する。図に示す製造工程はウェランガムの他、キサンタンガム等の醸酵多糖類系増粘剤において基本的に同じである<sup>11)</sup>。ウェランガムの工業生産は、凍結乾燥した保存菌体もしくは比較的新しい醸酵終了後の一一部を使用して一種菌培養を行い、数段階にわたるスケールアップを経て最終醸酵槽に移し、通気、攪拌の条件下で行われる。炭素源としては、ブドウ糖、ショ糖、デンプン、デンプン加水分解物等が用いられ、連続醸酵期間中は、ブドウ糖濃度 1~5%，醸酵温度約 28°C に保たれる。また、リン酸バッファーを加え pH はほぼ中性に維持される。窒素源として硝酸アンモニウム、大豆ペプトン等が、また、微量金属塩(鉄、マグネシウム、モンブデン、コバルト、亜鉛、銅、マンガン、ホウ素等)が加えられる<sup>11)</sup>。醸酵終了後培養液を希釈し、熱交換器により殺菌処理される。殺菌後、ろ過または遠心分離により菌体及び不純物を除去し、イソプロピルアルコールを加えて醸酵ガムを沈殿、回収する。この醸酵ガムがウェランガムであり、これを乾燥後、粉碎し製品とする。

## (3) レオロジー特性

天然多糖類系増粘剤は、ウェランガムの他、キサンタンガム、グアーガム、カードラン等多数存在し、その数は数十万とも数百万とも言われている。

ここでは、ウェランガムがコンクリートにもたらす効果の機構を検討するため、そのレオロジー特性について試験を行った。比較のため、その天然多糖類系増粘剤として代表的なキサンタンガム及びグアーガム、また、水中不分離性コンクリート等に用いられるセルロース誘導体系増粘剤として、メチルセルロース(以下 MC と記す)及びヒドロキシプロピルエチルセルロース(以下 HEC と記す)、さらにアクリル系増粘剤(以下アクリルと記す)についても試験を行った。各々の増粘剤の化学構造を図-4 に示す。

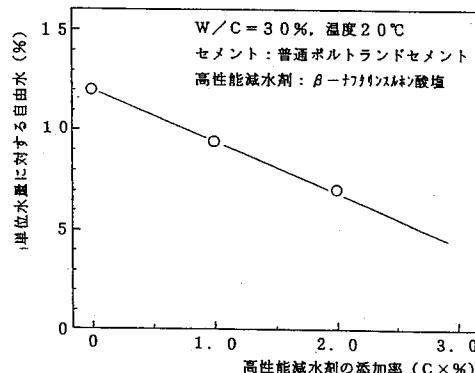


図-5 高性能減水剤の添加率と自由水の関係

### a) 使用水の影響

増粘剤の使用水の違いによる粘度変化を把握することを目的とし、イオン交換水、アルカリ溶液(2%の水酸化ナトリウム、飽和の水酸化カルシウム)、セメントろ過液 A(イオン交換水 1000 g にセメント 100 g)及びセメントろ過液 B(イオン交換水 1000 g にセメント 300 g)の4種類の溶媒を用いて各増粘剤の溶液を作製し、BM 型粘度計を用いて溶液の粘度を測定した。粘度計の回転数は 60 rpm とし、30 秒後の粘度を測定した。試験回数は 3 回とし、その平均値を求めた。溶液の濃度についてはイオン交換水でウェランガム 1.0% の粘度と同程度になるように他の増粘剤の濃度を 1.0%~2.0% とした。ここで、ウェランガムの濃度 1.0% は、次のような理由で設定した。即ち、これまでの実績では高流動コンクリートでのウェランガムの標準使用量は、単位水量に対して 0.05% である。しかし、増粘剤がその機能を発揮しているのは、コンクリート中の比較的自由に動くことができる水(自由水)に対してであると考えられる。自由水にはセメント粒子の弱い拘束によって吸着している水も含まれるが、ここでは、水セメント比 30%、高性能減水剤( $\beta$ -ナフタリンスルホン酸ナトリウム塩)の添加量を単位セメント量の 0~2.0% としたペーストを作り、それを 3000 rpm で 10 分間遠心分離器にかけた時に絞り出された水と仮定し、試験を行い、自由水に対する濃度を求めた。図-5 に示すように単位水量の中での自由水の割合は、高性能減水剤多添加の領域では 5% 程度である。このことより、ウェランガムの添加量は単位水量に対して 0.05% の場合、自由水に対して 1.0% となる。

増粘剤別に各溶液の粘度を比較したものを図-6 に示す。図に示すようにウェランガムでは、4種類の容器間の粘度に差はない、またイオン交換水よりもアルカリ溶液やセメントろ過液の方が若干粘度が大きくなる傾向を示した。キサンタンガムのアルカリ溶液での粘度はウェランガムよりもさらに大きくなつたが、セメントろ過液の

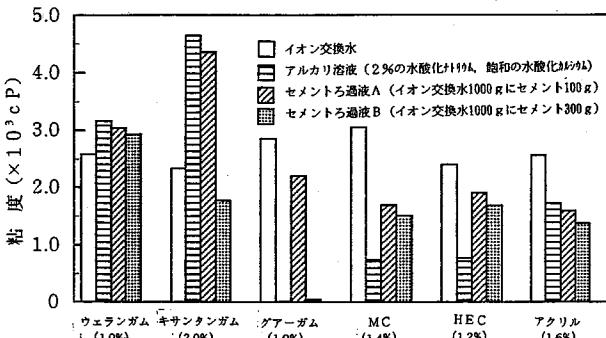


図-6 各種増粘剤の溶液別の粘度

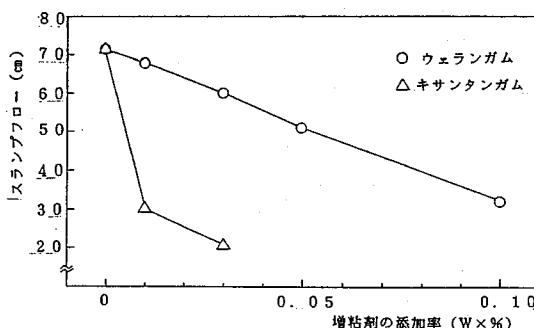


図-7 増粘剤の添加率とスランプフローの関係

粘度はセメント濃度の上昇とともに低下する結果となつた。これはキサンタンガムがセメント中のカルシウムと凝集し<sup>7)</sup>、セメント低濃度ではゲル化によって粘度は大きくなるがセメント高濃度では凝集物が沈降し粘度が低下するものと考えられる。図-7は、高流動コンクリートにウェランガムとキサンタンガムをそれぞれ添加した場合の添加量とスランプフローの関係である。使用材料及び試験に供したコンクリート配合は表-1及び表-2に示すとおりである。図に示すように、キサンタンガムは極少量でスランプフローが大幅に低下する結果となつた。これはキサンタンガムがコンクリート中に凝集したためであると考えられる。グアーガムではアルカリ性が強い領域で溶解しないためアルカリ溶液及び高濃度のセメントろ過液では粘度がほとんどない結果となつた。

これに対し、セルロース誘導体系(MC, HEC)及びアクリル系の増粘剤ではイオン交換水に比べてアルカリ水やセメントろ過液の方が粘度が小さくなり、溶液間の差も大きくなつた。これはコンクリートに添加した場合、水セメント比の違いなどでセメント濃度が異なることによって増粘剤の粘度が変化し、コンクリートの流動性や充填性に変化をもたらす可能性があるものと考えられる。

表-1 使用材料

使用材料	摘要	
	(C)	(S D)
セメント	普通ポルトランドセメント (比重3.16, 比表面積3790cm <sup>2</sup> /g)	
石粉	石灰石粉 (比重2.70, 比表面積3210cm <sup>2</sup> /g)	
細骨材	川砂 (比重2.57, 粗粒率2.62, 吸水率1.53%)	
粗骨材	碎石 (G <sub>max</sub> 20mm, 比重2.65, 粗粒率6.65, 実積率60.1%)	
高性能減水剤(SP)	β-ナフタリンスルホン酸Na塩	
増粘剤 (VA)	ウェランガムあるいは、 キサンタンガム	

表-2 コンクリート配合

W/C (%)	W/P (%)	G/Glim (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )					SP添加 (Px%)	VA添加 (Wx%)
			W	C	SD	S	G		
52.9	32.0	55	175	331	216	691	878	1.5	0~0.10

G/Glim: 粗骨材の実積率に相当する容積とコンクリート中の粗骨材容積との比率 3)

P=C+SD

以上のように、ウェランガムはアルカリ溶液の方が水よりも粘度が若干大きくなるという性質を持っていることが分かった。

このことをさらに詳しく検討するため、ウェランガム及びMCについて、カルシウム濃度別及びpH別の粘度を測定した。粘度測定は25°CでBM型粘度計を用いて行った。粘度計の回転数は60 rpmとし、30秒後の粘度を測定した。試験回数は3回とし、その平均値を求めた。図-8に中性の塩化カルシウム水溶液1, 5及び10%に各増粘剤を1時間攪拌溶解した後の粘度を示す。図に示すように、ウェランガム及びMCともに塩化カルシウムの濃度が上昇するに従って、粘度が若干大きくなる結果となつた。図-9に塩酸と水酸化ナトリウムでイオン交換水のpHを2~12として各増粘剤を1時間攪拌溶解した後の粘度を示す。図に示すように、ウェランガムはpHにかかわらず粘度がほぼ一定であるのに対して、MCは酸性あるいはアルカリ性が強くなるほど粘度が低下する結果となつた。これらのことから、セメントろ過液中ではウェランガムはカルシウム濃度の上昇によって粘度が若干上昇し、またMCはpHが大きくなる、即ち強アルカリ性において粘度低下するものと考えられる。

#### b) 温度依存性

増粘剤の温度による粘性変化を把握することを目的とし、各増粘剤の1%溶液についてそれぞれ5, 10, 20及び30°Cの温度条件でBM型粘度計を用いて溶液の粘度を測定した。粘度計の回転数は60 rpmとし、30秒後の粘度を測定した。試験回数は3回とし、その平均値を求めた。溶媒はアルカリ溶液とした。なお、グアーガムはア

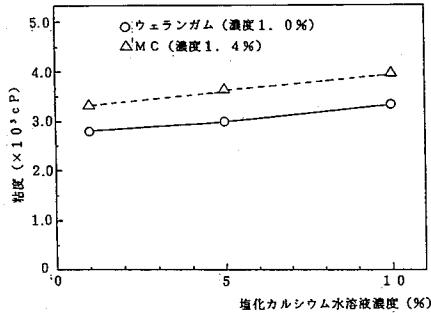


図-8 塩化カルシウム水溶液濃度と粘度の関係

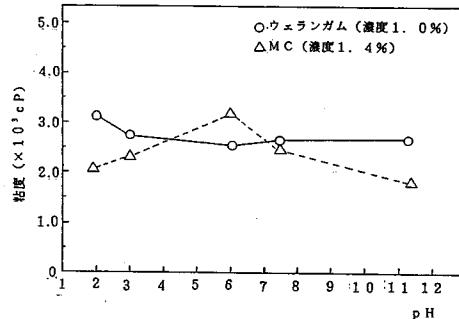


図-9 pH と粘度の関係

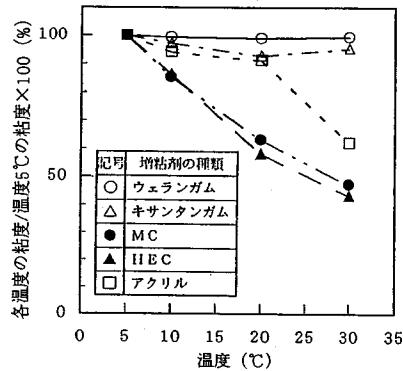


図-10 温度と粘度の関係

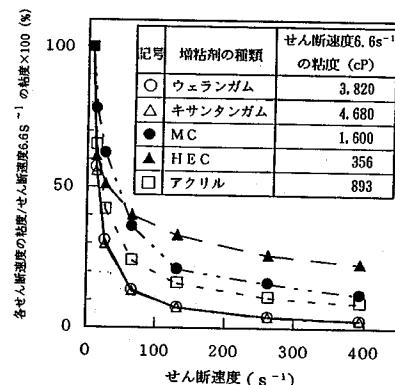


図-11 せん断速度と粘度の関係

ルカリ溶液には溶解しないため試験を行わなかった。図-10に温度と温度5°Cの粘度で無次元化した粘度の関係を示す。図に示すようにウレタンガム及びキサンタンガムは5~30°Cの範囲で温度の影響をほとんど受けず粘度が一定になる結果となった。このことが、ウレタンガムを用いた高流動コンクリートにおいて温度変化によるスランプフローの変化が小さいこと<sup>12)</sup>の理由の一つであると考えられる。これに対し、セルロース誘導体及びアクリル系では温度が上昇するに従って粘度は小さくなり、その程度はアクリルよりもセルロース誘導体系の方が大きかった。

以上のように、通常水溶性高分子の水溶液の粘度は温度上昇に伴い低下するが、ウレタンガム及びキサンタンガムでは温度上昇に伴う粘度低下はほとんどみられなかった。キサンタンガムについてはD.A. Reesにより温度変化に対する粘度安定性の原因が検討されている<sup>13)</sup>。これによれば、キサンタンガムを調整しこれを蒸留水に溶解し加熱すると、加熱の初期では多少の粘度低下が観察されるが、次第に粘度が回復している。この理由としては、溶液中のキサンタンガムの分子構造が変化するためであるとしている。キサンタンガム水溶液の旋光度は粘度回復に伴って減少する。ここで、旋光度とは分子

の光学的性質の一つであり、この旋光度の減少が、ヘリックス構造が流体力学的応力をもつランダムコイル構造へと配列を順次転換するとの一致している。このことから、ウレタンガムについても同様の現象が生じているものと推察される。

### c) せん断速度と粘度の関係

せん断速度と粘度の関係を把握することを目的とし、各種増粘剤の1%溶液について実験を行った。溶媒はアルカリ溶液とし、レオメータを用いて粘度を測定した。

図-11にせん断速度とせん断速度 $6.6\text{ sec}^{-1}$ の粘度で無次元化した粘度との関係を示す。ウレタンガム及びキサンタンガムは、せん断速度の増加とともに粘度が急激に低下する結果となった。これは静止状態で粘度が大きく、変形が加わるに従って粘度が低下する性質(ショードプラスチック性)であり、多糖類系の一部に見られる性質である。この性質がウレタンガムを用いた高流動コンクリートの流動性を安定させる理由の一つであると考えられる。即ち、スランプフロー試験においてコーンを持ち上げた時点からフロー速度は徐々に遅くなり、それにつれてショードプラスチック性が発揮されることで変形性と粘性が微妙にバランスし、フロー値を安定した値にするものと考えられる。このことは、実施工<sup>5)</sup>においても

表一三 使用材料

使用材料	摘要
セメント (C)	普通ポルトランドセメント (比重3.16, 比表面積3850cm <sup>2</sup> /g)
石粉 (SD)	石灰石粉 (比重2.70, 比表面積3370cm <sup>2</sup> /g)
細骨材 (S)	山砂(比重2.59, 粗粒率2.69, 吸水率1.31%)
粗骨材 (G)	碎石(G <sub>max</sub> 20mm, 比重2.69, 粗粒率6.61, 実積率63.0%)
増粘剤(VA)	ウェランガム
高性能減水剤(SP)	β-ナフタリンスルホン酸Na塩
A E 剤(AE)	アルキルアリルスルホン酸塩

同様であり、流動中は変形に富み、流動先端部の流動が遅くなつた部分で適度の粘性を与え、材料分離を抑制するものと考えられる。

ここで、ウェランガムのシードプラスチック性について、他の増粘剤の化学構造との比較から検討を行つた。水溶性多糖類においては、シードプラスチック性に側鎖が著しく関与していることが認められている<sup>14)</sup>。例えば、アルギン酸ソーダ、ローカストビーンガム、グーガムを比較すると、側鎖のないアルギン酸ソーダはニュートン流体の挙動に近く、主鎖の4~5糖残基おきに側鎖をもつローカストビーンガムではアルギン酸ソーダに比較して大きなシードプラスチック性を示し、主鎖の1糖残基おきに側鎖をもつグーガムは著しいシードプラスチック性を示す。キサンタンガムはグーガムよりもさらに大きなシードプラスチック性を示す。これはキサンタンガムと同じ頻度で側鎖をもつが、その側鎖はグーガムより長く、その絡み合いによって超会合状態をより多く取り、静止状態では高い粘度を発揮するが、せん断速度が与えられた状態ではその運動エネルギーのため超会合状態が破壊され、粘度が低下するものと考えられる。これに対し、ウェランガムはグーガムよりも側鎖の数が少なく、側鎖の長さも同程度であるが、その側鎖はダブルヘリックス構造や超会合状態を取りやすい構造になっているものと考えられ、キサンタンガムと同様に非常に大きなシードプラスチック性を示すものと考えられる。

このように、各種増粘剤の水溶液のシードプラスチック性は単純には比較できず、側鎖の数と側鎖の長さの他に超会合状態の取りやすさ等に影響するものと考えられる。

表一四 コンクリートの基本配合

ケース No.	W/P (%)	G/Glim (%)	スランプロー (cm)	空気量 (%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )					VA添加率 (Wx%)	SP添加率 (Px%)	AE添加率 (Px%)
					W	C	SD	S	G			
1	30.2	55	65±1	4.5±1	165	331	216	713	888	0.0	1.7	0.05
2										0.05	2.5	0.02

G/Glim: 粗骨材の実積率に相当する容積とコンクリート中の粗骨材容積との比率 3)

P=C+SD

### 3. フレッシュコンクリートの性質に及ぼす影響

ウェランガムが高流動コンクリートのフレッシュな状態に及ぼす影響を把握するため、流動性、材料分離抵抗性、間隙通過のしやすさ、さらに自己充填性について実験的に検討した。

#### (1) 流動性、間隙通過のしやすさ及び自己充填性

高流動コンクリートにウェランガムを適量添加することによってスランプローに代表される流動性が安定することは既に報告されている<sup>12)</sup>。ここでは、ウェランガム添加の高流動コンクリートの流動性、間隙通過のしやすさ及び自己充填性について、経時変化も含めて実験的に検討した。

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-10, -5, ±0, +5 及び+10 kg/m<sup>3</sup>の5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つた。これは単位水量155~175 kg/m<sup>3</sup>に変化させたことに相当する。試験に供した材料及び基本配合を表一3及び表一4に示す。基本配合の高流動コンクリートは自己充填型コンクリートとしての性状を十分に満足するものとした。ここで、水粉体比及び粗骨材量はV型ロート試験の流下速度が15±3 cm/sとなるように予備試験によつて検討した結果、ウェランガムの添加及び無添加とともにW/P=30.2%, G/Glim=55%で所要の性状が得られる結果となった。なお、ウェランガムの添加によってコンクリートの粘性は増加するがウェランガムの添加量は併用系の高流動コンクリートとして若干量(単位水量に対し0.05%)であり、粘性増加は少なかったものと考えられる。よつて、配合はウェランガムと高性能減水剤の添加量以外同じとし、ウェランガムを単位水量に対して0.05%添加とウェランガム無添加の2ケースとした。高性能減水剤の添加量は基本配合の練上り直後のスランプローが65±1 cmとなるように設定した。その結果、高性能減水剤の添加率は、ウェランガム添加のもの(以下、添加と記す)で単位粉体量に対して2.5%, ウェランガム無添加のもの(以下、無添加と記す)で単位粉体量

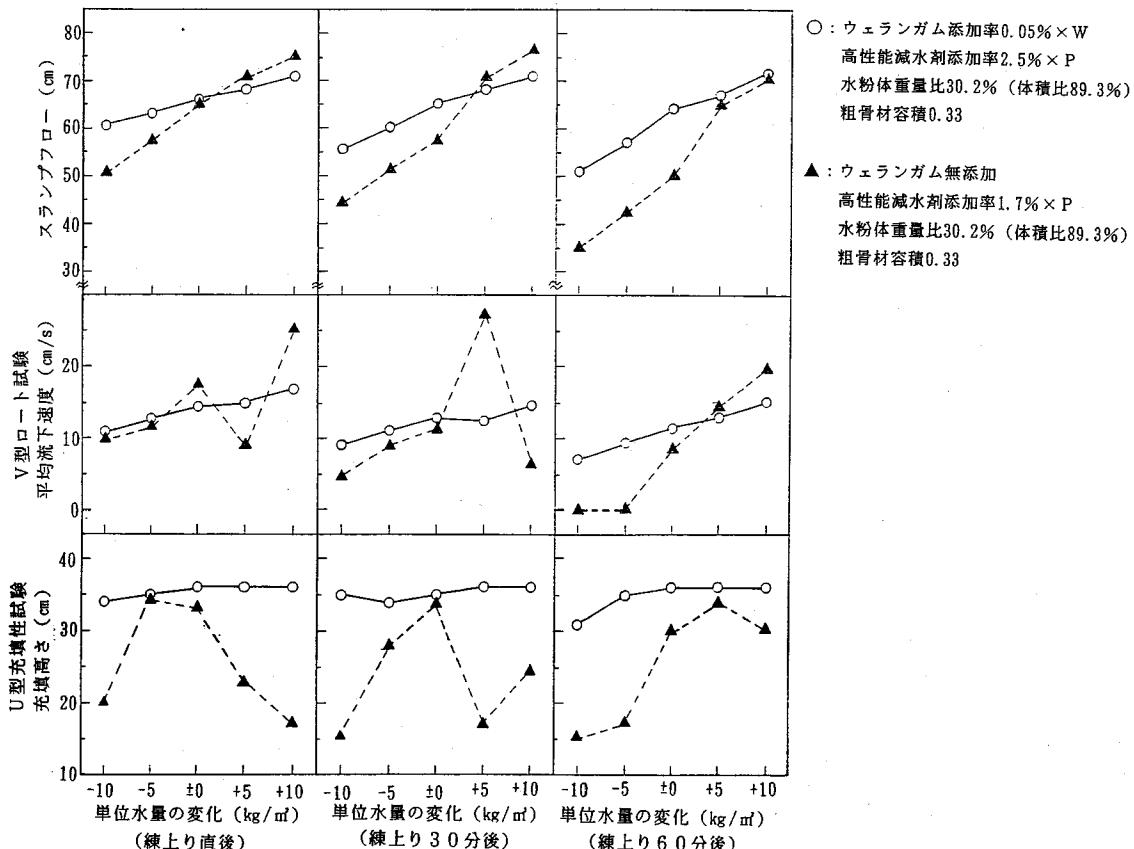


図-12 フレッシュコンクリートの性状の経時変化

に対して1.7%となった。空気量はAE剤の添加量によって目標値となるように調整した。ここで、ウェランガムの影響をより明確に判断できるように、高性能減水剤には徐放剤等のスランプ保持剤を含まない $\beta$ -ナフタリンスルホン酸ナトリウム塩を用いた。単位水量の変化は単位水量の増減に対して単位細骨材量を減増させた。

コンクリートの練混ぜは、100 lパン型強制練りミキサーを用いて行い、80 lを練り混ぜた。練混ぜ時間は90秒とした。試験において、流動性としてスランプフロー、間隙通過のしやすさとしてV型ロート試験<sup>3)</sup>の流下時間、自己充填性としてU型充填性試験<sup>15)</sup>の充填高さを、練上り直後、30分後及び60分後に測定した。

試験結果を図-12に示す。練上り直後のスランプフローは、単位水量-10~+10 kg/m<sup>3</sup>の変化に対し、添加のもので60.5~71.0 cmでその差が10.5 cmであった。無添加のものでは51.0~75.0 cmでその差が24.0 cmと大きくなかった。コンクリートの状態としては、添加のものがすべてのケースで材料分離が認められなかったのに対し、無添加のものは、単位水量の変化+5及び+10 kg/m<sup>3</sup>のケースでペースト分がコンクリート表面に浮き

上がる分離が認められた。練上り30分後及び60分後のスランプフローについては、添加のもので±0,+5及び+10 kg/m<sup>3</sup>のケースではほとんど変化はなく、流動性的低下は認められなかった。また、単位水量の変化-5及び-10 kg/m<sup>3</sup>のケースについてはスランプフローが低下する傾向を示したが、単位水量の変化-10 kg/m<sup>3</sup>のケースでも練上り60分後のスランプフローは50 cm以上であった。

無添加のものでは単位水量の変化+5及び+10 kg/m<sup>3</sup>のケースで練上り直後に分離していたためスランプフローとしての低下はほとんど認められず、逆に練上り60分後において分離がなく流動性に優れたコンクリートとなつた。これに対し、単位水量の変化-5及び-10 kg/m<sup>3</sup>のケースではスランプフローの経時的な低下が大きい結果となつた。

以上のように、ウェランガムを添加することによって単位水量の変化による流動性の変化を小さくすることができ、また流動性を保持させる効果もあるものと考えられる。ただし、基本配合のコンクリートについて、ウェランガム添加のものは、無添加のものに比較して始発及

び終結時間が2～3時間長くなる結果となった。流動性を保持させる理由については後述の(3)にて詳細に検討した。

図においてV型ロート試験の平均流下速度は、測定した流下時間より算出した。平均流下速度は、添加のもので単位水量が減るほど遅く、また経時時間が長くなるほど遅くなる傾向を示したが、その変化は比較的小さく、7.0～16.9 cm/sであった。これに対し無添加のものは、スランプフローが70 cm以上では6.5～27.5 cm/sと大きく変動する結果となった。これはコンクリートの粘性が小さく、分離状態であるため、確率的に一気に流下する場合と粗骨材同士がロッキングを起こしてゆっくりと流下する場合が生じたためである。また、スランプフロー50 cm以下では変形性が小さいため流下速度が極めて遅いか、場合によってはコンクリートがロート部で閉塞し流下しなかった。

U型充填性試験の充填高さは、添加のもので単位水量の変化-10～+10 kg/m<sup>3</sup>の範囲で練上りから経時時間60分までのすべてのケースにおいて30 cm以上であり、優れた充填性を有する結果となった。ここで、練上り60分後の単位水量の変化-10 kg/m<sup>3</sup>のケースでは、スランプフローが51.0 cmと小さめであったにもかかわらず、充填高さは31.0 cmであった。このことは、変形性が小さめであっても、ウェランガムがコンクリートに適度の粘性を与えることによって充填性を向上させているためであると考えられる。無添加のものではスランプフローが大き過ぎる場合には粗骨材同士のロッキングによって充填高さが小さくなり、スランプフローが小さ過ぎる場合には変形性不足で充填高さが小さくなる結果となつた。また経時変化に伴つて充填高さが最大となる単位水量が多い方に移行することが認められた。これは無添加のものはスランプフロー等の経時変化が大きく、それぞれの経時変化で充填性に対する最適な状態になるケースがあるためである。

練上り直後の基本配合について比較すると、同一スランプフローであるにもかかわらず、添加の方が充填高さが大きい結果となっており、ウェランガムの添加は自己充填性の向上にも寄与しているものと考えられる。

以上のように、ウェランガムを適量添加することによって流動性や間隙通過のしやすさを安定させるだけでなく、自己充填性を向上させ、幅広いスランプフロー値において優れた自己充填性を付与する効果があることが分かった。

## (2) 材料分離抵抗性

高流動コンクリートの材料分離にはモルタルと粗骨材の分離の他に、高い流動性を得るために用いられる高性能減水剤の多量添加によりコンクリート表面にペースト

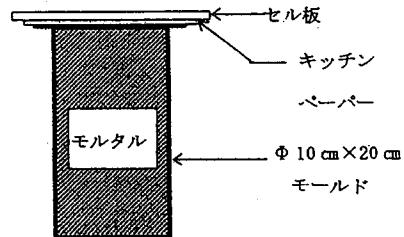


図-13 材料分離評価試験装置

表-5 使用材料

使用材料	摘要	
セメント (C)	普通ポルトランドセメント (比重3.16, 比表面積3700cm <sup>2</sup> /g)	
細骨材 (S)	川砂 (比重2.52, 粗粒率2.68, 吸水率1.61%)	
水 (W)	水道水	
増粘剤(VA)	ウェランガム	
高性能減水剤(SP)	$\beta$ -ナフタリンスルホン酸Na塩	

表-6 モルタルの配合

ケ-ス No.	W/C (%)	S/C	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )			VA添加 (W%)	SP添加 (Cx%)
			W	C	S		
1						0.0	2.0～6.9
2	30	0.8	323	1072	855	0.02	2.0～6.0
3						0.05	2.0～9.0

状の水が浮き上がる分離がある。この分離はポンプ圧送においては閉塞の原因となり、さらに打設したコンクリートにおいても粗骨材とモルタルとの分離を引き起こす原因にもなる。この高性能減水剤の多量添加による分離は材料の品質のばらつき、材料計量の誤差及び温度変化等によってしばしば生じるが、これを簡単かつ定量的に評価する方法がないのが実情である。

ここではこの種の分離を簡単かつ定量的に評価する試験方法を提案するとともに、その試験方法によってウェランガムを添加することによる材料分離に対する効果について検討した。

### a) 評価試験方法

高性能減水剤の多量添加による材料分離を評価する試験として次の方法を考案した。図-13に示すようにΦ10 cm×20 cmの軽量モールド内に試料を詰め、ストレートエッジで表面を平滑にし、その上にキッキンペーパーを置き、さらにその上にキャッピング用のセル板を置いて静置する。試料は高流動コンクリートあるいは高流動モルタルとする。静置4分後、キッキンペーパーの重量を測定する。使用したキッキンペーパーは表面をエンボス加工したものであり、厚さ0.28～0.35 mm、吸水度1.5秒(JIS S 3104に基づく)で、材質はパルプ100%

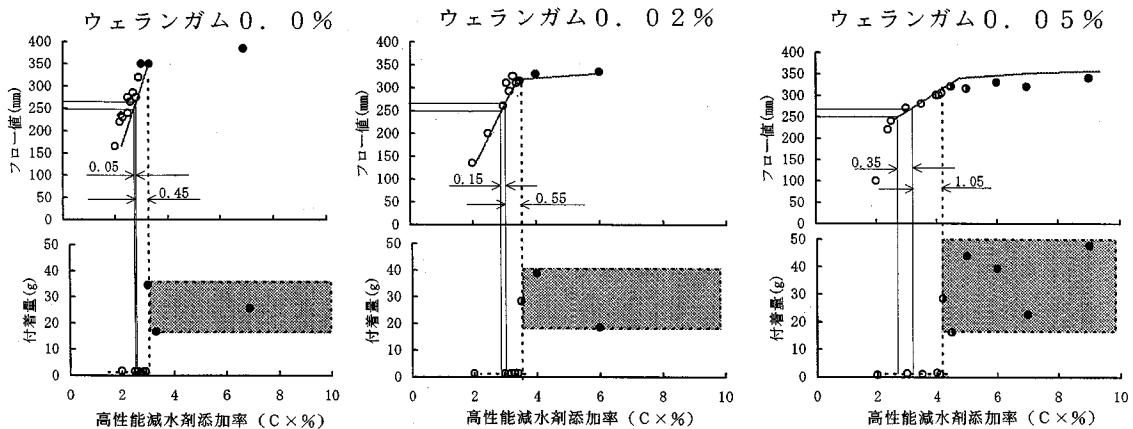


図-14 高性能減水剤添加率とフロー値及び付着量の関係

である。キッチンペーパーの大きさは 114 mm × 112.5 mm とする。材料分離の評価は、キッチンペーパーに付着したペーストの重量によって行う。このペーストは粘性が極めて小さくなつたものであり、ブリーディングとは異なるものである。

#### b) 試験の検証及びウェランガムの効果の検討

上述の評価試験に供したモルタルの材料及び配合を表-5及び表-6に示す。ウェランガムの添加率は単位水量に対し 0.0%, 0.02%, 0.05% の 3 水準とし、高性能減水剤の添加率を表-4 に示す範囲で変化させた。モルタルの練混ぜは、容量 11.4 ℥ のホバート型ミキサを使用し、細骨材、セメント、ウェランガム、水 + 高性能減水剤の順に投入し、低速 (106 rpm) 1 分、中速 (196 rpm) 1 分、高速 (358 rpm) 3 分の計 5 分間練り混ぜた。練り混ぜ終了後直ちにモルタルフロー試験にて静置フローを測定し、その後前述の材料分離の評価試験を行った。図-14 にウェランガムの添加率を変えた 3 ケースについて、各々高性能減水剤の添加率とキッチンペーパーに付着したペーストの重量（以下、付着重量と記す）との関係、高性能減水剤の添加率とモルタルの静置フローとの関係を示す。図中の○印は分離なしのもの、●印は目視観察によってペーストが浮き上がる分離が認められたもの、また●印は分離気味のものをそれぞれ示す。図に示すようにウェランガムの添加の有無にかかわらず、ある高性能減水剤の添加率を境として急激にペーパーへの付着量が大きくなつた。この結果と目視観察による結果はよく対応しており、付着量が急激に大きくなる高性能減水剤の添加率（以下、分離限界添加率と記す）を境にして分離の様子がはっきり認められた。ただし、ウェランガムを添加しない場合では分離の有無は分離限界添加率を境にして明確に表れたが、ウェランガムを添加した場合に分離の遷移領域がある結果となつた。

以上のように、今回考案した試験方法によってある程

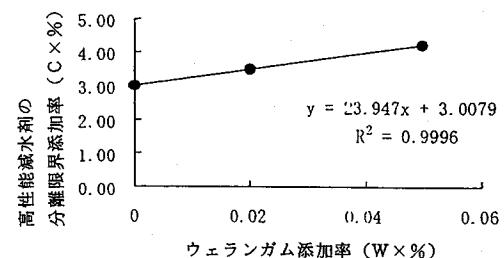


図-15 ウェランガム添加率と高性能減水剤の分離限界添加率の関係

度定量的に高性能減水剤添加による材料分離を評価できるものと考えられる。

次に、この評価試験方法によってウェランガムを添加した高流動コンクリートの材料分離について検討した。高性能減水剤の分離限界添加率は図-15 に示すようにウェランガムの添加率が大きくなるほど大きくなつた。また、モルタルの静置フローに着目すると、図-14 に示すように高流動コンクリートとして適していると考えられるモルタルの静置フロー 250 mm ~ 270 mm の範囲の高性能減水剤添加率の範囲は、ウェランガム添加率 0.0% で 0.05%，ウェランガム添加率 0.02% で 0.15%，ウェランガム添加率 0.05% で 0.35% とウェランガムの添加率が多くなるほど高性能減水剤添加率の範囲が広くなる、即ち、高性能減水剤の添加率の変化に対し、モルタルの静置フローの変化が小さくなつた。

また、高流動コンクリートに適した静置フローを得るために高性能減水剤の添加率と分離限界添加率との差は、ウェランガムを添加することによって大きくなる結果となつた。このことは、ウェランガムを添加することによって、材料分離に対してより安全な高流動コンクリートを製造できることを示すものである。

表一7 使用材料

使用材料	摘要
セメント (C)	普通ポルトランドセメント (比重3.16, 比表面積3400cm <sup>2</sup> /g)
石粉 (S D)	石灰石粉 (比重2.71, 比表面積3300cm <sup>2</sup> /g)
細骨材 (S)	山砂 (比重2.57, 粗粒率2.89, 吸水率1.60%)
高性能減水剤(SP)	$\beta$ -ナフタリンスルホン酸ナ塩
増粘剤(VA)	ウェランガム

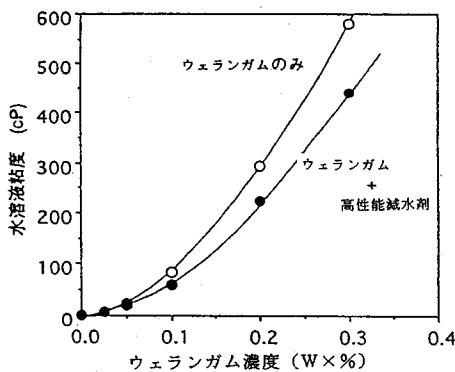


図-17 ウエランガムの濃度と水溶液粘度の関係

### (3) 流動性の保持

前述のようにウェランガムを添加することによって流動性の経時変化を小さくできることが分かった。ここでは、ウェランガムと高性能減水剤との相互作用の観点から流動性保持がもたらされるメカニズムについてモルタル試験によって検討した。

試験に供したモルタルの材料を表-7に示す。なお、ウェランガムの添加量が微量となるため、ウェランガムを水に溶解し0.2%水溶液に調整して使用した。モルタルはモルタルミキサにセメント321g, 石粉216g, 細骨材710g, 水175g(高性能減水剤及びウェランガムを含む)の順に投入し低速(63 rpm)1分, 高速(126 rpm)2分の計3分間練り混ぜた。

試験については、モルタルフロー試験における静置フローの経時変化、高性能減水剤の吸着量及び水溶液粘度の測定を行った。ここで、吸着量は、練上ったモルタルを3000 rpmで15分間遠心分離して得られた上澄水中の高性能減水剤量を紫外線吸光スペクトルによって測定して高性能減水剤の残存量を算出し、高性能減水剤の添加量と残存量との差から算出した。また、水溶液粘度については、高性能減水剤10g、所定量のウェランガム及び水を加えて100gに調整した水溶液の粘度をB型粘度計を用いて30 rpmで測定し、高性能減水剤とウェラ

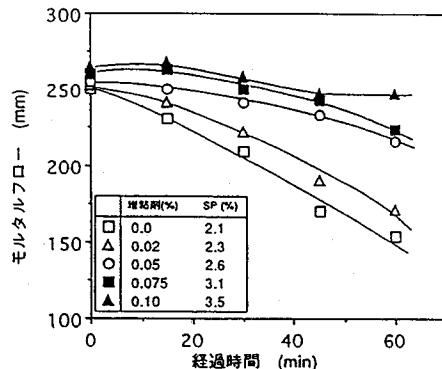


図-16 モルタルの静置フローの経時変化

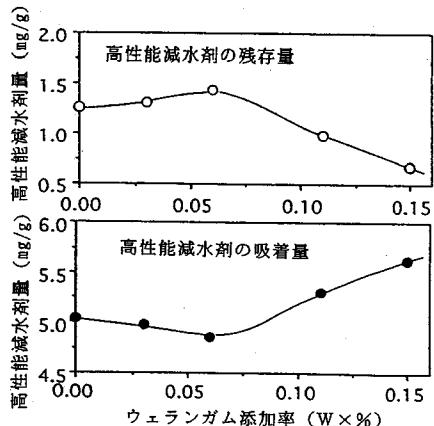


図-18 ウエランガム添加率と高性能減水剤の残存量及び吸着量の関係

ンガムの相互作用の大きさの指標とした。

練上りのモルタルの静置フローを高性能減水剤の添加量で260±10 mmに調整し、15分間隔で静置フローを測定した結果を図-16に示す。図に示すようにウェランガムの添加率の増大とともに初期の静置フロー260 mmを得るための高性能減水剤の添加率は増え、それに伴って静置フローの経済的な低下が小さくなる結果となった。ここでウェランガムの添加によって高性能減水剤の添加率が増大しても今回試験を行ったすべてのケースで前述の高性能減水剤多量添加による材料分離は認められなかった。この理由として、ウェランガムが高性能減水剤を拘束していることが考えられた。そこで、ウェランガムと高性能減水剤の相互作用について考察するため、ウェランガムの水溶液、及びウェランガムと高性能減水剤の水溶液の粘度を測定した結果を図-17に示す。高性能減水剤の10%水溶液にウェランガムを添加していくと、ウェランガムの水溶液に比べて粘度が低下した。高性能減水剤の10%水溶液の粘度は3.6 cpであるので、高性能減水剤単独の粘度による影響は無視できる。ウェ

ランガムと高性能減水剤が共存した場合の粘度低下については、水に対する溶解性の低いウェランガムと高性能減水剤の拘束物が形成され、液相中のウェランガムの量が減少したことによるものと推察される。このことによって、高性能減水剤の分散性能もウェランガムによる拘束によって低下し、材料分離を抑制しているものと考えられる。

図-18にウェランガムの添加率と高性能減水剤の吸着量及び残存量の関係を示す。図に示すように高性能減水剤の添加率2.6%ではウェランガムの添加率0.05%付近で高性能減水剤の残存量が最大となり、吸着量が最小となった。今回の試験では図-17からも吸着量はセメントに吸着した高性能減水剤とウェランガムに拘束された高性能減水剤の和であると考えられるが、ウェランガムが高性能減水剤を拘束する程度によって、遠心分離によって絞り出される高性能減水剤が存在し、この高性能減水剤は試験結果としては残存量として検出されるものと考えられる。このことを図-18にあてはめると、ウェランガムの添加率を増していくとウェランガムがセメントに吸着する高性能減水剤をある程度阻害する一方、ウェランガムが弱い拘束力で高性能減水剤を拘束することが考えられる。この拘束は弱いものであり、モルタルの分離は抑制するが遠心分離で容易に分離し、その結果として高性能減水剤の残存量がウェランガムの添加率増大とともに大きくなつたものと考えられる。このウェランガムに拘束された高性能減水剤が経時にセメントの分散に寄与する、いわゆる徐放性を付与するものと考えられる。また、ウェランガムの添加率をさらに増大させると、高性能減水剤は強い拘束力で拘束されるため、高性能減水剤の残存量も低下し、コンクリートの流動性低下にも影響するものと考えられる。この限界のウェランガムの添加率は高性能減水剤の添加率によって異なり、適正なウェランガムの添加率及び高性能減水剤の添加率が存在するものと考えられる。

#### 4. 結 論

高流動コンクリートの流動性を安定させる効果を有する増粘剤ウェランガムについて、その基礎物性を実験的に検討するとともに、ウェランガムをコンクリートに添加することによる高流動コンクリートの流動性、間隙通過のしやすさ、材料分離抵抗性、さらに自己充填性への影響について詳細に検討した。その結論は以下のとおりである。

(1) ウェランガムの水溶液の粘度は、アルカリ溶液において若干大きくなるが、カルシウム濃度0~10%の範囲ではほぼ同じであり、またpH 2~12の範囲ではほぼ同じである。この性質は他のセルロース誘導体系増粘剤や

アクリル系増粘剤に見られないものである。

(2) ウェランガムの水溶液の粘度は、温度5~30°Cの範囲でほとんど変化しない。これはウェランガムの分子構造が温度によって変化するためであると考えられ、この性質がウェランガムを用いた高流動コンクリートにおいて温度変化によるスランプフローの変化が小さいことの理由の一つであると考えられる。

(3) ウェランガムの水溶液は、静止状態で粘性が大きく、変形が加わるに従って粘性が低下する性質(ショードプラスチック性)を強く持つ。これはウェランガムの化学構造における側鎖の数及び長さに起因する他、超会合状態を取りやすい化学構造であるためと考えられる。

(4) ウェランガムをコンクリートの単位水量に対して0.05%添加することによって、高流動コンクリートの流動性や間隙通過のしやすさを安定させるだけでなく、自己充填性を向上させ、スランプフロー50~70 cmの幅広い範囲で優れた自己充填性を付与する効果がある。

(5) 高性能減水剤の多量添加による材料分離を定量的にかつ簡易に評価する試験方法を提案した。この方法はフレッシュコンクリートあるいはモルタルの上表面にキッキンペーパーを置き、数分後に付着したペーストの量を測定するものである。

(6) ウェランガムをコンクリートに添加することによって、高性能減水剤の分離限界の添加量を大きくするとともに、高流動コンクリートとしての高性能減水剤の適正添加量と分離限界添加量の差を大きくし、材料分離に対してより安全な高流動コンクリートを製造できる。

(7) ウェランガムの添加に伴って高性能減水剤の增量が必要となり、それらの相互作用によって高流動コンクリートの流動性を保持させる性質を付与させることができるものと考えられる。

謝 辞：本研究は長岡技術科学大学 丸山久一教授研究グループの研究の一部であり、実験実施にあたって、花王(株)田中秀輝氏、泉達男氏、三晶(株)吉崎政人氏、長岡技術科学大学大学院修士課程 稲葉美穂子さん、皆口正一君より多大の御助力を頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 小沢一雅、前川宏一、岡村甫：ハイパフォーマンスコンクリート－コンクリート構造物の信頼性向上に最も有効な材料－、土木学会誌、1989.4.
- 2) 例えば、岡村甫、小沢一雅：(解説)締固め不要コンクリートの可能性と課題、コンクリート工学、Vol.30, No.2, 1992.
- 3) 小沢一雅、坂田昇、岡村甫：ロート試験を用いたフレッシュコンクリートの自己充填性評価、土木学会論文集、No.490, V-23, 1994.5.

- 4) 万木正弘, 坂田昇, 岩井稔: 特殊増粘剤を用いた締固め不要コンクリートに関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 14, No. 1, 1992.
- 5) 坂田昇他: 高流動コンクリートの配合が施工性及び充填性に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 15, No. 1, 1993.
- 6) P.E. Jansson, B. Lindberg and P.A. Sandford: Structural Studies of an Extracellular Polysaccharide (S-130) Elaborated by Alcaligenes ATCC 31555, *Carbohydr. Res.*, Vol. 139, 1985.
- 7) I.T. Norton et al.: Mechanism and Dynamics of Conformational Ordering in Xanthan Polysaccharide, *J. Mol. Biol.*, Vol. 175, 1984.
- 8) 加藤忠哉, 德谷直志, 高橋彰: 節剤コーティング用水溶性セルロース誘導体の分子量及び分子量分布測定, 高分子論文集, Vol. 39, 1982.
- 9) F.R. Dintzis, G.E. Babcock and R. Tobin: Studies on Dilute Solutions and Dispersions of the Polysaccharide from *Xanthomonas Campestris* NRRL B-1459, *Carbohydr. Res.*, Vol. 13, 1970.
- 10) T. Sato, S. Kojima, T. Norisuye and H. Fujita: Doubule Stranded Helix of Xanthan in Dilute Solution, *Polymer J.*, Vol. 16, 1984.
- 11) K.S. Kang and J. Pettitt: Xanthan, Gellan and Rhamnose, *Industrial Gums*, Third Edition, 1993.
- 12) 坂井吾郎他: 特殊増粘剤が高流動コンクリートの流動性を安定させる効果, 第37回材料連合講演会論文集, 1993.9.
- 13) A.D. Rees: Shapely Polysaccharides the eighth colworth medal lecture, *Biochem. J.*, Vol. 126, 1972.
- 14) 田幸正邦, 永浜伴紀, 野村男次: キサンタンガムの非ニュートン流体と動的粘弹性, 日本農芸化学会誌, Vol. 51, 1977.
- 15) 新藤竹文他: 超流動コンクリートの基礎物性に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 13, No. 1, 1991.

(1995.5.15 受付)

## BASIC PROPERTIES OF VISCOSITY AGENT WELAN GUM AND EFFECTS ON SELF-CONSOLIDATING PROPERTY OF FRESH CONCRETE

Noboru SAKATA, Kyuichi MARUYAMA and Masayosi MINAMI

It has been reported that suitable quantity of the viscosity agent welan gum, a kind of natural water soluble polysaccharide, is very effective for stabilizing the rheological property of highly fluidized concrete. In this paper, we have just studied basic properties of welan gum experimentally and effect of welan gum on fresh concrete such as self-consolidating property. As a result, we understand that viscosity of welan gum's water solution is not affected by calcium-concentration and pH, except for a little bit high viscosity in alkaline solution. And we learned that it stabilizes the rheological property and mobility in small space of highly fluidized concrete to apply suitable quantity of welan gum for concrete, in addition, the product provides long term stability and improves self-consolidating property in wide range of slump-flow. We made clear partially how the product provides these effects.