

# 論文 新規特殊増粘剤を用いたエアームタルおよび可塑性注入材の基礎物性

山室 穂高\*1・宮本 定治\*2・小柳 幸司\*3

**要旨**：無機粉末を使用したスラリー系のレオロジー特性を自由に制御できる新規の特殊増粘剤を開発した。本剤は分子量数百の低分子化合物であり，その特異なレオロジー挙動によりスラリーに高い材料分離抵抗性，特に，水中分離抵抗性を付与できる特長を有している。本研究では，補修材として使用されるエアームタル及び可塑性注入材について，本剤の適用検討を行った。本剤の特長を引き出すことができる起泡剤種の選定，水が存在する環境下でのモルタル飛散に伴う濁度やpHの影響について検討し，水中不分離性の高い補修材の製造技術確立への可能性を示した。

**キーワード**：増粘剤，水中不分離性，エアームタル，可塑性，補修，補強

## 1. はじめに

既設トンネルの覆工背面には，建設時の施工方法や長期間にわたる地下水の侵食等に起因する空洞が存在することが多く，構造物の耐久性向上を目的に，その補修方法として空洞充填注入工法が一般に採用されている。従来，空洞充填に使用されてきたエアームタルは，流動性が大きくまだ固まっていない状態であるため，覆工のひび割れや目地から漏出し易く，地盤条件，特に地下水に対する材料分離抵抗性が低いといった欠点があった。近年では，これら問題点を改善した水中不分離性を有する可塑性注入材の開発が盛んに行われている<sup>1),2),3)</sup>。また，既設構造物の空洞充填の他にも最近のシールド工事のように，シールド機で掘進する際に発生する空洞にシールド機のテールから注入材を直接充填する工法がある<sup>4)</sup>。この場合，特に可塑性剤として珪酸Na（水ガラス）を使用した場合には，流動性を消失する時間（ゲル化時間）が数十秒かかるため，周囲の水によって注入材が希釈されたり，材料分離を起こす問題がある。また，前述の可塑性注入材の場合でも，ゲル化時間がほぼ瞬時であるため地下水の影響は少ないものの，

湧水が多いあるいは地下水流が早い場合には，まだ改善の余地が残されている。

最近，コンクリートに高い粘弾性を付与でき，セメントの水和反応を抑制しない新規特殊増粘剤が開発された<sup>5)</sup>。本剤は，スラリー中で分子会合により高分子状の大きな高次構造体を形成する。この高次構造体によってスラリーに高い材料分離抵抗性を付与することができ，また通常の増粘剤がせん断力によって切断されるのに対し，本剤は分子間力によって構造体を形成するため，切断されても容易に再結合・再融合し，安定した増粘効果を発揮する特長を有する。

本研究では，特殊増粘剤の用途の一例としてエアームタルや可塑性注入材への適用を試み，特に，水が存在する環境下でのモルタルの挙動，硬化物性および可塑性検査などの基礎物性について検討を行った。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料および配合条件

使用材料を表-1，代表的なモルタル配合条件を表-2に示した。また，増粘剤を添加した各種のスラリー試験は，W/C=70%で評価した。

\*1 花王（株）化学品研究所 主任研究員 グループリーダー 工修（正会員）

\*2 花王（株）化学品研究所 研究員 工修

\*3 花王（株）化学品研究所 研究員

表－1 使用材料

材名	構成材料名	記号	材料特性
セメント	普通ポルトランドセメント	C	密度：3.16g/cm <sup>3</sup> ，比表面積：3270cm <sup>2</sup> /g
細骨材	三重産川砂	S	密度：2.60 g/cm <sup>3</sup> ，FM2.59
混和剤	増粘剤	VT	特殊増粘剤（A成分，B成分）
	起泡剤	PS	動物性タンパク系
		AS	アニオン系界面活性剤
		BS	ベタイン系界面活性剤
可塑剤	I	硫酸アンモニウム（試薬）	

本特殊増粘剤は，A成分とB成分からなり，両成分を混合することで粘性を発現する特徴を有する。

## 2.2 実験方法

### (1) セメントスラリー試験

① スラリー調製法；セメントスラリーは，水とセメント粉体に特殊増粘剤A成分を添加し，ハンドミキサーで30秒間練り混ぜた後，特殊増粘剤B成分を添加し，更に60秒間攪拌して調製した。

② 高次構造体観察（クライオSEM測定）；本剤を添加した高炉スラグスラリー（W/P400%，A成分：B成分=1：1，添加量2.5%）を液体窒素で冷却した銅版上で圧着して急速凍結し，クライオユニットを装着した電界放射形走査電子顕微鏡S-4000（日立製）を用いて，観察を行った。走査条件は7.5kVとした。

③ レオロジー測定（粘度）；調製したスラリーを300mlビーカーに300ml投入し，回転粘度計（RION CO., LTD）を使用し，回転速度62.5rpm，備付けのローター1号（φ24×53×166）で粘度測定を行なった。尚，モルタルについても同様の試験方法で行った。

### (2) モルタル試験

モルタルミキサーに表－2の配合に示したセメント，砂および水を投入し，低速回転（63rpm）で2分間攪拌後，あらかじめ所定の濃度に希釈調製した起泡剤を発泡機で発泡させ，23.5g/450mlの泡を添加し1分間攪拌した。その後，特殊増粘剤A成分を添加（30秒攪拌）した後，特殊増粘剤B成分を添加（1分間攪拌）し，エ

アーモルタルを調製した。可塑化は，上記の通り調製したエアモルタルに3.6%硫酸アンモニウム水溶液を51.8g添加し，30秒間攪拌した。流動性の評価は，コーン（φ80×80mm）にモルタルを詰め，コーンを引き上げた後のモルタルの広がり（静置フロー値）を測定した。空気量は質量法で測定し，圧縮強度は，直径5cm，高さ10cmの供試体を作成し，標準養生材齢7,28日で測定した（JSCE G505）。水中分離抵抗性は，pHおよび濁度を指標とした。pH測定は，容積19.24リットルの水槽に水道水13.18リットルを張り，試料を詰めたコーン（φ50×50mm）を水中で抜き取った直後から10分間，経時的に測定を行った。濁度は，2Lビーカーに水1.5Lを入れ，モルタル500gを投入した後，投入直後および2分間攪拌後（50rpm）に水溶液をサンプリングした。サンプルは，紫外分光光度計（島津製作所製UV-160A）により波長600nmの光源用いて吸光度を測定した。最後に，セメント粒子濃度と吸光度の検量線を使用して濁度を求めた。

尚，設計品質管理値は，エアモルタルの生比重1.14±0.1，フロー値200±25mm，空気量43±5%とした。

表－2 モルタル配合

W/C (%)	s / c	練混ぜ量 (g/batch)		
		W	C	S
71	2.0	214	300	600

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 特殊増粘剤の基礎物性（スラリー試験）

#### (1) 増粘特性

本剤の増粘挙動を図-1に示した。本剤は、A成分（マイナス荷電を有する）とB成分（プラス荷電を有する）を混合することで粘性を発現する。A、B各成分は、それ自体にはスラリーに粘性付与機能は無く、無添加のスラリーと同粘度であった。一般にコンクリートに使用される増粘剤は水溶性高分子と呼ばれ、分子の絡み合いと吸着作用により大きな増粘効果が得られ、分子量的には数十万以上である<sup>5)</sup>。一方、本特殊増粘剤は、コンクリートに使用される起泡剤程度の数百といった分子量であるため各成分については全く増粘作用が無いが、A、B両成分をスラリーに添加すると添加量の増加に伴い粘度が増大した。これはA成分とB成分が電氣的に結合し、添加量によっては分子量数百万以上の非常に大きな高次構造体を形成したためである。

### (2) A成分とB成分のモル比の影響

A成分とB成分の合計添加量を3%と一定にした場合のセメントスラリーの粘度を図-2に示した。各成分単独を意味するモル分率0及び1の粘度は無添加と同様であった。A成分のモル分率の増加と共に粘度が増大し、モル分率0.5付近、即ち、モル比1:1で粘度が最大値を示した。さらにA成分のモル分率を高くすると、逆に粘度は低下した。この現象は、本特殊増粘剤の性能は、A成分とB成分が会合することで発現するが、そのモル比によって形成される高次構造体の大きさが変化するためと考えられる。従って、以後の実験は、A成分とB成分をモル比1:1で添加することにした。

### (3) 高次構造体観察

本剤がスラリー中でどのような構造を形成しているのかを調べるため、クライオSEM観察を行った。図-3に示すように、A、B各成分は分子量数百の低分子でありながら、粒子を取り囲む水相部分に網目状の構造体の形成が観察された。本剤は、この3次元的な絡み合いによってスラリー系に特異な粘弾性を付与できると考察した。

以上の新規特殊増粘剤の特性を考慮し、エア

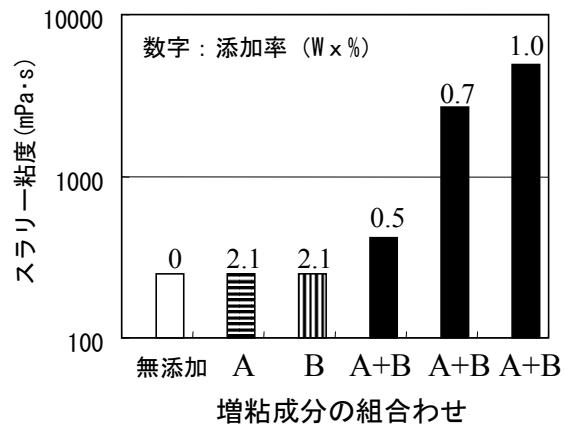


図-1 特殊増粘剤の増粘挙動

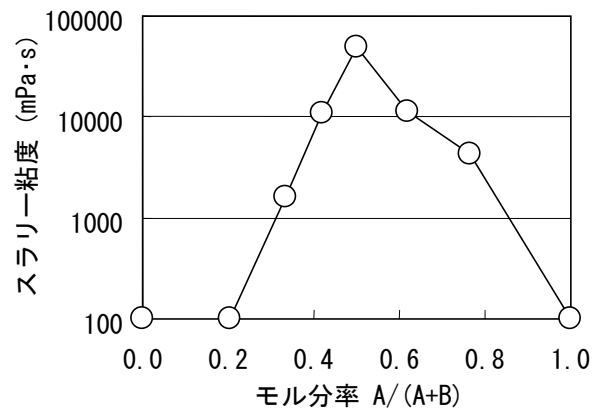


図-2 モル分率がスラリー粘度に及ぼす影響

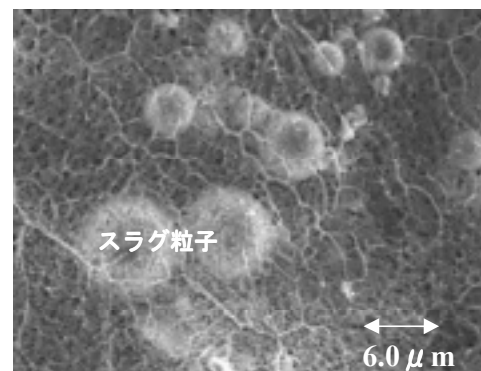


図-3 高次構造体のクライオSEM画像

ーモルタルおよび可塑状注入材への適用検討を行った。

## 3.2 エアーモルタルおよび可塑状注入材の検討

### (1) 起泡剤の影響

起泡剤には、大きく動物タンパク質系と界面

活性剤系がある。一般に、前者は泡強度が高いため主としてエアームルクや多量の気泡を連行する場合に使用され、後者は骨材を用いた通常のエアーモルタルに使用される。従って、本剤の特長を最も引き出すことができる起泡剤種の選定を行った(図-4)。本剤の濃度4%水溶液を調製し、各種起泡剤を添加した結果、動物タンパク質系(PS)が最も大きく粘性低下を引き起こした。また、同じ界面活性剤系でもベタイン系(BS)は高濃度添加しても本剤の粘性に与える影響が小さい一方、アニオン系(AS)はPS程ではないにしろ、活性剤濃度の増大に伴い粘性低下する傾向が認められた。以上の結果から、本増粘剤は、A成分とB成分からなる高次構造体によって独特の粘弾性を発現するため、PS、ASでは本剤との相互作用が強く、起泡剤が高次構造体の形成を阻害したため十分な大きさの構造体を得られないため減粘したと考えられる。

図-5に、セメントと砂を配合した実際のエアーモルタル系を使用し、水溶液系で観察された現象について確認した結果を示した。モルタル系での起泡剤濃度は0.15%以下と低い添加領域であるため水溶液系ほど顕著ではないが、やはり水溶液系と同じ傾向が認められた。

### (2) 空気量の安定性

次に、連行した空気量の安定性について検討した(図-6)。測定方法は、エアーモルタル調製後、空気量を測定し、気泡に対する負荷としてフロー測定を行った後、再度、空気量を測定することで空気量の変動を見た。

その結果、各起泡剤ともにフロー測定前後で大きな空気量の減少は認められず、品質管理値以内に入る結果となった。

### (3) エアーモルタル強度

本検討で調製したエアーモルタルの強度試験結果を表-3に示した。一般に、空洞を充填して構造物と周辺地盤とを安定させるには、注入材が周辺地盤と同程度の強度があれば良いと考えられている。このような考えから28日強度としては、既設のトンネル裏込めでは1.0~1.5N/

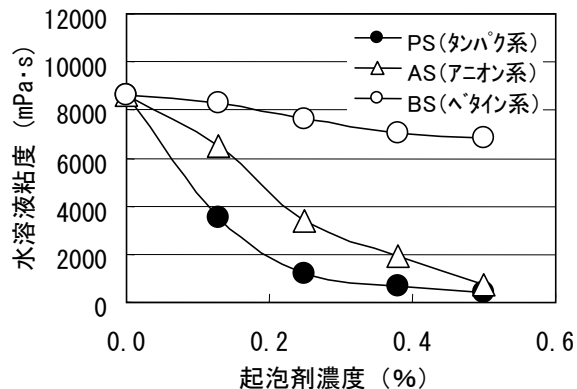


図-4 起泡剤種が水溶液粘度に及ぼす影響

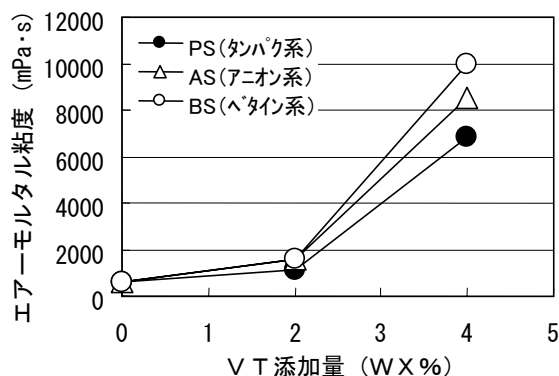


図-5 起泡剤種別のエアーモルタル粘度

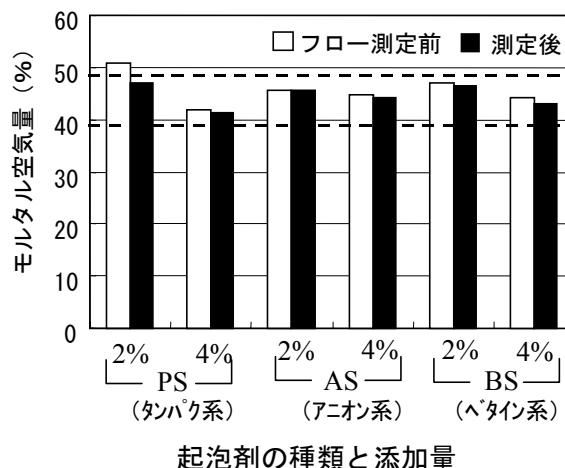


図-6 空気量安定性

mm<sup>2</sup>を目安として設定されている。本試験結果では、本剤を添加した配合(No.2, 3, 5, 6)では、材齢7日以降に1N/mm<sup>2</sup>以上、材齢28日

表-3 エアーモルタル強度

実験 No.	起泡剤種	VT 添加量 (%)	空気量 (%)	圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )	
				$\sigma_7$	$\sigma_{28}$
1		0.0	40.0	1.89	3.04
2	PS	2.0	43.8	1.30	2.13
3		4.0	42.3	1.43	2.30
4		2.0 (無発泡)	9.6	5.66	9.65
5	BS	2.0	44.9	1.13	1.70
6		4.0	41.9	1.52	2.35
7		2.0 (無発泡)	13.8	4.47	7.11

では 1.5N/mm<sup>2</sup>以上の圧縮強度を発現しており、上述の裏込め用注入材としては十分な強度を確保できていると考えられる。また、本剤を添加した配合では、添加しない配合 (No.1) と比較して、若干、強度が低下する傾向が認められたが、これは本剤による界面活性特性により、空気量が多めに連行されたことも理由として考えられる。参考として、無発泡状態の強度結果も合わせて記載した。

#### (4) 水中分離抵抗性

本特殊増粘剤を添加したエアーモルタルの水中分離抵抗性について検討を行った結果を図-7 (無攪拌) に示した。尚、比較として起泡剤 PS で調製したエアーモルタルに可塑剤 (I) を添加した可塑状注入材を用いた。その結果、本実験条件では比較の濁度が 1474.8ppm であったのに対し、本剤を 2% 添加したモルタルは濁度の減少が認められ、特に、BS で調製したモルタルは、半分以下の濁度となった。これは、BS で調製したモルタルは PS で調製したモルタルに比べ、粘弾性が十分に発現しているため水中分離抵抗性が優れたためと考えられる。しかしながら、本剤の添加量を 4% にすることで、PS および BS 間で差が無くなると共に、更に濁度の減少が認められ、比較に対して七分の一以下まで低下することが可能となった。次に、注入箇所の地下水流が早い場合を想定し、攪拌羽根を 50rpm、2 分間の条件で攪拌した後、上澄水をサンプリングし同様に測定した結果を図-8 に示す。その結果、PS および BS 共に比較の濁度 1600ppm よりも低いものの、無攪拌時の 2 倍以上の濁度上昇

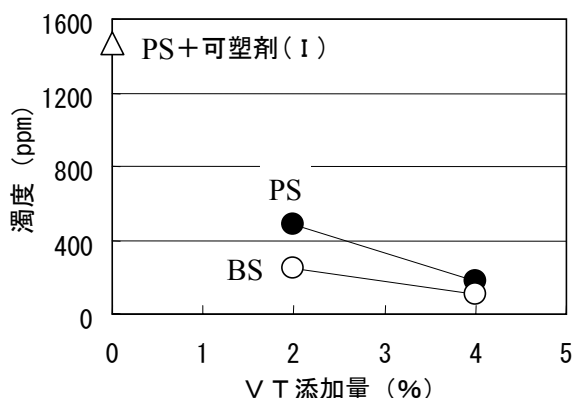


図-7 水相中の濁度 (無攪拌)

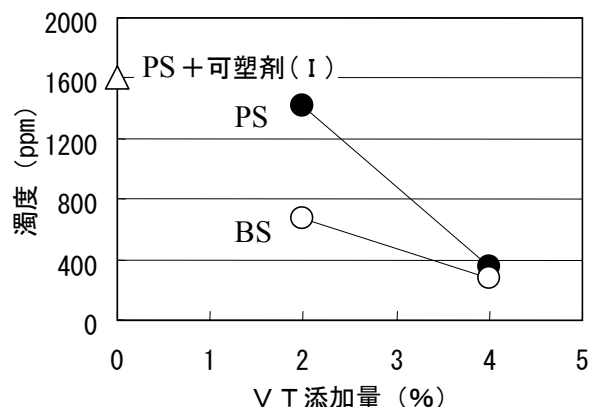


図-8 水相中の濁度 (攪拌: 50rpm, 2分間)

が認められた。これは、比較が 2 分間の間に可塑剤によって十分に固結状態になったため、無攪拌時に比べて濁度の上昇が抑制されたと考えられる。本剤を 4% 添加したエアーモルタルは、無攪拌時に比べて増大傾向にはあるものの、濁度 400ppm 以下であった。

次に、水相の pH について検討を行った結果を 図-9 に示した。その結果、通常のエアーモルタルは水に希釈されセメント粒子が飛散したため、測定と同時に pH は急上昇し、測定開始 2 分後に pH10 付近まで上昇した。一方、本剤を添加したモルタルは測定開始から 10 分後でも pH7.5 付近で推移した。また、可塑剤を添加したモルタルは、本実験条件では水相の濁りもかなり抑制され、pH10 までは至らなかったが、pH の経時的な上昇は認められた。

#### (5) 可塑化検討

これまでの検討で、エアーモルタル自体の空気量安定性および圧縮強度については管理規格値を満足する結果が得られ、特に水中分離抵抗性が大きいモルタルを製造することができた。次に、限定注入が可能となる可塑化検討を行った (図-10)。その結果、今回の実験条件では可塑剤添加後の 1 分後のフローは約 40mm 低下する傾向が認められた。また、可塑剤を 2 倍量添加した場合は、約 70mm ほどフロー値が低下した。一般に可塑剤の種類や使用する材料種により可塑状固結強さは、フロー値だけからの判断は難しいとされているが、本実験条件では、試験室レベルではあるものの可塑剤添加による可塑性付与が可能であることが示された。

#### 4. まとめ

新規特殊増粘剤のエアーモルタルおよび可塑状注入材への適用の可能性について、以下の知見が得られた。

- (1) 特殊増粘剤を使用したエアーモルタルを調製する場合、起泡剤は界面活性剤系 (BS) が粘弾性の観点から適している。
- (2) 特殊増粘剤を添加したエアーモルタルは、圧縮強度などの硬化物性への影響が小さく、濁度や pH の測定結果から高い水中分離抵抗性を有していることが分かった。
- (3) 可塑剤として硫酸アンモニウムを使用することで、特殊増粘剤を使用したエアーモルタルに可塑性を付与できた。

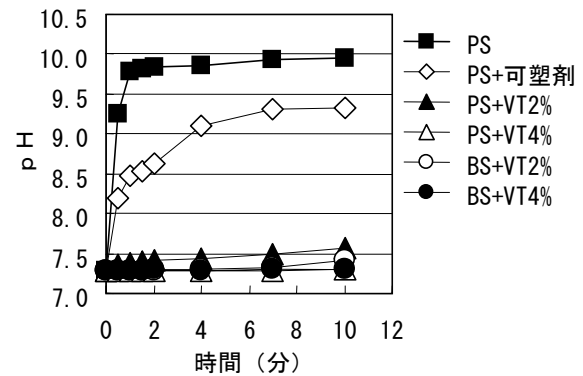


図-9 水相 pH の経時変化

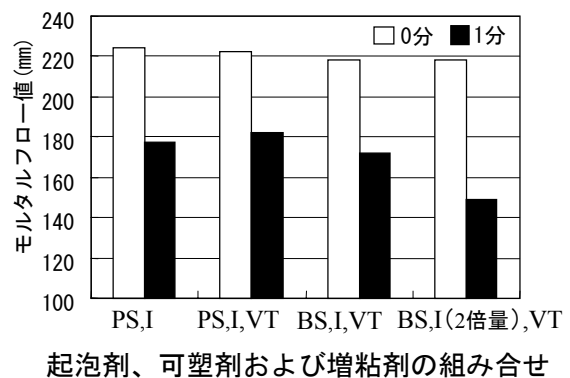


図-10 可塑剤の添加効果

#### 参考文献

- 1) 坂本淳, 領家邦泰, 新藤竹文, 石井宏明: 可塑性を有するトンネル覆工背面空洞注入材の材料特性に関する研究, コンクリート工学, Vol.25, No.1, pp.1865-1870, 2003
- 2) 橘大介, 河野重行, 朝倉俊弘: トンネル覆工背面新充填材料の開発, コンクリート工学論文集, 第11巻第3号, pp.129-138, 2000.9
- 3) 上垣義明, 友石研二, 青木茂: 水中・地下空洞モルタル充填工法 (スペースパック工法) の開発, 電力土木, No.296, pp.155-156, 2001.11
- 4) 三木五三郎, 下田一雄著: 可塑状グラウト注入工法, 相模書房, 2001.7
- 5) 山室穂高, 小柳幸司, 横関康裕, 松原功明: 新規特殊増粘剤を用いたペーストおよび軽量高流動モルタルの基礎物性, コンクリート工学, Vol.25, No.1, pp.1307-1312, 2003