セルロースエーテルを添加した二液性可塑状グラウトの基礎的研究

信越化学工業（株）正会員　○小西　秀和・山川　勉

1. はじめに

セメント系の裏込め注入グラウトは，その施工方法によって，一液性グラウトと二液性グラウトに大別される。一液性グラウトの欠点としては，材料分離による強度の不均一化，ブリーディングなどが挙げられ，その欠点を補うべく，近年では A 材（主材）・B 材（可塑材）から構成される二液性可塑状グラウトが主流となりつつある。二液性可塑状グラウトは，各液を別々に圧送し，注入箇所付近で二液を合流混合する施工方式であり，即座に含水ゲル状物を形成する。

また，セルロースエーテル系の水溶性高分子（以下，CE）は，その保水性を活かし，古くから左官用モルタル，タイル張付け材などのセメントモルタルに使用されてきた。土木用途については，ブリーディング低減，材料分離抵抗性付与などを目的として，水中不分離性コンクリート，高流動コンクリートなどの特殊コンクリートに使用されている。

本検討では，CE 添加により水中不分離性，材料分離抵抗性，高流動性を付与できる二液性可塑状グラウトの開発を目的とし，材料設計の観点から検討を行った。

2. 実験概要

2.1. 使用材料

表 1 に実験に使用した原材料，表 2 に CE の物性を示す。表 2 の HPMC はヒドロキシプロピルメチルセルロース，HEMC はヒドロキシエチルメチルセルロース，HEC はヒドロキシエチルセルロース，MC はメチルセルロースを示す。

表 1　原材料

材料	種類	記号
セメント	普通ポルトランドセメント 密度 3.16 g/cm^3	OPC
フライアッシュ	JIS Ⅱ 種灰 密度 2.20 g/cm^3	FA
消石灰	試薬一級	CH
可塑剤	アルミン酸ナトリウム	SA
セルロースエーテル	表 2 に記載	CE
消泡剤	オキシアルキレン系	DF
可塑化調整剤	表 5 に記載，試薬一級	PM

表 2　CE の物性

CE の種類	重量平均分子量 × 10^4 (g/mol)	化学構造
CE-1	50	HPMC
CE-2	50	HEMC
CE-3	50	HEC
CE-4	50	MC

2.2. 因子と水準

本実験の因子と水準を，表 3 に示す。

表 3　因子と水準

因 子		水 準
CE	種類	HPMC，HEMC，HEC，MC
	添加量	0，0.5，1.0 kg/m^3
CH	添加量	0，20.0，30.0，40.0 kg/m^3
SA	添加量	9.0，13.5，18.0 kg/m^3
PM	種類	無機塩類の違い
	添加量	0，3.0 kg/m^3

2.3. 実験配合

本検討の配合例を表 4 に示す。A 材はセメント，B 材はフライアッシュを主成分として構成する。

表 4　配合例

	単位量 (kg/m^3)	
種類	A 材（主材）	B 材（可塑化材）
OPC	370.0	-
CH	20.0	-
CE	1.0	1.0
DF	0.3	0.3
FA	-	370.0
SA	-	9.0
PM	-	3.0
W	374.0	327.0

3. 実験方法

3.1. 混練方法

5 リットルのモルタルミキサーに表 4 に示す A 材及び B 材を個々に粉体のまま混合しておき，所定量の水を入れたミキサーに粉体を入れ，高速にて 3 分間混合した。混合終了後，直ちに両液をモルタルミキサーに入れ，低速にて 15 秒間混合して可塑状グラウトを得た。尚，練混ぜ量は各 1.5 リットルとした。また，グラウトの練り上がり温度は，20±3 ℃ となるように材料温度を調整した。

3.2. 試験方法

流動性試験として，NEXCO 規格試験方法であるシリンダー法（高さ 80 mm，内径 80 mm の容器）により評価を行った。2 液混合直後，シリンダーにグラウトを充填し，所定時間経過後にフロー値を測定した。

4. 実験結果と考察

4.1. アルミン酸ナトリウム（SA）の検討（図 1）

A 材中の CH 及び B 材中の PM を無添加の条件で，B 材中の SA 量を変動させ，流動性評価を行った。CE は，CE-1 を A 材・B 材に各 1.0 kg 使用した。結果を図 1 に示す。CH 及び PM 無添加の条件では，可塑剤

キーワード　可塑状グラウト，二液性，セルロースエーテル，可塑化調整剤，無機塩類，フロー試験
連絡先　〒942-8601　新潟県上越市頸城区西福島 28 番地 1　信越化学工業（株）合成技術研究所　TEL 025-545-5805

である SA を増量させてもゲル化は進まなかった。SA などのアルミニウム塩によるゲル化には，アルカリ性条件下である必要があるため，速やかにゲル化が進まなかったと考えられる。

4.2. 消石灰（CH）の最適量の検討（図 2）

二液混合時のゲル化を促進するべく，pH 調整助剤として CH の添加を検討した。SA の添加量を 9.0 kg に固定し，CH 添加量による影響を確認した。また，CE は，CE-1 を A 材・B 材に各 1.0 kg 使用し，PM は無添加の条件で試験を行った。結果を図 2 に示す。CH 量を上げることで，ゲル化タイムを短く設定する事ができた。CH 添加により，系内が最適な pH になることで，ゲル化が促進されたと考えられる。粉体量増加によるハンドリング面（材料粘性増加）を考慮し，20.0 kg を最適量とした。

4.3. 可塑化調整剤（PM）種類の影響（表 5）

ゲル化タイムを短くする方法として，CH 増量以外のアプローチの検討を行った。本検討では，少量でもゲル化に有効な PM として，無機塩類の探索検討を行った。CE は，CE-1 を A 材・B 材に各 1.0 kg，CH は 20.0 kg，SA は 9.0 kg，PM は 3.0 kg にて試験を行った。結果を表 5 の試験 No.1-15 に示す。PM の水への溶解度及び溶解時の pH，カウンターイオンなどによりゲル化の度合が異なることが分かった。

4.4. CE の化学構造の影響（表 5）

CE の種類を変えた結果を表 5 の試験 No.16-19 に示す。尚，CE は A 材・B 材に各 1.0 kg 使用し，PM は $CaCl_2$ を 3.0kg，CH は 20 kg，SA は 9.0 kg とした。化学構造の違いによりゲル化度合の異なることが明らかとなった。また，CE-3 に示す HEC の場合，ゲル化が起こり難いことが分かった。

4.5. CE 添加量の影響（図 3）

CE 添加量によるゲル化の度合の違いを見極めるべく，CE-1 を 0, 0.5, 1.0 kg（A 材・B 材共通）で試験を行った。尚，CH は 20.0 kg，SA は 9.0 kg，PM は KCl を 3.0 kg 使用した。結果を図 3 に示す。CE 添加量を増加するに従い，ゲル化タイムが伸びる傾向が認められ，CE の添加量によりゲル化タイムを任意にコントロールできることが明らかとなった。これは，SA によるゲル化反応をセメント粒子への CE の吸着により，一時的に阻害していると考えられる。

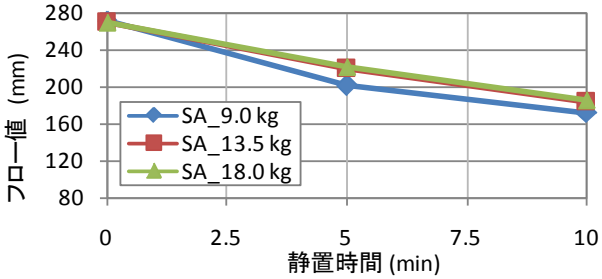

図 1　アルミン酸ナトリウム（SA）添加量の影響

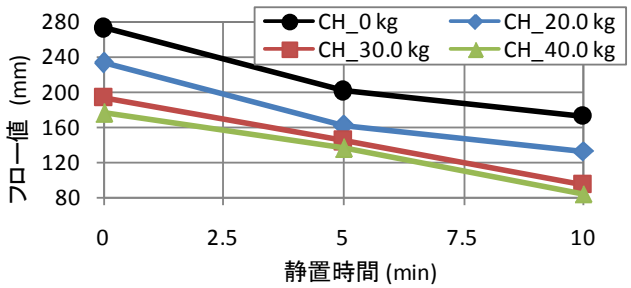

図 2　消石灰（CH）添加量の影響

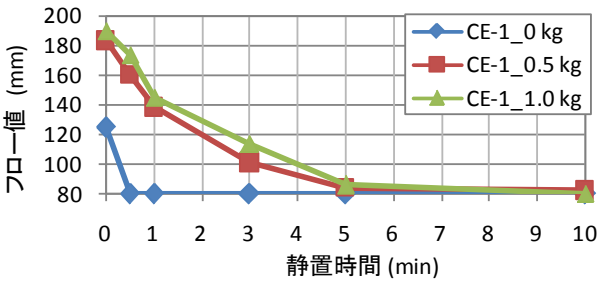

図 3　CE 添加量の影響

表－5　PM 及び CE 種類の影響

試験 No.	CE	PM	フロー (mm)	
			0 min	5 min
1	CE-1	$KHCO_3$	149	84
2	CE-1	$NaHCO_3$	160	84
3	CE-1	KCl	190	86
4	CE-1	$AlCl_3$	187	85
5	CE-1	$MgSO_4$	191	83
6	CE-1	$Al(NO_3)_3$	204	98
7	CE-1	$MgCl_2$	188	113
8	CE-1	$Mg(NO_3)_2$	194	127
9	CE-1	Al_2O_3	211	141
10	CE-1	$MgCO_3$	232	162
11	CE-1	NaOH	247	215
12	CE-1	NaCl	224	176
13	CE-1	Li_2SO_4	217	223
14	CE-1	KNO_3	226	178
15	CE-1	$KHSO_4$	229	176
16	CE-1	$CaCl_2$	129	83
17	CE-2	$CaCl_2$	148	97
18	CE-3	$CaCl_2$	167	105
19	CE-4	$CaCl_2$	110	80

5. 結論

(1) SA のみでは瞬時にゲル化は起こらず，CH を添加することで，ゲル化タイムを早める事ができた。
(2) PM を使用することでゲル化タイムを更に短くでき，PM の種類によっても，ゲル化タイムが異なった。
(3) CE の添加量又は化学構造の違いにより，ゲル化タイムをコントロールできた。

6. 参考文献

(1) 橋本学ほか：急結性を有する可塑性グラウトの温度条件の違いがフレッシュ性状に与える影響に関する検討，土木学会第 70 回年次学術講演会概要集（平成 27 年 9 月），pp.1071-1072