

開発プロセスに基づく シリカレジンを注入材の基本的性質

鈴木雅行¹・鮫沢 博²・肥後満朗³・吉武 勇⁴・進士正人⁵・中川浩二⁶

- ¹正会員 工修 榎間組 土木事業総本部トンネル統括部 (〒107-8658 東京都港区北青山 2-5-8)
²第一工業製薬株式会社 ケン樹脂研究部 (〒600-8873 京都市下京区西七条東久保 55)
³7x0-会員 博(工) 榎間組 土木事業総本部土木事業企画部 (〒107-8658 東京都港区北青山 2-5-8)
⁴正会員 博(工) 山口大学助手 工学部社会建設工学科 (〒755-8611 山口県宇部市常盤台 2-16-1)
⁵正会員 学博 山口大学助教授 工学部社会建設工学科 (〒755-8611 山口県宇部市常盤台 2-16-1)
⁶7x0-会員 工博 山口大学教授 工学部社会建設工学科 (〒755-8611 山口県宇部市常盤台 2-16-1)

本研究は、山岳トンネル補助工法のひとつとして普及しているウレタン系注入材のうち、主として水ガラスから構成されるシリカレジンの開発プロセスを報告するものである。特に、その開発にあたり、数多くの材料を駆使して開発に至った経緯を紹介しながら、シリカレジンの基本的性質を示すことを目的としている。さらに、将来の土木材料開発の一資料となるべく、材料開発プロセスにおいて、どのような工学的判断に基づく評価を行ったものかを提示するものである。

Key Words : silica-resin, urethane grout, development process, fundamental property

1. はじめに

NATM で施工するトンネルの場合、坑口部や断層部等にみられる軟質な地山での施工において、通常の支保パターン単独による施工方法では切羽天端の安定性の確保が困難となることが多い。このようなケースにおいては多くの場合、切羽天端の地山安定を目的として各種の補助工法が採用されてきた¹⁾。この中で、天端安定のための地山改良としての薬液注入工法に着目すると、かつては多くの現場においてセメント系や水ガラス系が採用されてきた。しかしながら、これらの薬液注入施工にあたっては、①薬液注入設備が非常に大きい、②薬液注入の施工にあたり特殊技能の専門者が必要、および③効果的な薬液注入のためにはバルクヘッド等が必要、など様々な問題点を有し、特殊な場合を除いては採用が困難であった。

一方、近年のウレタン系薬材の発展に伴い、土木分野においても岩盤亀裂の充填用薬材等が広く普及してきた。例えば、西ドイツの炭坑では、採炭切羽の安定性確保に年 6,000~7,000t のウレタン系薬材を使用した報告²⁾や、国内においても幌内炭坑で硬質ウレタンを採炭切羽に使用して効果を上げた事例が報告されており、1970年代後半から石炭技術研究所を中心に各種の研究^{2),3)}が行われるようになった。これらの研究成果を基に、山岳トンネル施工において

も、切羽天端安定対策としてのウレタン系薬材の材料開発およびその適用がなされるようになってきた⁴⁾。

ここで、これらの代表的な材料であるウレタン系注入材に着目すると、その特徴として、①限定注入が可能、②注入設備がコンパクト、③切羽作業のサイクル内で施工可能、および④トンネル作業員が容易に施工できること、などの様々な利点を有し、日本の山岳トンネル補助工法として急速に普及することとなった。しかしながら、一方ではウレタン系注入材そのものの単価が比較的高価であり、固結時の反応熱による火傷や火災等の危険性を伴うといった課題・問題点も併せて指摘されるようになった⁵⁾。

そこで筆者らは、材料利点をなるべく失うことなく、かつ上述の諸問題を解決すべく、ウレタン系材料であるシリカレジンを(水ガラスとポリイソシアネートを主原料としたウレタン珪素複合結合を含む高分子材料)の研究・開発を行ってきた。現在では図-1に示されるように多くの施工現場において、シリカレジンは従来のウレタン同様に幅広く適用されるようになってきている⁶⁾。しかしながら、実用に至るまでの材料開発には多くの失敗を含む様々な経緯があり、現行のシリカレジン材料は、それらの試行錯誤の上に成り立ったものである。

本研究は、触媒等の各種材料の適用性比較実験を示しながら、5段階からなる開発 Step においてどのような工学的判断に基づき判断・評価が行ったのか

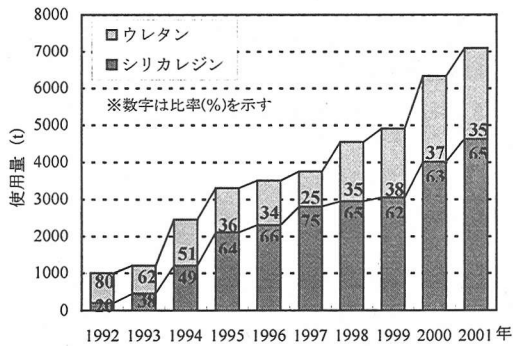


図-1 山岳トンネル施工におけるウレタン系注入材の使用量の推移

表-1 要求課題と目標性能

「要求課題」/目標性能	
A	安全性: 「施工時の薬液の取扱いが容易」
	1 原液の引火点が高い, あるいは不燃性 →発熱温度 100℃以下
	2 刺激臭がなく労働安全衛生上安全
3 専門家ではなく, トンネル作業員が施工可能	
B	施工性: 「限定注入が可能であること」
	1 薬液単体粘度: 200 mPa・sec./25℃ 以下
	2 発泡倍率: 4~8 倍
3 反応硬化時間: ライズタイム 2min 以下	
C	改良性: 「施工後の地山改良効果が高いこと」
	1 改良体の固結強度 →圧縮強度 3MPa 以上 (ホモゲル 3倍発泡時)
2 ウレタン並の靱性を有すること	
D	経済性: 「注入に対する施工方法が従来の薬液注入工法に比べ出来るだけ簡易であり, 経済的」
	1 従来装置レベルで施工可能
	2 ウレタンに比べ安価であること

を, 将来の土木材料開発の参考資料となるよう, 開発プロセスに沿って紹介するとともに, シリカレジンに関する基礎的性質を併せて示すものである。

2. 開発における目標性能と構成材料物性

(1) 注入材に対する基本的要求課題と目標性能

本研究における材料開発では, 山岳トンネルの切羽羽端安定対策への適用を念頭においたことから, 従来のウレタンの施工実績に基づき, 表-1 に示す A~D の要求課題と目標性能を設定した。さらに, A に示す「薬液の取扱い」については, 薬液取扱い面での危険性回避の面から, 施工技能に関する3つの目標性能を設定するとともに^{7),8)}, Bの「限定注入の可能性」では, 主に薬液の粘性・発泡性・反応性に

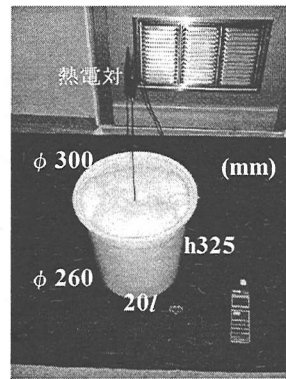


写真-1 発熱温度の測定状況

定量性を求めた。また, Cの「地山改良効果」には, 主として薬液の固結強度や接着強度を評価の対象とし, Dで掲げた「施工性・経済性」の目標は, ウレタン注入での特徴である従来型の比較的簡素な装置や材料の性能を満足するものとした。

(2) 試験および評価方法

本研究における各種試験方法, ならびに材料の性状や物理特性の評価については, 以下に示す a)~c) に従うこととした。

a) 一般性状

薬液の粘性は, JIS K 6833 に示される粘度試験に基づくとともに, その比重は, JIS Z 8804 に従って測定した。

b) 反応性状

水ガラス成分およびポリイソシアネート成分を所定の比率にて1リットルのポリエチレンカップに計量し, 混合用スプーンを用いて均一に混合した。ライズタイムは, 両成分の混合開始から混合液の発泡終了までの時間で求めた。なお, 発泡倍率は発泡前後の容積から求めるとともに, 発熱温度は写真-1 に示される容器内の発泡体中心部における温度をもって評価した。

c) 物理特性

試験体の作製にあたり, 所定の比率で混合した水ガラス成分およびポリイソシアネート成分の混合液を, 実験用ミキサーを用いて練り混ぜ, φ50×100mmの円柱モールド内に流し込んだ。流し込まれた混合液は, 密閉状態で拘束され, 反応硬化を確認した後, 脱型処理を行った。ここで, 同供試体の圧縮強度および酸素指数試験は, それぞれ JIS K 7220, JIS K 7201 に基づき実行した。なお, ここでいう「酸素指数」とは, 材料の燃焼を持続させるのに必要な最低酸素濃度であり, 酸素の容量割合によって表されるもの

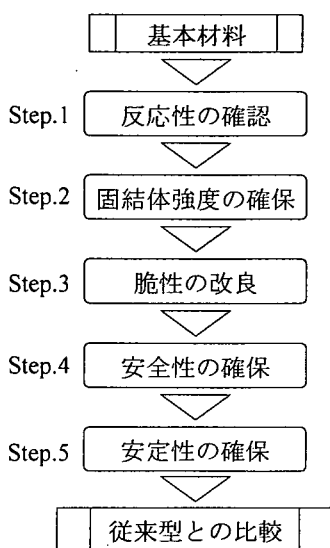


図-2 開発フロー

である。

(3) ウレタン注入材について

本節では、シリカレジンの開発にあたり目標に掲げたウレタンの特性について詳述する。従来、ウレタン薬液注入工法は山岳トンネルの補助工法という位置づけで広く普及しているものである^{6),9)}。ここでウレタンの特性について、以下にまとめて示す。

ウレタンはポリオール成分とイソシアネート成分の二液からなり、反応してウレタン結合、アロファネート結合、尿素結合、ビュレット結合などの反応を複雑に生成し、それらを骨格とする樹脂化反応の際に炭酸ガスを取り込みながら三次元的に発泡固化するものである¹⁰⁾。特長としては、①ウレタンは触媒によって反応硬化時間(ライズタイム)の調整が容易であり、限定注入ができる、②ウレタンは短時間に固結し、強度の発現が速いため、注入後速やかに掘削することができる、③ウレタンは発泡性能を有しているため、注入圧と発泡圧を利用して岩盤などのクラックに浸透しやすく、固結体強度・接着強度が優れているので地山改良効果が高い、などが挙げられる。

短所としては、①ウレタンの材料価格が高い、②ウレタンは反応性が高く、反応時の発熱温度が180℃程度までに達し、大量に注入する場合は火災を引き起こさないよう注意が必要である、③ウレタンの発泡固結体は可燃性であるため、難燃性能を付与するためには難燃剤の添加が必要である、といった特徴を有した材料である。

表-2 3級アミン触媒

No.	触媒名称	構造式
1	ジメチルアミン	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_5$
2	トリエチルアミン	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$
3	トリエチレンジアミン	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
4	テトラメチルエチレンジアミン	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$
5	テトラメチルヘキサメチレンジアミン	$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$
6	ペンタメチルエチレンジアミン	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$

(4) シリカレジンの構成材料について

ここで、本研究で取り上げるシリカレジンは、主としてa)水ガラス、b)ポリイソシアネート、および両者を反応させるためのc)アミン触媒(反応触媒)で構成される。以下にシリカレジンの基本となる各種材料の概要を示す。

a) 水ガラス(珪酸ソーダ)材料

一般的に止水や地盤改良が必要とされる場合において、いくつかの薬液注入工法が採用されている。本研究では、これらの中でも水ガラス系薬液の材料として比較的多く使用されている材料である3号水ガラスを主として用い、適時1~2号水ガラスについても検討した¹¹⁾。これは、先に示した要求課題の一部である施工の容易性(一般性)および経済性を考慮した材料選定の考え方に基づくものである。

b) ポリイソシアネート材料

ポリウレタンの材料は、イソシアネート基を2個以上有するポリイソシアネートが用いられ、代表的なものとしては、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(モノメリックMDI)およびポリメチレンポリフェニル(ポリ)イソシアネート(ポリメリックMDI)がある。本研究では、これらのうち、現在地山の注入材として用いられる代表的なポリイソシアネートであるポリメリックMDIを用いた。その選定に関する考え方は、水ガラスの場合と同様のものであり、主眼とする開発材料の中でこれらの根幹の材料の選定においては、現状の施工実績に応じて、あるいは準じて適時選定・採用判断を行った。

c) 反応触媒

一般に反応触媒はポリウレタン反応において、その反応を制御すると同時に、要求性能を調整するために用いられる。水ガラスとポリイソシアネートを反応させるための代表的な反応触媒として、各種の材料が考えられるが、本研究においては表-2に示される3級アミン触媒より選定を試みた。触媒選定に関する反応性試験結果は次章に示す。

表-3 反応性確認試験(Step.1)における基本配合

	原料名	混合質量比
A 液	水ガラス	99%
	3級アミン触媒(表-2参照)	1%
B 液	ポリイソシアネート材料 (ポリメリック MDI)	100%

表-4 3級アミン触媒の貯蔵安定性と反応性評価

No.	触媒名称	貯蔵安定性*	反応性
1	ジメチルラウリルアミン	ゲル状にならない	触媒活性有
2	トリエチルアミン	ゲル状にならない	触媒活性有 (臭気大)
3	トリエチレンジアミン	ゲル状にならない	触媒活性無
4	テトラメチルエチレンジアミン	ゲル状になる	—
5	テトラメチルヘキサメチレンジアミン	ゲル状になる	—
6	ヘンタメチルジエチレントリアミン	ゲル状になる	—

※3号水ガラスに触媒を1%(質量比)添加, 混合した時の性状

3. 開発プロセス

本研究で示すシリカレジン開発は, 主に材料の反応性確認から始まり, 強度, 施工性, 安全性の確認, さらには経済性等の評価を行いながら, 検討したものである。開発プロセスをフローで表すと, 図-2に示すものである。ここで本研究は, 図-2に示されるように, Step.1~5までの段階を経て, 最終的に従来型のウレタン材料との性能比較評価を試みた。もちろん, 各段階においても, 念頭においた既存のウレタン材料の性能以上を満足すべく, ウレタンの各種性能との比較から, 開発を押し進めたものである。以下の(1)~(5)節に各ステップの目的, ならびにそこで得られた知見等を示す。

(1) 反応性の確認—Step.1—

各種水ガラスとポリイソシアネートのみの基本的な配合から着手したところ, 水ガラスと各種のポリメリックMDIを混合しただけでは反応は進まないことが明らかとなった。そこで, 先述の反応触媒(3級アミン触媒)を添加することで, 反応促進を図った。なお, 基本配合は表-3に示されるものであり, 触媒は水ガラスを含むA液に対して, 質量比で1%添加することとした。

Step.1における水ガラスの選定については, 3号水ガラスが最も固結状態が良いと判断された。また, アミン触媒では, 表-2のNo.3に示されるトリエチレンジアミンのように触媒効果がほとんどみられないものや, No.2のトリエチルアミンのように臭気が強くなり, 採用には多くの問題を含むと判断された触媒が

表-5 固結体強度確認試験(Step.2)における基本配合

	原料名	混合質量比
A 液	水ガラス	99%
	ジメチルラウリルアミン(3級アミン触媒)	1%
B 液	ポリイソシアネート材料 (ポリメリック MDI)	90%
	有機系硬化剤	10%

表-6 有機系硬化剤の強度向上効果(Step.2)と引火点

有機系硬化剤	圧縮強度 x	引火点
DBAM (C2~C4ジカルボン酸ジメチル)	$x \geq 3\text{MPa}$	100°C
エチレンジアミンリコールジアセテート	$x \geq 3\text{MPa}$	96°C
ガンマーブチロラクトン	$x \geq 3\text{MPa}$	98°C
プロピレンカーボネート	$x \geq 3\text{MPa}$	132°C
なし	$3\text{MPa} > x$	—

表-7 有機系硬化剤の添加に伴うB液粘性低下

B 液	有機系硬化剤質量比	0%	5%	10%
	ポリメリックMDI 質量比	100%	95%	90%
粘性	DBAM	190	125	85
	エチレンジアミンリコールジアセテート	190	125	85
	ガンマーブチロラクトン	190	130	90
	プロピレンカーボネート	190	135	90

粘性: mPa·sec /25°C

見受けられた。評価結果を表-4に示す。

結果的には, 水ガラスとの相溶性, 触媒活性など総合的判断から, No.1のジメチルラウリルアミンが最も適するものとして選定された。しかしながらここで得られる固結体は, 強度が十分でなく, 且つ極めて脆弱な状態であった。

(2) 固結体強度の確保—Step.2—

一般に水ガラス系薬液の注入工法では, 水ガラスの硬化剤として, 各種カルボン酸エステル類, ラクトン類, 有機炭酸エステルなどが用いられている。これらの有機系硬化剤は, 水ガラスのアルカリにより分解し, アルコールやカルボン酸などを生じさせ, これらが水ガラスのコロイド状水溶液に作用して脱水, 無水珪酸ゲルを形成し, 固結体を形成するものである。本研究ではこの原理を応用し, 表-5に示すポリイソシアネート側にこれらの有機系硬化剤を配合することで, 固結体強度を調べた。なお, 有機系硬化剤として, ポリイソシアネートに反応しないエステル類およびエーテル類を用いた。

表-6は用いた有機系硬化剤種類, およびその効果に対する評価結果を示すものである。有機系硬化剤の添加により, 固結体強度は表-1のCに示される目標強度3MPaを超過出来ることが確認された。さらに有機系硬化剤を添加した液体(B)の粘性に着目す

表-9 各種変性ポリイソシアネート用ポリオールとその特性評価

ポリオール タイプ	官能基	分子量	EO量%	評価結果			
				①A液/B液相容性※	②発泡倍率	③圧縮強度 (3倍発泡)	④靱性
I	2	1000	0	分離	1.4倍	---	有り
II	2	2000	0	分離	1.6倍	---	有り
III	2	2000	15	分離なし	2.7倍	---	有り
IV	3	1500	0	分離	1.5倍	---	有り
V	3	1500	30	分離なし	4.4倍	3.4 MPa	有り
VI	3	3000	0	分離	1.6倍	---	有り
VII	3	3000	30	分離なし	3.8倍	2.7 MPa	有り
VIII	3	5000	0	分離	1.5倍	---	有り
IX	3	5000	15	分離なし	2.6倍	---	有り
X	3	5000	50	分離なし	3.7倍	2.6 MPa	有り

※ 「分離なし」→固結体が均一で液状の水ガラス成分が分離しないもの
「分離」→固結体から液状の水ガラス成分が一部分離するもの

表-8 固結体脆性改良試験(Step.3)における基本配合

	原料名	混合質量比
A液	水ガラス	99%
	ジメチルケイリウム(3級アミン触媒)	1%
B液	変性ポリイソシアネート	90%
	有機系硬化剤	10%

ると、いずれのケースにおいても粘性低下をもたらすことが観察された。有機系硬化剤の添加量に応じたB液の粘度の変化を表-7に示す。

本研究では、表-6に示される評価結果をもとに、薬液の取扱い安全性の観点から、引火点の高いプロピレンカーボネートを採用することとした。

(3) 脆性の改良—Step.3—

Step.2の開発過程において、有機系硬化剤の添加によって固結体の強度は改善されたが、得られた固結体は発泡体ではなく、さらに強度的にも脆性を呈し、ウレタンの固結体のような靱性を有さないという問題点が認められた。そこでStep.3では固結体の脆性改良を目的に検討を試みた。

なお、Step.3ではポリイソシアネートの一部に対して、ポリオールを予め反応させた変性ポリイソシアネートを用いて、水ガラスとの混合性を改善するとともに、ポリイソシアネートの構造中にポリエーテル鎖とポリウレタン基の導入を試みた(表-8参照)。

なお、比較に用いたポリオールのタイプは表-9に示すI~Xの計10種類である。さらに同表には①A液とB液の相容性、②発泡性、③固結体強度、および④靱性に関する評価結果を示す。

まず①A液とB液の相容性に関する評価では、分離の有無がそれぞれ5タイプずつ認められ、ポリオールタイプI, II, IV, VI, VIIIが分離し、III, V, VII, IX, Xにおいて両液の分離が生じないものであった。こ

表-10 人体パッチテスト(Step.4)における基本配合

	原料名	混合質量比
A液	水ガラス	99%
	3級アミン触媒(表-11参照)	1%
B液	変性ポリイソシアネート	90%
	有機系硬化剤	10%

表-11 人体パッチテストによる皮膚刺激性評価

No.	3級アミン触媒	分類	評価
1	ジメチルケイリウム	モアミン(脂肪族)	H
2	ジメチルオクチルアミン	モアミン(脂肪族)	H
3	テトラメチルエチレンジアミン	ジアミン(脂肪族)	H
4	テトラメチルヘキサメチレンジアミン	ジアミン(脂肪族)	H
5	ペンタメチルジエチレントリアミン	トリアミン(脂肪族)	H
6	ジメチルピロホキシメチルアミン	モアミン(脂環族)	M
7	ジメチルベンジルアミン	モアミン(芳香族)	H
8	ジメチルアミノエタノール	モアミン(脂肪族 OH基含有)	L
9	トリメチルアミノエタノールアミン	ジアミン(脂肪族 OH基含有)	L

H: 1時間以内で皮膚に痛み・痒み・腫れ等の異常がみられた
M: 1~3時間で上記のような異常がみられた
L: 3時間を超えても異常が認められない

のことは、エチレンオキシド(EO)を有する親水性のポリオールが、水ガラスとの相溶性に寄与することを意味するものである。

ここで、本研究の開発目標は、表-1にあるように発泡倍率4~8倍としているが、本項における開発ステップでは、便宜的に固結体強度試験の基準発泡倍率3倍をクリアできるポリオールタイプの選定を行った。表-9によると発泡倍率3倍以上を満足するポリオールタイプは、V, VII, Xの3種類のみであることが分かる。

また②発泡倍率が3倍以上のもので、③固結体強度の試験を行ったところ、表-1に示す目標強度

表-12 ポリオール添加量による各種性状の変化

ポリオール添加量 (対 A 液：質量比%)	0	2	4
ライズタイム sec	55	45	43
自由発泡倍率 倍	4.6	5.0	5.0
圧縮強度 (MPa/3 倍発泡)	3.5	4.0	4.1

表-13 安定性向上試験(Step.5)における基本配合

	原料名	混合質量比
A 液	水ガラス	97%
	ポリオール	2%
	3 級アミン触媒	1%
B 液	変性ポリイソシアネート	90%
	有機系硬化剤	10%

3MPa(3 倍発泡時)を満足するものは、タイプ V のみであった。さらに、固結体の靱性性能については、約 5mm 程度の薄い板状に硬化させた固結体を用いて、指で折り曲げた際のたわみ性の有無をもって評価を試みた。その結果、表-9 に示すように、ポリイソシアネートをポリオールで変成することで、I~X のいずれのポリオールを用いても、固結体の靱性が向上できることがわかった。

本研究では、上記の試験結果を踏まえて、続く材料開発においては、ポリイソシアネートをポリオールタイプVで変性することとした。なお、ポリイソシアネートをポリオールで変性する場合、比較的高粘性となることから、変性ポリイソシアネートに有機系硬化剤を配合した際において、B液の粘度が200mPa・sec/25℃を超えないように変性率の調整を行った。

(4) 安全性の確保—Step.4—

このStep.4では、薬液の安全性について検討するものである。これまでの開発プロセスにおいて、A液を取扱う作業員の手が被れるといった問題が生じた。この原因を調べたところ、アミン触媒として用いていたジメチルラウリルアミンが人体に対し強い皮膚刺激性を有することが分かった。そこで本研究では、薬液の安全性を確保するために、ジメチルラウリルアミン系の9種類の3級アミン触媒(No.1~9)に対し、人体のパッチテストによる皮膚刺激性の評価を試みた。本試験における基本配合および評価結果をそれぞれ表-10、表-11に示す。

表-11に示す評価結果は、人体パッチテストによって、1時間以内に異常がみられるH、1~3時間以内で異常がみられるM、さらに3時間以上経過しても異常がみられないL、という3レベルに区分したものである。この結果より、異常が認められないLに分類され

上層褐色：B液，下層微白濁：A液

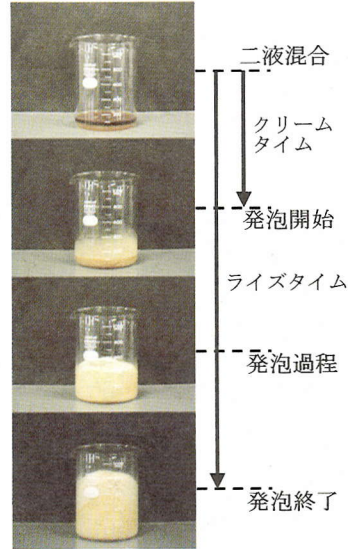


写真-2 シリカレジンの発泡状況の一例

た3級アミン触媒は、No.8とNo.9の2種類であった。両3級アミン触媒は、分子中にOH基を有することが共通している。本研究ではこれらのうち、No.8のジメチルアミノエトキシエタノールに比べ触媒活性が強く、かつ発泡性の優れるNo.9のトリメチルアミノエチルエタノールアミンを選択することとした。

(5) 安定性の確保—Step.5—

Step.5の目的は、実用に向けての材料の安定性を確保することである。ここでいう材料の安定性の確保とは、すなわち固結体強度・靱性、発泡性といった特性が総合的に得られることを意味するものである。

まず、B液のポリイソシアネートをポリオールで変性することで固結体の発泡性が向上すること、さらに固結体の脆さも改良されたことを踏まえて、A液の水ガラスにもポリオールの添加を試みた。ただし、比較的高価なポリオールを極度に多く配合すると、水ガラス採用による低コスト化を相殺し、経済性等の開発課題を克服出来なくなることから、配合量は質量比にて2%と少量に抑えることとした。これは、ポリオール添加量がA液質量比で0、2、4%とした時の各種性状試験(表-12参照)から、2%以上において有意な差異が認められない結果を踏まえて判定した値である。表-13に、本試験における基本配合を示す。ここで、水ガラスとの相容性を考慮すると、親水性の低分子量ポリオールが適するものと考えられるため、本試験においてはポリオールのうちエチレングリコールを選択した。

水ガラスにポリオールを2%、さらにStep.4における3級アミン触媒(トリメチルアミノエチルエタノールアミン)を1%添加することで、A液はB液との相容性が一層向上し、発泡性および固結体強度も改善された。

さらに、本開発では発泡固結体の気泡を整え、目標とする発泡倍率を確保すべく、ポリオキシアルキレン・ジメチルポリシロキサンコポリマーを主成分とするシリコン系の整泡剤の添加について検討を試みた。

ここで上記のシリコン系整泡剤を、A液およびB液それぞれに添加したところ、水ガラスのアルカリ性によって、シリコン系整泡剤の貯蔵安定性が得られないことから、同剤はB液に添加するものとした。これにより、開発材料であるシリカレジンの発泡時における気泡を均質かつ微細にすることができ、それと同時に目標発泡倍率4~8倍の発泡性を確保することが確認された。その一例として、自由発泡時のシリカレジンの状態変化を写真-2に示す。

以上の材料開発(Step.1~5)を経て、目標とするウレタンの長所を併せ持ち、さらにウレタンより低発熱およびコストパフォーマンスに優れたシリカレジンを開発することができた。以降において、開発したシリカレジんと従来型のウレタンの特性比較結果を示す。

4. 施工性評価

山岳トンネルの補助工法という位置づけから、薬液注入工法に関する施工性は、注入薬液の“粘性”と“発泡性・浸透性”に大別される。前者は、表-1 Bの1.の目標性能に対応するものであり、後者は2.および3.に示す目標性能に対応するものである。さらに、材料の安全性の観点から、発熱特性の定量化が必要とされる。以下にウレタン系注入材の(1)発熱特性、(2)粘性、(3)発泡性、(4)浸透性に分けて詳述する。なお、施工性に及ぼす影響因子(発泡性・浸透性に関連)である発泡倍率については、シリカレジンの開発目標に掲げるように、従来のウレタンと遜色ない程度のもので設定したことから、ここでは議論の対象には取り上げないものとする。

(1) 発熱特性

表-1 Aの1.に掲げる発熱温度に着目すると、初期温度が20℃の場合において、ウレタンは最高温度が180℃程度に達するのにに対し、開発したシリカレジンは比較的早期にピークに達するとともに、その最

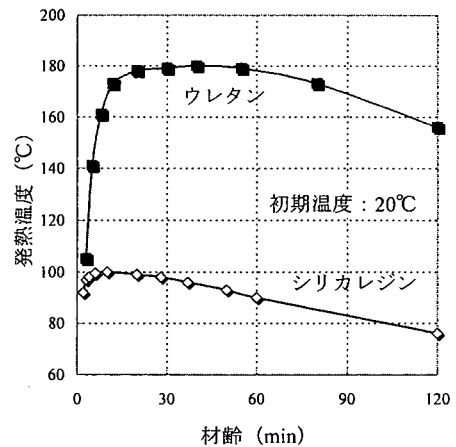


図-3 シリカレジン・ウレタンの発熱温度変化

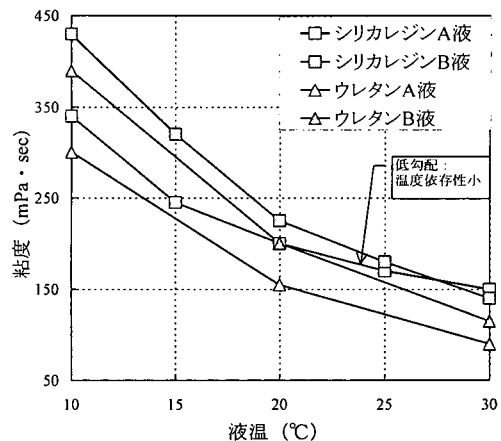


図-4 ウレタン系注入材におけるA, B液の粘性

高温度は100℃程度に収まるものであった(図-3参照)。ここにシリカレジンの安全性に関する優位性の一例が窺える。

(2) 粘性

一般的に薬液の粘性は温度依存性を有するものである。そこで本研究では、液温を10~30℃に変化させたときのウレタンとシリカレジンのA液およびB液単体に関する粘性試験を試みた。薬液の粘度試験結果を図-4に示す。なお、同試験においては、薬液の粘性をB型粘度計にて測定を行った。

同結果に示す薬液粘性の温度依存性に着目すると、いずれの薬液も液温低下に伴い粘性が高くなり、液温20℃の薬液に対して10℃では1.7~2.0倍、30℃では0.6~0.75倍程度であった。また、各々の液体の粘性では、シリカレジンのB液が全体的に最も高粘性であり、最も粘性の低いウレタンのA液に比べると

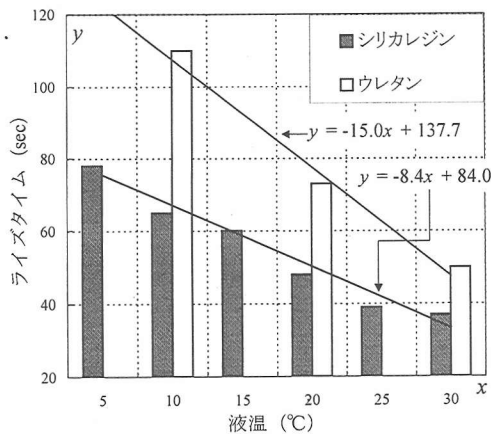


図-5 ウレタン系注入材のライズタイムの温度依存性

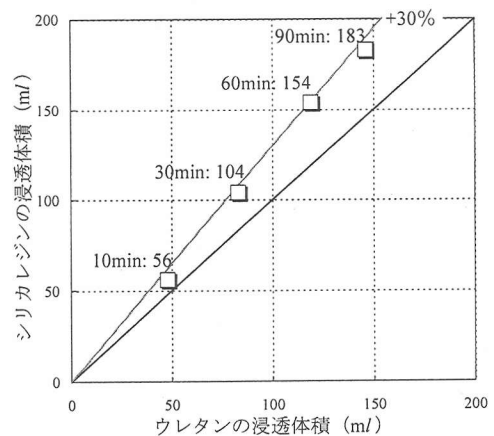


図-7 浸透性評価結果

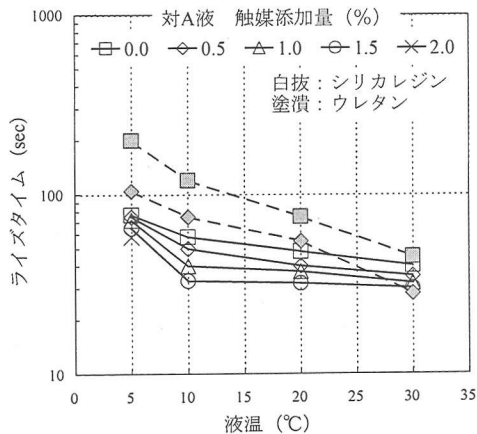


図-6 反応促進触媒の添加量が及ぼす影響

およそ 100~120mPa·sec 程度の隔たりがあった。なお、他の3液に比べてシリカレジンのA液の温度依存性が小さいこと(20~30°Cでの粘性低下が小さい)は注目に値する現象と考えられる。

(3) 発泡性

図-5に示す結果は、液温5~30°Cにおけるウレタンおよびシリカレジンのライズタイム(発泡終了までの反応時間)を表すものである。両材料ともに液温低下に応じてライズタイムは長くなる傾向が認められるが、ウレタンに比して、シリカレジンのライズタイムに関する温度依存性は小さいことが窺える。このことは、シリカレジンは外気温等の影響を受けにくく、比較的安定した施工が行えることを意味するものであるが、両者の差異は回帰直線の勾配で6.6sec/°C程度の差異がみられるが、実用範囲(5~30°C)においては、最大でも40sec程度のものであり、実施工においてはあまり問題とならないものと考え

られる。

さらに反応促進触媒が発泡性に及ぼす影響を把握するため、添加量をA液に対する質量比で0~2%としたところ、図-6に示されるライズタイム測定結果を得た。なお、両液におけるA液は基本的に異なるものであり、単純比較は出来ないものであるが、添加量を質量比で求めたため、各実験ケースで反応促進触媒の添加量は同じとなり、添加量の影響はある程度推定できるものと考えられる。

同結果より、添加量に応じてライズタイムは短くなり、特に液温が低い場合(液温5°C)におけるウレタンではその影響は著しいものであった。液温10~30°Cの範囲においては、反応性触媒の添加量に対してほぼ線形的にライズタイムが短くなる傾向が窺えた。

ここで示した薬液注入材粘性の温度依存性は、外気温の影響を強く受ける山岳トンネルの坑口付近等においては液温管理が重要となることを示唆するものである。さらに、注入後発泡が完了するライズタイム以降では、地山中の注入材の移動はほとんど考えられないため、注入材の粘性と同様にライズタイムは注入状況に大きな影響を及ぼすものと思われる。

(4) 浸透性

本研究で対象とするウレタン系注入材の浸透性は、発泡性とほぼ対応するものである。以下に薬液の浸透性についての比較評価結果を示す。

地山への注入材の浸透性は、A、B液の混合後、ライズタイムに至るまでの混合液の浸透性でもって評価すべきであるが、先述のようにライズタイムは数十秒~数分以内と比較的短いものであるため、混合液の浸透性評価試験は容易なものではなく、かつ定量的な評価が難しい。そこで本研究では、混合液の浸

透性の定量評価を補うべく、混合後の浸透性が A, B 液のゲル化までの浸透性と正の相関があると仮定し、それぞれの液体単体が砂中を浸透する速度を求めて、浸透性の評価を試みた。

試験は、7号けい砂(約 160ml, 質量 200g)を落下充填したメスシリンダーの上部から、各々のウレタン系注入材の A+B 混合液 40ml を流し込み、10, 30, 60, 90min ごとに浸透した体積を測定した。なお、エア抜きするため、予めメスシリンダー底部までポリエチレンチューブ(φ 4mm)の配管を行った。

縦軸をシリカレジン(シリカ)の浸透体積、横軸をウレタンの浸透体積として、時間ごとの浸透体積の比較結果を図-7に示す。この図より、シリカレジンの浸透量が、ウレタンに比して約 30%倍程度大きいことが認められる。このことより、地山条件によっては、シリカレジンの浸透性が優れることとなり、その有効性が発揮できるものと考えられる。

5. 改良性評価

(1) 実験方法

一般的な薬液注入では、地山条件、注入材の種類、注入目的および注入方式に応じて、20~42%の注入率(設計注入範囲に占める注入材の割合)が標準的な値である¹²⁾。本節で示す圧縮強度試験では、これらの値を参考に7号けい砂と各ウレタン系注入材を質量比 3:1(ウレタン)および 3:2(シリカレジン)で混合攪拌し、φ 5×10cm の円柱供試体を作製した。ここで、用いたけい砂の密度は 1.5g/cm³ であり、ウレタン 1.17 g/cm³、シリカレジン 1.34g/cm³ である。すなわち、注入材の発泡を無視した場合ウレタンでは注入率が 30%に相当するとともに、シリカレジンでは注入率 43%に相当するものである。円柱供試体は、成形後 30min (0.5hour) で脱型し、直ちに一軸圧縮強度試験を実施した。さらに、強度の材齢変化を把握する目的から 0.5hour に加え、1,3,6hour および 1,7,14,28day にて一軸圧縮強度試験を試みた。

なお、両注入材の配合が異なるのは、シリカレジンの浸透性が大きいことから注入材量を増やさないと流動性が確保できず、均一なサンドゲル供試体の作製が困難だったことによるものである。

(2) 圧縮強度試験結果

同一材齢におけるウレタンの一軸圧縮強度に対するシリカレジンの圧縮強度比を図-8に示す。同結果より、シリカレジンの圧縮強度はウレタンの強度に対して負の相関性が認められるが、その低減範囲は

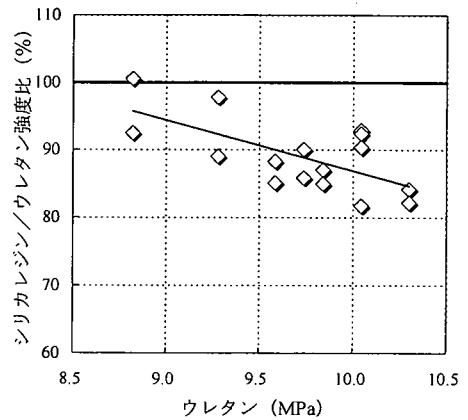


図-8 サンドゲル一軸圧縮強度の比較

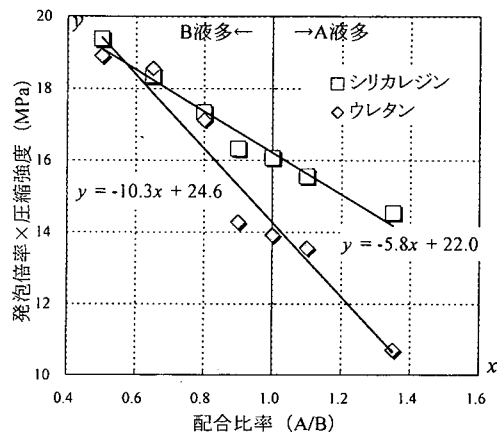


図-9 ホモゲル一軸圧縮強度に及ぼす配合比の影響

約 80~100%程度までに収まっており、開発目的に掲げたウレタン並の強度は確保できているものと考えられる。

次に、現場施工時に考えられるトラブルのひとつとして、注入ポンプのコントロール精度に起因した A, B 液の配合比率が異なる場合における一軸圧縮強度の変化を求めた。なお同試験では、各ウレタン系注入材のホモゲル一軸圧縮強度をもって評価した。なお、いずれの試験も配合比(A 液/B 液)を質量比 0.5~1.3 の範囲で実施した。

図-9 にホモゲル一軸圧縮強度試験結果を示す。なお、本研究では発泡性の異なる両材料を比較するにあたり、ウレタンとシリカレジンの発泡倍率が必ずしも同じとならないこと、および発泡倍率に応じて強度が低下することを考慮するため、一軸圧縮強度に発泡倍率を乗じて評価した。

配合比 1.0 時の圧縮強度を基準にとると、配合比 0.5~1.3 の場合、ウレタンでは 1.42~0.79 倍の範囲にあり、シリカレジンでは 1.17~0.87 倍の範囲で推

表-14 ウレタンとシリカレジンの比較

液体区分	シリカレジン		ウレタン	
	A液	B液	A液	B液
組成	水ガラス ポリオール 3級アミン触媒 (トリメチルアミノエチルエタ ノールアミン)	変性ポリイソシアネート 有機系硬化剤 シリコン系整泡剤	特殊ポリオール 架橋剤 発泡剤 触媒 シリコン系整泡剤	ポリイソシアネート 難燃剤
外観	微白濁液体 	褐色液体 	淡黄色液体 	褐色液体 
粘度 (mPa·sec/25℃)	150±30	160±30	120±30	150±30
比重 (20℃)	1.43±0.03	1.23±0.03	1.08±0.03	1.26±0.03
配合比 (質量比)	A液/B液=1/1		A液/B液=1/1	
ライズタイム (sec/20℃)	45±15		70±15	
自由発泡倍率 (倍)	6		8	
発熱温度 (℃)	100 (初期温度 20℃)		180 (初期温度 20℃)	
圧縮強度 (MPa/3倍発泡)	4		6	
酸素指数	28		23	
薬液単価※ (円/kg)	1,100		1,450	
発泡体外観				

※2002年6月現在

移し、B液混合量の多少で強度が線形的に増減することが窺えた。なお、A、B液の混合比に伴う強度変化の感度を示す回帰直線の勾配によると、シリカレジンはウレタンの6割程度に収まり、2液の配合管理の一面からはウレタンのほうがよりシビアになる必要があるといえよう。しかしながら、実用上の範囲内においては、両者間に生じる強度の差異は小さいものと考えられる。

なお確認のため、注入ポンプによる各液の混合量の精度検討を実施工において行ったところ、配合比の精度は10%以下にあることが分かった。先の結果も踏まえ、配合比の固結体強度に及ぼす影響は、実用上ほとんど問題にならないと考えられる。

6. ウレタンとシリカレジンの特性比較

前述までの評価結果を踏まえて、シリカレジンとウレタンの材料特性、施工性、改良性および経済性に関する比較の一覧を表-14にまとめて示す。先ず、両者の経済性に着目すると、2002年6月現在で、シリカレジンが¥350/kg(約20%に相当)ほど安価であり、経済性に優れていることが分かる。このことは、

本開発の冒頭に掲げた目標のひとつである経済性を満足するものである。

さらに、両者の諸物性に着目したとき、シリカレジンは、ウレタンに比してほぼ遜色ない程度の値を確保出来ていることが窺える。以下に両注入材の諸物性についてまとめて示す。

【粘性】各々の液体に粘性の差異があるが、両者に大きな差異はない。

【質量】シリカレジンA液は比較的比重の大きい水ガラスから構成されるため、混合液においても若干重くなる。

【反応性】シリカレジンのライズタイムは約25secほど早いですが、およそ自由発泡倍率2倍ほど劣る。

【発熱量】シリカレジンは約80℃ほど低温となる。これは、反応時に水ガラス中の水分が蒸発することで潜熱を奪うためと考えられる。

【強度】シリカレジンはウレタンに比べ、一軸圧縮強度が2/3と低い傾向にある。

【燃焼性】シリカレジンにおける酸素指数が26以上の難燃性を示すのに対し、従来のウレタンは難燃剤を配合するため、酸素指数23の自己消火性を示す。換言すれば、シリカレジンは難燃剤を要さず、難燃性を確保できることが特長に挙げられる。これはシ

リカレジンが水ガラスの無機とイソシアネートの有機の複合体から形成されることによるものである。

【経済性】先述のようにシリカレジンは、比較的安価な水ガラスを主成分とするため、ウレタンより約20%のコストダウンができた。

7. あとがき

本研究では、山岳トンネルの補助工法に用いられるウレタン系注入材に関し、従来のウレタン材料の改良性・施工性等を確保した上で、安全性や経済性を向上させたシリカレジンの開発プロセスを示した。特に、反応性、固結体強度、脆性、安全性、経済性・安定性といった5段階における開発ステップとその際の諸材料の適用性評価結果を示した。

その結果、水ガラス97%・ポリオール2%・OH基含有3級アミン触媒1%で構成されるA液、および変性ポリイソシアネート90%・有機系硬化剤9%・シリコン系整泡剤1%からなるB液の混合から、開発目的を満足するシリカレジンを得た。

さらに得られたシリカレジンと従来型のウレタン注入材との比較から、シリカレジンは、①発熱温度を80℃ほど低く、且つ難燃剤を用いずとも難燃性を有すること、②ライズタイムが比較的早く、発泡倍率が若干小さい傾向にあるが、その粘性は同等であること、③3倍発泡時において従来型ウレタンの2/3程度の一軸圧縮強度であること、および④比較的安価な水ガラスを主成分とするため、約20%程度安価でとなること、が示された。

謝辞：シリカレジン材料開発および評価実験にあたり、第一工業製薬(株) 牧 宏久氏、山田 亨氏、(株)

カテックス 中垣圭介氏に御協力をいただいた。ここに深く感謝致します。

参考文献

- 1) 日本トンネル技術協会：山岳トンネルにおける補助工法の効率的な設計施工法に関する調査検討報告書，2000.10.
- 2) (財)石炭技術研究所：岩盤固結の基礎研究，石炭技研，Vol.17, No.4, pp.1-8, 1977.
- 3) Snupavek, R. and Soucek：Laboratory Testing of Chemical Grouts, *Tunneling and Underground Space Technology*, Vol.15, No.2, 2000.
- 4) 井上定昭，山田憲夫：崩壊性地山における坑口施工，トンネルと地下，Vol.14, No.11, pp.7-16, 1983.11.
- 5) ジェオフロンテ研究会：ウレタン系注入式フォアポーリング技術資料，pp.66-78, 1998.
- 6) ジェオフロンテ研究会：ウレタン系注入式フォアポーリング技術資料，p.17, 1998.
- 7) (財)国土開発技術研究センター：山岳トンネルにおけるウレタン注入の安全管理に関するガイドライン，1992.2.
- 8) ウレタン原料工業会：ポリウレタン原料について—安全取扱の手引—，1994.4.
- 9) ジェオフロンテ研究会：ウレタン系注入式フォアパイリング技術資料，pp.51-96, 1992.11.
- 10) ウレタン原料工業会：ポリウレタン原料工業の概要（第三版），1995.11.
- 11) 土質工学会：薬液注入工法の調査・設計から施工まで，pp.46-51.
- 12) (社)日本鉄道施設協会：注入の設計施工指針，pp.37-38, 1987.1.

(2002. 6. 27 受付)

FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SILICA-RESIN GROUT BASED ON THE DEVELOPMENT PROCESS

Masayuki SUZUKI, Hiroshi SAMEZAWA, Mitsuaki HIGO, Isamu YOSHITAKE,
Masato SHINJI and Koji NAKAGAWA

This report presents the development process of silica-resin grout that is diffused as the supplementation method of tunnel excavation. The purpose of this material development was to obtain the grouting material in place of urethane grout that has problem in economic or safety. The present research intended to indicate the fundamental properties of silica-resin grout with showing the applicability of some chemical materials for the development. Furthermore, this paper presents an example of the estimation theory for material development in order to give a contribution for civil engineering in the future.