

# 泥水工法における泥水管理に関する研究 (第20報)

—ポリマー泥水におけるポリマー・粘土複合体の役割—

喜 田 大 三  
川 地 武

## Studies on Control of Slurry for Underground Excavation (Part 20)

—Role of Polymer-Clay Complex in Polymer Base Slurry—

Daizo Kita  
Takeshi Kawachi

### Abstract

Polymer base slurry used in underground excavation has been found effective compared with bentonite slurry. Particularly, high stability of suspension and cement-resisting property had been hypothetically attributed to formation of a polymer-clay complex. Basic experiments were carried out to confirm this hypothesis and the results obtained were as follows: i) By adding a small amount of polymer, dispersion of a clay suspension becomes excessive while dispersion is reduced when concentration of clay is made extremely high. ii) The dispersion effect of the polymer is attributable to formation of a polymer-clay complex, steric stabilization effect of hydrated polymer layers in the complex, increase in repulsive force, etc. iii) The stability of the suspension is decreased by the addition of cement, but the decrease is held to a smaller degree by increase in polymer dosage. This effect of the polymer is attributable to the protective colloidal action of the polymer-clay complex.

### 概 要

泥水工法における地盤掘削用泥水として開発されたポリマー泥水は従来のベントナイト泥水に比べていくつかの特長を有し、特に分散安定性および耐セメント性にすぐれ、これらがポリマーと混入する掘削土粒子とで形成するポリマー・粘土複合体に由来することを推定していた。そこで、この点に着目して、ポリマーとしてCMC、粘土として朝鮮カオリンを用いて基礎的な検討を行なった結果、以下の知見を得た。i) 粘土懸濁液に少量のポリマーを添加するだけで、懸濁液は過剰分散するが、粘土濃度が極端に高くなると分散性が低下する。ii) ポリマー・粘土懸濁液におけるポリマーの分散化作用はポリマー・粘土複合体の形成にもとづく。複合体粒子の水和ポリマー層の厚さは50Å前後であり、この水和層の立体障害効果などが、ポリマーの分散効果の主因である。iii) ポリマー・粘土懸濁液にセメントを添加すると分散性が低下するが、ポリマー濃度の増大により低下程度が小さくなる。ポリマーの耐セメント性向上効果は複合体形成による保護コロイド作用による。

### 1. まえがき

OWS・SOLETANCHE工法をはじめとする泥水工法では地盤掘削時に泥水を使用する。この泥水としては従来ベントナイトを主材料とするベントナイト泥水が使用されてきたが、最近筆者らはいくつかの水溶性高分子がベントナイトに勝る性能を有することを見出し、これら水溶性高分子を主材料とするポリマー泥水を開発するに至った<sup>1)</sup>。そして、ポリマー泥水はすでに多数の現場で実用化され、施工時の泥水の性状を明

らかにすると<sup>2)</sup>ともに、ポリマー泥水の管理試験法も確立している。<sup>3)</sup>実用化の過程でポリマー泥水は次の点でベントナイト泥水に勝っていることが判明している。

- i) 混練作業が容易である
- ii) 掘削土の混入により造壁性が改善される
- iii) 転用性が高い
- iv) 廃泥水の発生量が少ない
- v) スライムの底ざらえの待ち時間が短縮できる
- vi) 経済性が高い

さて、ポリマー泥水のこれらの特徴のいくつかは、

単にポリマーの特性のみではなく、掘削中に泥水に混入する土粒子とポリマーとで形成する、いわゆるポリマー・粘土複合体の保護コロイド性などに由来することをすでに推定した<sup>4)</sup>。しかし、ポリマー泥水におけるこの複合体の実体および効果の発現機構については明らかにするに至っていない。そこで、これらの点に着目して室内実験を行なったところ、興味ある結果が得られたので報告する。

ところで、ポリマー・粘土複合体についてはコロイド化学の分野で研究され、その成果は土壌学、薬学、食品化学、衛生化学、工業化学などの分野に応用され、これらの分野でも研究が進められている。しかし、土木建築分野の施工法にこれらの成果が応用されるのは初めてのことと思われ、今後のこの分野におけるポリマー・粘土複合体の応用、研究の進展が望まれるところである。

なお、本報告の内容の一部はすでに、第10回土質工学研究発表会に発表している<sup>5)</sup>。

## 2. 実験

### 2.1. 供試材料

i) ポリマー：ポリマー泥水の主材料のひとつである CMC (カルボキシメチルセルロース) の平均重合度400、置換度0.5のものを使用した。

ii) 粘土：朝鮮カオリンを使用した。その二、三の性質を表一に示す。

iii) セメント：普通ポルトランドセメント

粒 径 分 布 %			粘 土 鉱 物	比表面積 m <sup>2</sup> /g
~20μ	2~20μ	2μ~		
24	43	33	ハロイサイト	22.4

表一 供試粘土の2, 3の性質

### 2.2. 懸濁液の作成と保存

i) 家庭用ミキサーで所定濃度の CMC 溶液を作成し、これに粘土を加えて、さらに混練しポリマー・粘土懸濁液を作成した。

ii) セメントを添加する場合には、1日以上保存したi)の懸濁液にセメントを加えてミキサーで混練し、セメント添加後3日で測定に供した。

iii) 試料はいずれも5°Cの冷蔵庫に保存した。

### 2.3. 測定項目と方法

i) 粘度：B型粘度計 (ローター No. 3) による

ii) 濁度：懸濁液を有柱メスシリンダーに取り、15時間静置後の水面下2cmまでの液の吸光度を標準液の吸光度と比較し、濁度 ppm を算出した。また、ポ

リマー無添加の完全分散した粘土懸濁液の濁度に対する比率を相対濁度%と表示した。

iii) 沈定容積：濁度測定の際のシリンダー底部の沈澱物の体積を測定し、全体積に対する百分率で示した。

iv) 透水性：大林式造壁性試験法<sup>3)</sup>により、負圧250mmHg、減圧時間10分の滲液量 ml を測定した。

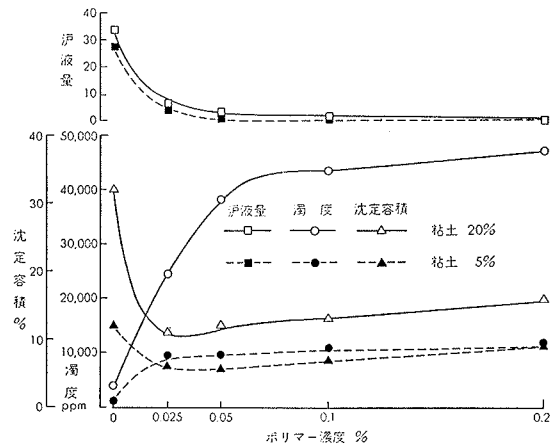
v) 遊離ポリマー濃度、ポリマー吸着量：懸濁液を5°Cで遠心分離 (12000rpm, 20分) し、上澄液中のポリマー濃度を重クロム酸比色法によって測定し、これを遊離ポリマー濃度 mg/100ml とし、添加したポリマー濃度とこれとの差を含有粘土量で除し、ポリマー吸着量 mg/g 粘土を算出した。

vi) pH：ガラス電極法による。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1. ポリマーによる懸濁液の安定化

掘削土の混入したポリマー泥水についてすでに報告した<sup>4)</sup> ように、粘土懸濁液にポリマーを添加すると造壁性が著しく改善される。今回の実験では分散安定性の指標として、濁度、沈定容積、滲液量を測定し、その結果を図一および図二に示した。これらの結果によれば、わずか0.025%のCMCの添加によって濁度の増大および沈定容積、滲液量の減少が顕著に認められ、懸濁液が分散安定化している。そして、完全分散

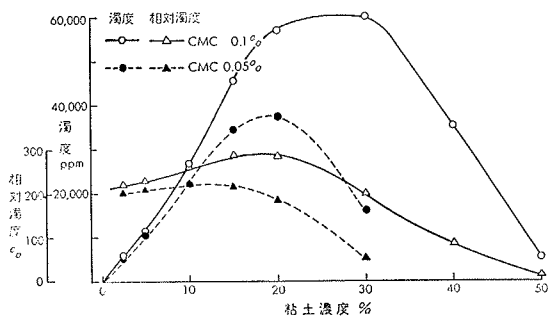


図一 ポリマーによる粘土懸濁液の安定化

に必要とされる CMC の濃度を濁度から求めると、粘土濃度20%で0.05~0.1%, 粘土濃度5%では約0.025%である。このように、安定化に必要なとされるポリマーの濃度は粘土濃度によって変化する。

そこで次に、分散安定性と粘土濃度の関係を図二に示す。この結果によれば、ポリマー濃度を一定とし、粘土濃度を増大させると、粘土濃度の増大につれて濁度が高くなり、さらに粘土濃度が高くなると濁度が低

下してくる。これを相対濁度で示すと、図一2に併記したように、粘土濃度20%までは相対濁度が200~300%となり、過剰分散状態にあるが、さらに粘土濃度が高くなる相対濁度が低下し、分散性が低下する。この曲線から相対濁度がゼロ、すなわち懸濁液の分散安定性が失われる点の粘土濃度は、CMC 0.05%の場合約32%、0.1%の場合、約53%となる。このように過剰な粘土の混入は懸濁液の分散性を低下させることは、すでに掘削土混入泥水で認めている。ところで、相対濁度がある種の水溶性ポリマーの添加によって、100%を越えて過剰分散する現象は筆者の一人、喜田も認めているが<sup>5)</sup>、ポリマー・粘土の系における分散安定化が単に粘土粒子相互間の反発力の増大のみに由来するのではなく、他の要因をも考慮する必要性のあることを示唆しており、この点については次にふれる。



図一2 ポリマーの安定化作用と粘土濃度の関係

### 3.2. ポリマーによる懸濁液の安定化の機構

3.1 で安定化現象について述べたが、一般にコロイド粒子の分散・凝集現象は、粒子の重力による沈降、粒子間相互のファンデルワールス力による引力および粒子間の静電的な引力あるいは反発力などに支配される。そして、ポリマー・粘土懸濁液においては、ポリマーと粘土とは吸着反応により複合体すなわち粘土粒子を核とする複合体粒子が形成されていると考えられ、この複合体粒子をコロイド粒子として扱おうと思われる。なお、ポリマーと粘土粒子との結合には、静電結合、配位結合および水素結合などがあり<sup>7)</sup>、本研究で採用したポリマーはアニオン性のCMCであるので、静電結合のうちのアニオン置換による結合および水素結合が、吸着の際の結合力の主体であろう。

さて、ポリマー・粘土懸濁液におけるポリマーの分散安定化作用の要因として、次のようなものが考えられる。

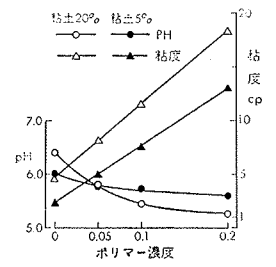
- i) 粘度増大による沈降速度の低下
- ii) pH 変化による粘土粒子間反発力の増大

iii) ポリマー・粘土複合体の形成による粘土粒子間引力の低下

iv) 複合体粒子の比重低下

v) 粘土粒子が複合体粒子を形成することによる、複合体粒子間反発力の増大

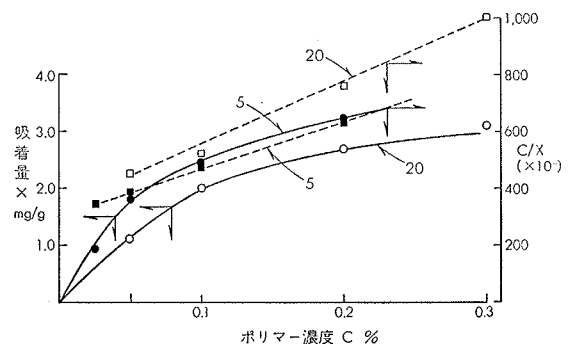
これらのうち、i)については図一3に示すように、ポリマーの添加により粘度が直線的に増大し、ポリマー0.2%を添加した場合、粘度は無添加の場合の5倍前後に増大する。したがって、懸濁液中の土粒子の沈降速度はこれに逆比例して低下するはずである。ところが、図示しないが同一の濁度、例えば30000ppmになるのに要する時間は、ポリマー無添加の場合約7分であるのが、ポリマー0.2%添加の場合には約500時間となるように、沈降速度の低下は粘度の上昇のみではとも説明できない。



図一3 懸濁液のpH、粘度

による分散の促進は考えられない。

したがって、ポリマーの分散安定化作用の機構としては、前記のi)およびii)は考えられず、iii~v)のポリマー・粘土複合体の形成が主たるものと考えられる。ところで、これらiii)~v)の要因が分散安定化に寄与するためには、ポリマー・粘土複合体が形成されなければならない。そこで、粘土へのCMCの吸着量を測定したところ、図一4が得られ、ポリマー吸着はLangmuir式に従う。この結果によれば、CMCのハロイ



図一4 CMCのハロサイトへの等温吸着線 (添字粘土濃度%)

サイトへの吸着量は CMC 濃度, 粘土濃度によって異なるが, 例えば CMC 0.2% の場合, 3mg/g 粘土前後である。この値は原土についての値であるので, 原土中の活性粘土 (<2 $\mu$ ) の吸着量としては 10mg/g 粘土前後となる。これは, 従来報告されているポリアクリルアミドのカオリナイトへの吸着量<sup>8)</sup> やアミロースのモンモリロナイトへの吸着量<sup>9)</sup> あるいは PVP (ポリビニルピロリドン) のカオリナイトへの吸着量<sup>10)</sup> などに比べて小さな値である。このように吸着量が比較的小さいのは, CMC がアニオン性ポリマーであるため, 非イオン性ポリマーと異なり粘土表面の負荷電部と反発しあい, また吸着した CMC が遊離状態の CMC と静電的に反発しあうことによるとと思われる。これは,

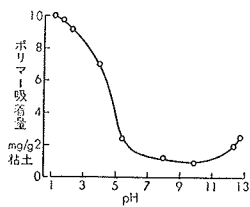


図-5 ポリマー吸着量の pH による変化 (粘土 20% CMC 0.1%)

図-5 に示すように系を酸性にすると吸着量が増大し, アルカリ性になると吸着量が減少する事実からも推定される。すなわち, 酸性側では粘土表面の正荷電が増大するため, 負に帯電した CMC は吸着し易く, また CMC の解離が抑制されるため, ポリマー相互の反発力は低下し, 結局吸着量は増大する。これに対し, アルカリ側では粘土表面の負の荷電密度が大きくなるので, CMC との反発力が増大し, ポリマー吸着量は減少する。

また, 吸着が Langmuir 型のものであることは, この吸着現象が粘土表面の局在化した位置で生じており, 単分子層吸着であることを示している。この型の吸着は, ポリアクリルアミド・カオリナイト<sup>8)</sup>, PVP・タルク<sup>11)</sup> の系でも認められている。

さて, このようにポリマーが粘土粒子に吸着されて複合体が形成されるとすれば, 当然粘土粒子は水和したポリマーに被覆され, 粘土粒子間の接近距離は大きくなる。被覆層の厚さは吸着された CMC の立体的な構造によって異なるが, 一応水和した CMC が粘土粒子表面を完全に被覆していると仮定して厚さを算出すると, 表-2 が得られる。この計算では, CMC の結合水を 35 g/g<sup>12)</sup> とし, 被覆層の密度を 1 g/cm<sup>3</sup> としている。表-2 の値によれば, ポリマー 0.2% の場

粘土 %	ポリマー %	水和層の厚さ Å
20	0	10
"	0.05	17.6
"	0.1	32.1
"	0.2	43.3
"	0.4	53.0
5	0.025	14.4
"	0.05	28.9
"	0.1	38.15
"	0.2	52.2

表-2 ポリマー・粘土複合体の水和層の厚さ

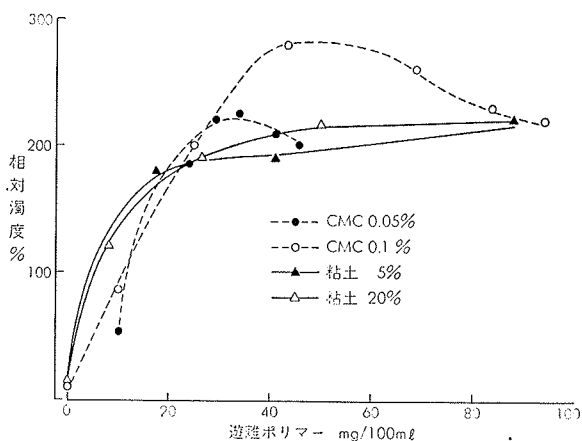
合の被覆層の厚さは 50Å 前後であり, ポリマー無添加の土粒子の水和層の厚さの約 5 倍となる。この値は土粒子間引力が接近距離の 7 乗に反比例することを考慮すると, 粘土粒子間引力が著しく低下することを示唆している。この被覆層の厚さは実際にはさらに厚くなっていると思われる。すなわち, CMC の一端が粘土表面の局在化した位置に固定され, 他は水中に伸張しているとすれば, CMC の完全に伸張した長さ, 約 0.4 $\mu$  の厚さの被覆層となる。したがって, この場合の粘土粒子間の接近距離はさらに大きくなる。いずれにせよ, ポリマーの分散安定効果の発現には, 前記 iii) の複合体形成による立体障害効果が大きく寄与していると考えられる。このような, 立体障害効果に基づく分散安定化の例としては, PEG (ポリエチレングリコール)・金ゾル<sup>13)</sup>, PVA (ポリビニルアルコール)・ヨウ化銀<sup>14)</sup> の系で報告されている。

一方, ポリマーと土粒子の複合体が形成されれば, 水和したポリマーの比重がほぼ 1.0 であるので, 複合体粒子の比重も低下する。粒子の沈降速度は粒子と分散媒の比重差に比例するので, 粒子の比重低下は沈降速度の低下をもたらす結果, 分散性の向上をもたらす。前述の水和ポリマー被覆層の厚さを 0.4 $\mu$  とした場合の複合体粒子の径は, 1 $\mu$  の粘土粒子を核とすれば, 1.8 $\mu$  となり, 粘土粒子径の約 2 倍となる。この場合の複合体粒子の比重は約 1.20 となる。したがって, 沈降速度はポリマー無添加の場合の約 1/8 となり, 前記 iv) の比重低下に基づく分散安定化の効果も無視できない。

さらに, CMC はアニオン性ポリマーであるので, CMC の吸着された複合体粒子の負荷電の密度は大きくなる。したがって, 複合体粒子間の静電的反発力は粘土のみの場合の粘土粒子間のそれに比べて大きくなるとともに遊離状態の CMC との反発力も生じる。また, 粘土粒子には負荷電部とともに正に帯電した部位もあり, この正荷電は負荷電の一部を相殺して負の荷電密度を低下させているが, CMC はこの正荷電部にアニオン置換によって吸着され, 正荷電部を隠ぺいすることにより負の荷電密度を増大させ, その結果懸濁液の分散性を向上させる。このような, 前記の v) に基づく分散安定化は, 粘土の分散促進に pH を 8~10 にしたり, リン酸塩のように粘土の正荷電部のアルミニウムなどと反応する分散剤を添加する際に見られ, またポリマーでは, ポリアクリル酸ソーダ<sup>7)</sup>, ポリアクリルアミド加水分解物<sup>15)</sup> で認められている。

さて, 以上に述べたように CMC がハロイサイトに吸着して形成されるポリマー・粘土複合体が懸濁液の

分散安定化に寄与することは明らかであるが、その発現機構には各種のものがある。ところで、3.1.の実験結果を整理し、相対濁度と遊離ポリマーとの関係を図一6に示したが、これによると懸濁液の分散安定化には複合体の形成だけではなく、遊離ポリマーの存在が必要である。すなわち、相対濁度が200%前後の過剰分散状態とするには20mg/100mlすなわち0.02%以上の遊離ポリマーが必要となり、これより遊離ポリマーが減少すると相対濁度が低下する。これは、遊離ポリマーが少なくなると、ポリマーが複合体粒子間を架橋し、分散性が低下し、懸濁液の分散性を向上させるに

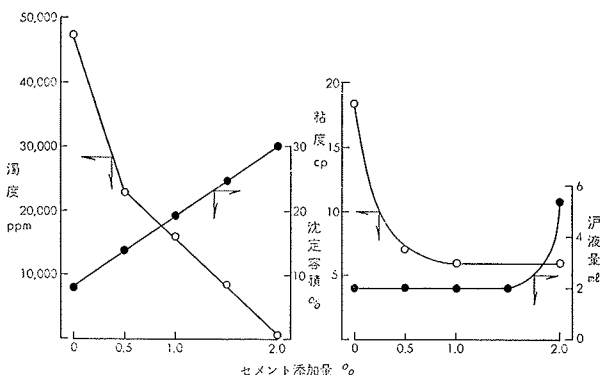


図一6 遊離ポリマーと相対濁度の関係

は、複合体の形成だけでなく、架橋を生じさせない程度に過剰のポリマーが存在する必要があることを示している。

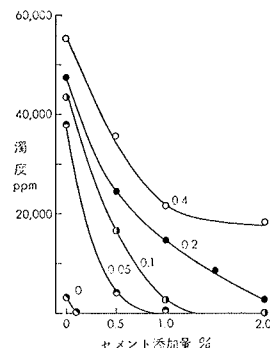
### 3.3. ポリマーの耐セメント性向上効果

ポリマー泥水の特徴のひとつは、ベントナイト泥水に比べて耐セメント性が高いことであり、この高い耐



図一7 セメント添加による分散安定性の低下 (CMC 0.2%, 粘土20%)

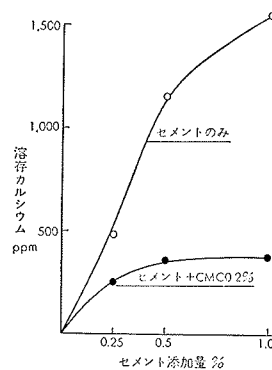
セメント性がポリマーの保護コロイド作用に基づくものと推定している<sup>4)</sup>。この点をさらに明らかにすべく実験を行なった。図一7にポリマー・粘土懸濁液にセメントを添加した際の濁度、沈定容積、粘度などを例示した。この結果によれば、濁度はセメント添加量の増大につれて低下し、これに対応して沈定容積は増大する。そして、上清量は濁度がゼロ近くなる点で増大する。このように、懸濁液の分散安定性は、いずれの項目に着目しても低下している。そこで、この分散安定性の指標として濁度に着目して議論を進める。なお、粘度もセメントの添加によって低下するが、特にセメント0.5%までの添加で低下が著しい。



図一8 セメントによる濁度低下とポリマー濃度 (粘土20%, 添字CMC濃度%)

さて、ポリマー・粘土懸濁液においてセメントの混入によって分散性が低下、すなわち凝集するが、分散性低下に対する抵抗性はポリマー濃度の増大につれて大きくなること、図一8に示されている。図一8では濁度で表示しているが、濁度がほぼゼロとなるセメント添加量はポリマー濃度の増大につれて増大しており、ポリマーは懸濁液の耐セメント性を向上させている。

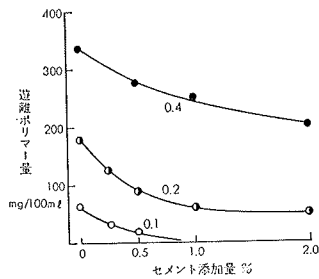
ところで、ポリマーが耐セメント性を向上させるためには、ポリマーがセメント中の凝集作用を有する物質、主としてセメント中のカルシウムの作用を抑制する必要がある。そこで、ポリマー共存系において溶出するカルシウムの濃度を測定したところ、図一9に示すように、セメントのみの場合に比べて溶存カルシウムは顕著に低下している。これは、ポリマーがセメントと反応し、セメント中のカルシウムの一部を不活性化していることを示唆している。



図一9 セメント懸濁液の溶存カルシウム

さて、3.2.で述べたように、ポリマー・粘土懸濁液の分散安定性はポリマー・粘土複合体の形成および遊

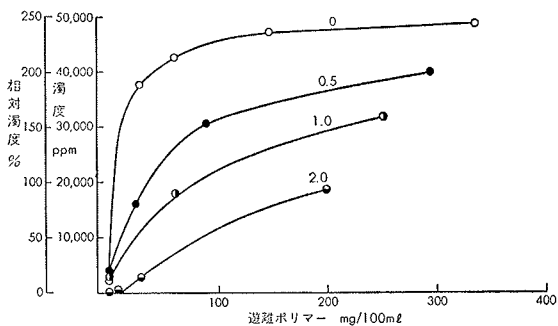
遊離ポリマーの存在にもとづくものである。したがって、セメント添加系における分散性の低下は、これらの要因の変化にもとづくものと推察される。そこで、セメント添加系における遊離ポリマー量を測定したところ、図一



図一10 セメント添加系における遊離ポリマー (粘土20%、添字 CMC濃度%)

10に例示する結果が得られた。この図によれば、セメント添加量の増大につれて遊離ポリマー量は減少しており、セメント添加による分散性低下の一因が遊離ポリマーの減少にあると言える。なお、この場合にもポリマー濃度の高いものほど遊離ポリマー量も多く、これがポリマー濃度の高いものほど耐セメント性が大きい原因のひとつと考えられる。

一方、セメント添加系では遊離ポリマーだけではなく、吸着ポリマーひいてはポリマー・粘土複合体にも変化が生じている。そこで、図一11に濁度と遊離ポリマー量との関係を例示した。この図によれば、3.2.で



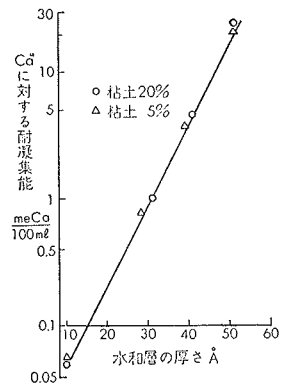
図一11 セメント添加系における濁度と遊離ポリマーの関係 (粘土5.20%, CMC 0.05~0.4% 添字セメント添加量%)

述べた濁度と遊離ポリマー量との関係がセメント添加系でも傾向的には認められ、遊離ポリマーの増大につれて濁度も高くなる。しかし、同一の遊離ポリマー量でもセメント添加量によって濁度が異なり、セメント添加量が多いものほど濁度は低い。この事実は、セメント添加系における分散性の低下が遊離ポリマーの減少だけではなく、ポリマー・粘土複合体の効果の低下にももたづけていることを示している。

すなわち、3.2.で述べた複合体の分散効果には、粒子間反発力の増大、粒子間引力の低下、比重の低下があるが、セメント添加系ではカルシウムによるポリマ

ーのアニオン基の電気的中和、ポリマーのコイリング、脱水などが生じ<sup>16)</sup>、解離性アニオン基の中和による反発力の低下、被覆ポリマー層の厚さの減少による粒子間引力の増大および複合体粒子の縮小による比重の増大などを招くと考えられる。その結果、複合体粒子は沈降しやすくなり、濁度は減少する。なお、セメント添加系ではpHの増大や粘度の低下が認められるが、図示しないがpHの増大自体は、むしろ分散性を向上させる。また、粘度は図一7にも示したように、少量のセメント添加によって大幅に低下するものの、さらにセメントを加えても低下しないのに対し、濁度はなおも低下している。これは、セメント添加系における分散性の低下には粘度の低下は余り大きな寄与をしていないことを示している。

さて、上述のようにセメント添加系においてもポリマー・粘土複合体が分散性に関係している。そこで、複合体の性状のひとつの指標として、表一2に示した複合体における被覆水和層の厚さをとり、これに対してポリマー・粘土懸濁液の耐凝集能をプロットし、図一12に示した。この図において耐凝集能とは、セメント中の主たる凝集性物質であるCa<sup>2+</sup>を懸濁液に加え、相対濁度が10%となる点のCa<sup>2+</sup>添加量 (m.e./100ml) である。図一12によれば、耐凝集能 (Y) は水和層の厚さ (x) と、 $y = A \cdot e^{BX}$  (B>0) の関係にあり、耐凝集能は水和層の厚さの増大につれて飛躍的に増大する。したがって、ポリマー・粘土懸濁液のCa<sup>2+</sup>に対する耐凝集能あるいは耐セメント性を向上させるには、水和層の厚いポリマー・粘土複合体が形成されることが望ましいと言える。



図一12 懸濁液の耐凝集性と複合体の水和層厚さとの関係

以上に述べたように、セメント添加系におけるセメントの分散性低下作用は遊離ポリマーの減少およびポリマー・粘土複合体の変質、変形にもとづくものである。そして、ポリマーの耐セメント性向上の効果はポリマー濃度が高いほど遊離ポリマーが多く、多量のセメントを不活性化し、またポリマー・粘土複合体における吸着ポリマーも多くなるため変質、変形を受けにくいことにもとづくと言え、この双方の効果をポリマーの保護コロイド作用と見ることができ

#### 4. まとめ

泥水工法における地盤掘削用泥水として、最近では水溶性高分子を主体とするポリマー泥水が使用されるようになってきている。このポリマー泥水は従来のベントナイト泥水に比べていくつかの点ですぐれ、これらの特長はポリマー泥水において形成されるポリマー・粘土複合体に基づくことが推定されている。そこで、ポリマー泥水における高い分散安定性および耐セメント性の発現機構をポリマー・粘土複合体の形成に着目して検討した結果、以下に列挙する知見が得られた。なお、本研究ではポリマーとしてCMC、粘土としてはハロイサイトを採用している。

- i) 粘土懸濁液に少量のポリマーを添加すると濁度が増大し、沈定容積、滲液量が減少し、分散安定化する。この分散安定化は通常は無機系分散剤で得られる状態より著しく、いわゆる過剰分散化と言える。分散安定化に必要なポリマー添加量は粘土濃度によって異なり、粘土濃度が低ければ少量のポリマーでよい。また、ポリマー・粘土懸濁液において過剰の粘土は分散安定性を低下させ、この粘土濃度はポリマー濃度によって異なる。
- ii) ポリマー・粘土懸濁液におけるポリマーの分散安定化作用は、粘土の上昇やpHの適正化によるものではなく、ポリマー・粘土複合体の形成にもとづく。形成される複合体においては、粘土粒子を核とし、この粒子に水和したポリマーが吸着されている。粘土粒子へのポリマーの吸着量は、ポリマー濃度、粘土濃度によって異なるが、ほぼ3mg/g粘土前後であり、吸着はLangmuir型のものである。
- iii) この吸着量から算出される水和ポリマーの被覆層の厚さは50Å前後に及ぶため、粘土粒子の接近距離がポリマー無添加の場合の5倍前後となり、粘土粒子間引力は極端に低下する。ポリマー・粘土懸濁液の分散安定化には、このような立体障害効果および複合体粒子の比重低下およびポリマー吸着による複合体粒子の負の荷電密度増大にもとづく粒子間反発力の増大などが寄与している。なお、分散安定化には複合体粒子の形成とともに、遊離状態のポリマーの存在が必要であ

る。

- iv) ポリマー・粘土懸濁液はセメントの添加によって濁度、粘度が低下し、沈定容積、滲液量が増大し、多量のセメントの混入によって分散性を失ない凝集する。凝集化する際のセメントの添加量はポリマー濃度の上昇につれて増大する。
- v) セメント添加による懸濁液の分散安定性の低下は遊離ポリマーの減少およびポリマー・粘土複合体の変質、変形にもとづくものであり、ポリマーの耐セメント性向上の効果は、遊離ポリマーによるセメントの不活性化および、より良好なポリマー・粘土複合体の形成による複合体の変質、変形に対する抵抗力の増大にもとづく。

#### 参考文献

- 1) 喜田・川地：大林組技研所報 No. 8, 123 (1974)
- 2) 喜田・川地：大林組技研所報 No. 10, 46 (1975)
- 3) 喜田：社内資料 (1974)
- 4) 喜田・川地：大林組技研所報 No. 9, 103 (1974)
- 5) 喜田・川地：第10回土質工学研究発表会講演集, (1975)
- 6) 喜田：学位論文, 84 (1961)
- 7) 喜田：高分子, **13**, 306 (1964)
- 8) A. S. MICHAELS: Ind. & Eng. Chemistry, **47**, 1801 (1955)
- 9) R. L. PARFITT & D. J. GREENLAND: ASSS Proceeding, **34**, 867 (1970)
- 10) C. W. FRANCIS: Soil Science, **115**, 40 (1973)
- 11) I. MORIGUCHI & N. KANENIWA: Chem. Pharm. Bull. **17**, 961 (1969)
- 12) 西内：工化誌, **70**, 345 (1967)
- 13) W. HELLER & T. L. PUGH: Jour. Polymer Science **47**, 203 (1960)
- 14) G. J. FLEER: Kolloid Z u Z. Polymere, **250**, 689 (1972)
- 15) A. S. MICHAELS: Ind. & Eng. Chemistry **46**, 1485 (1954)
- 16) A. P. BLACK et al.: Jour. AWWA, **57**, 1547 (1965)