

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：34419

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23710098

研究課題名(和文)古紙を原料としたバイオポリウレタンを用いた生態系調和型植生ブロックの開発

研究課題名(英文)Development of ecosystem harmonic vegetation block with bio polyurethane made from used paper

研究代表者

麓 隆行(FUMOTO, Takayuki)

近畿大学・理工学部・講師

研究者番号：30315981

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：河岸では、植生ブロックを使用した自然修復する工法が重要である。その材料として、古紙を原料としたバイオポリウレタン樹脂を用いたポラス植生ブロックを考えた。本研究では、植生ブロックに関する特徴を明らかにし、適度な強度、弾性係数を付与する条件と生態系調和性を確認を目的とし、樹脂の各強度や暴露試験などを実施した。その結果、植生ブロックは、根により破壊されない程度に強度、弾性を調整可能で、適切な生態系調和性も有することがわかった。しかし、保水性が低いため、現状のポラスブロックでは、植生が不十分であった。今後、樹脂の粘性改良による空隙径の改善と、その製造条件の明確化が必要と考えられる。

研究成果の概要(英文)：In the riverside, the industrial method naturally restored using the vegetation block is important. It thought about the porous block using the polyurethane resin made from the used paper. The purpose of this study is to clarify the properties of the vegetation block, and to propose the condition of moderate strength, modulus of elasticity, and the ecosystem harmony. Various strength tests of the resin and the biofouling examinations by the exposure, etc. were executed. As a result, it has been understood that the vegetation block can adjust strength to the extent not destroyed with the root, and has appropriate ecosystem harmony. However, water holding property was low, and the plant was not able to grow up enough because the pore size distribution was rough. If the viscosity of the resin is lowered, the pore diameter of the vegetation block becomes small. It will be thought that the examination is necessary in the future.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境技術・環境材料

キーワード：植生ブロック ポリウレタン 液化木粉樹脂 生態系調和性 強度 空隙 X線CT 3次元画像計測

1. 研究開始当初の背景

河岸では従来のコンクリート張りの防災対策だけでなく、近自然型工法など、植生ブロックを使用した自然修復する工法が重要となっている。植生ブロックに単粒度の碎石を用いたポーラスコンクリートを使用する。しかし、その空隙構造は比較的単調で、弾性係数も高く、劣化後も人工物として残る。

一方、天然の土壌は、様々な粒径の砂礫が混合され、複雑な空隙構造を形成している。そのため適度に保水性を保ち、植物の成長を促すことができる。すなわち、異なる粒径の砂礫を組み合わせた空隙構造で、植物が根付くまで適度な強度を保持し、その後自然に戻る人工的な植生ブロックを開発することが望ましい。

CO₂削減のため、カーボンニュートラルとなる生物系資源が注目されている。その一つにバイオポリウレタン樹脂がある。適度な接着力と弾力性をもち、植物も根を生やしやすと考えられる。また生分解性を有し、廃棄後も環境への負荷が小さい。ところで、生物系資源由来の紙は、使用后、製紙原料となる。その量は2009年に約1680万トンに達する。何度もリサイクルすると強度低下により利用できなくなる。そこで、そのような古紙をバイオポリウレタン樹脂の原料として使用することを考えた。

以上から、異なる粒径の碎石を使用し、薄膜で弾力性のある、古紙由来のバイオポリウレタンで接合した植生ブロックが有効との考えに至り、その開発を本研究の目的とした。

2. 研究の目的

提案する植生ブロックの特徴を明らかにし、適度な強度、弾性係数と生態系調和性を付与する条件を提案する。

3. 研究の方法

本研究で明らかにする課題をまとめると以下ようになる。

- (A) 硬化剤混合割合や養生条件によるバイオポリウレタンの強度、弾力性の検討
- (B) 河川、港湾での暴露試験によるバイオポリウレタンの生態系調和性の検討
- (C) 植生ブロックの空隙構造解析手法の検討
- (D) 植物の根の張り方の観察や植生実験による植生ブロックの必要性能に関する検討

4. 研究成果

4.1 硬化剤混合割合や養生条件によるバイオポリウレタンの強度、弾力性の調整方法の検討

(1) 実験概要

製材所で発生した1.2mm以下のおが屑、ポリエチレングリコール(PEG)、グリセリン、および硫酸を使用した。105°Cで24時間乾燥させたおが屑にPEG、グリセリンおよび硫酸

を100:270:30:9の質量比で加え、175°Cのオイルバス内で攪拌しながら65分間加熱した後、気中で除冷し主剤を作製した。

表1の主剤、硬化剤(ジフェニルメタンジイソシアネート)および流紋岩系粗骨材を用いた。硬化剤のNCO基と主剤のOH基のモル比NCO/OH=0.6, 1.0, 1.4および1.8で主剤と硬化剤を混合し、粗骨材と樹脂を1:0.08の体積比でコンクリートとした。

まず主剤と硬化剤を小型ミキサにて1000r.p.m.で90秒混ぜ、樹脂を粗骨材とオムニミキサーで90秒混ぜた。製造したバイオポリウレタン樹脂コンクリート548gを打設した90×90×50mmの型枠の上に約2.5kgのおもりを置き型枠ごと3000r.p.m.で30秒間振動させ、供試体を作製した。20°Cの室内で材齢2日静置後、脱型した。室温20, 60, 100°Cで2日間養生し、再び20°Cの室内に静置した。脱型後、試験日まで100°Cで養生した条件も加え、計4種類の養生条件とした。材齢7日, 14日, 28日に貫入試験を行なった。その際、貫入速度10mm/minでφ60mmの丸鋼を上から貫入し、応力と変位を測定した。(2) 実験結果と考察

材齢7日の応力-変位関係の例を図1に示す。その関係はNCO/OHや養生条件によって貫入強度、最大変位が異なるため、図1中で応力が2.0N/mm²に下がるまでにできる面積をタフネスとして比較した。

図2より、温度20°Cでは、NCO/OHの増加に伴い貫入強度は増加するが、1.2程度を境に貫入強度は低下した。一方、養生温度を上げるとNCO/OHが0.6, 1.8では強度が増した。NCO/OH=0.6で、養生温度100°C(5日間)では20°Cに比べ1.97倍の強度になった。

図3のとおり、NCO/OHが0.6の時のみ、高温で、日数が長いほどタフネスが増大した。

以上から、貫入強度はNCO/OH=1.2で最大となる。NCO/OHが低い場合でも、養生温度により強度増加が見込まれること、NCO/OH=0.6の場合、100°Cでは養生日数が長いほど大きくなることがわかった。

表1 使用材料とその品質

使用材料	密度 (g/cm ³)	備考
主剤(L)	1.2	OH基: 0.0065mol/g
硬化剤(P)	1.23	NCO基: 0.0074mol/g
粗骨材(G)	2.58	粒径2.5-5mm 実積率55.3%

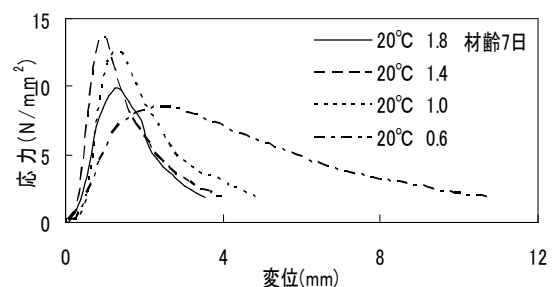


図1 20°Cの場合の変位と応力の関係

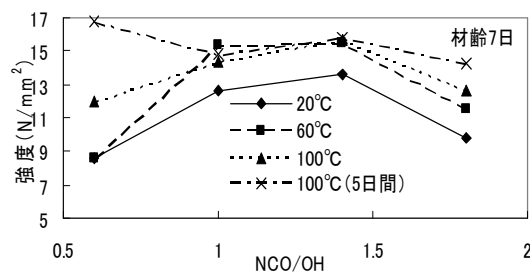


図2 NCO/OHと貫入強度の関係

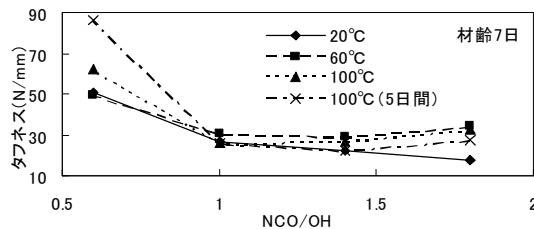


図3 NCO/OHとタフネスの関係



モルタル PU樹脂 大理石(浸漬前)



図4 試験片とユニットの外観

4.2 河川、港湾での暴露試験によるバイオフィルムの生態系調和性の検討

(1) 実験概要

材質の違いによる生態系調和性を調べることを目的に、現場浸漬実験に使用する試験片の検討と作製を実施した。試験片の種類は、大理石、モルタルおよび、バイオポリウレタン樹脂（以下、PU樹脂）にてモルタル板の表面をコートしたモルタル片を準備した。これら3種の材質からなる試験片を、図4のように1枚の10cm×5cm×1cmの大きさで材料毎に4枚ずつ作製し、現場浸漬実験に使用した。

大阪市建設局西部方面管理事務所河川・渡船管理事務所の協力を得て、道頓堀川(大阪府大阪市浪速区幸町3丁目及び西区南堀江4丁目)における現場浸漬実験を実施し、2ヶ月毎に1年間実施した。実験は塩化ビニル製の管を用いて箱形のユニットを製作し、その内部に作製した試験片を固定し、ロープを用いて川底からユニットまでの高さが1mになるように道頓堀川(ユニットの高さは約50cm、現場の水深は約2~2.5m)に吊して固定した。

浸漬後、試験片を14日間現場浸漬した後、

試験片に付着したバイオフィルムを滅菌した歯ブラシで擦って緩衝液中にそぎ落とし、懸濁液の状態バイオフィルムを回収し以下の項目を測定した。

落射蛍光顕微鏡を用いて蛍光染料 SYBR Green I にて染色された細菌細胞数を計数した。次に、クロロフィル a 量を、バイオフィルム懸濁液を GF/F フィルターでろ過後、フィルター中のクロロフィル a を DMF (ジメチルホルムアミド) 抽出し、分光光度計を用いて求めた 750nm, 638nm, 646.8nm の各波長の吸光度から SCOR/UNESCO 法の式により算出した。また、バイオフィルム懸濁液をペルオキシニ硫酸カリウム分解法により分解し、全リンについてはモリブデンブルー法にて、また全窒素は紫外線吸光度法にて測定した。さらに懸濁態炭素量・懸濁態窒素量として、バイオフィルム懸濁液を GF/F フィルターでろ過回収後に塩酸薫蒸処理を施し、CHN コーダーを用いて測定した。最後に、まず回収したバイオフィルム中の DNA を ISOIL for Beads Beating (ニッポンジーン, Japan) により破碎抽出した。抽出した DNA に含まれる各菌の 16S リボソーム DNA の一部を PCR 法によって増幅後、変成剤濃度勾配電気泳動法 (DGGE) によって分離したサンプル毎のバンド数 (種数) とバンドパターン (菌の構成) を、LumiImager を用いた画像解析より求めた。得られた情報を統計解析ソフト SPSS による多次元尺度法によって解析し、各試験材料片上の細菌群集構造の違いを評価した。

(2) 実験結果と考察

図5に多次元尺度法によって解析した各試験片上に形成されたバイオフィルムの群集構造の類似度(一部)を示した。道頓堀川におけるバイオフィルムは、試験片の種類毎に形成される細菌群集に違いがあることがわかった。また傾向として、モルタル上に形成されるバイオフィルム群集は4枚の試験片間での差が大きく、PU樹脂でコートしたモルタル板や大理石上に形成される群集構造は、試験片間での違いが小さい。このことから、モルタル板には特定の群集が形成されにくい可能性がある。

図6には回収したバイオフィルム 1g 当たりの細菌数を示した。冬季においては細菌数が減少するが、材料の違いによる細菌数の変化はみられなかった。このことは、細菌群集構造に違いがあっても、付着する細菌数には材料間で差が生じないことを示している。

図7~図8には、バイオフィルム中に含まれる栄養塩を知る目的で測定したリン量と窒素量を示した。冬季のバイオフィルムに含まれるリン量および窒素量は、夏季や秋季の量に比べると約十分の一程度になった。この数値は、冬季に細菌数が減少していることをよく反映しているといえる。次に材料間での違いを比べると、モルタル片上に形成されたバイオフィルムに含まれるリン及び窒素量は、大理石および PU 樹脂でコートしたモ

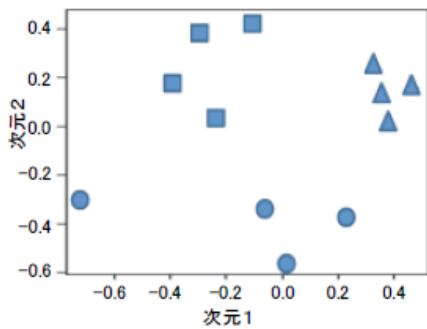


図5 バイオフィームの群集構造の類似度(夏)

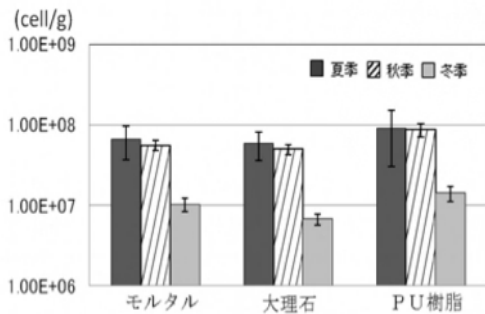


図6 バイオフィーム 1gあたりの細菌数

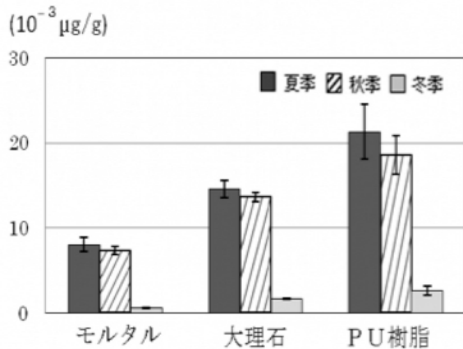


図7 バイオフィーム 1gあたりの全窒素量

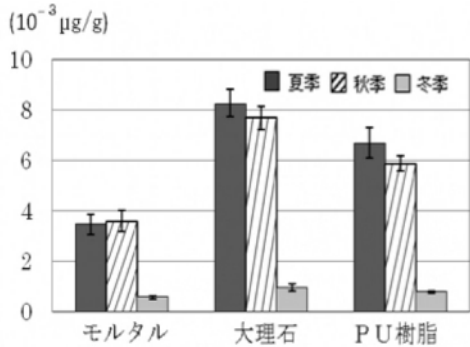


図8 バイオフィーム 1gあたりの全リン量

ルタル板上に形成されたバイオフィーム中のリン及び窒素量よりも有意に低い事がわかった。

以上から、バイオフィーム中に含まれる菌数にはほとんど差が無いこと、バイオフィームの構成細菌群集が材料間で異なる傾向が見られることから、バイオフィームの構成細菌群集組成は、付着する材質によって異なり、その結果バイオフィームがもつ機能として、吸着する栄養塩量にも違いを生じさせることが考えられた。このことから、コンクリー

トによる河川護岸は、バイオフィームの構成生物種を変化させ、バイオフィームが吸着する栄養塩濃度を減少させる可能性があるが、PU樹脂の使用で改善できる。

4.3 植生ブロックの空隙構造解析手法の検討

(1) 実験概要

ポーラス樹脂ブロックに関する空隙構造解析手法を検討するため、ポーラスコンクリートを用いて、X線CTから得た3次元画像を用いた空隙構造解析を実施した。これは、密度差が明確であるほど、X線CTで捉えやすく、基礎計測に適していると考えたからである。

早強ポルトランドセメント（密度 = 3.13 g/cm³，比表面積 = 4550 cm²/g，50%D = 13.3 μm），砕石粉（硬質砂岩，密度 = 2.47 g/cm³，50%D = 40.0 μm）を使用した。赤穂産流紋岩砕石を、目開き 4.75 mm および 9.5 mm のふるいで分級して粗骨材とした。粗骨材の表乾密度は 2.60 g/cm³，吸水率は 1.5%，実積率は 59.6%であった。

ポーラスコンクリートの配合を表2に示す。ペーストと粗骨材の体積比 p/g = 45%，W/C = 25.5%，そしてポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を C×0.8%とした。さらに、砕石粉をセメントペースト全体積の 10%添加した。

強制二軸練りミキサーを用いて、粗骨材 (1/2)，砕石粉，セメント，粗骨材 (1/2) の順にミキサーに入れて 30 秒練混ぜた後、水と高性能 AE 減水剤を入れ 90 秒練混ぜる手順でポーラスコンクリートを作製した。

フレッシュ性状の評価として上面振動締固め試験¹⁾から算出した締固め密度と、配合表から求めた空隙がない場合の理論密度との関係から空隙率を求めた。その結果、空隙率は 24.4%であった。その空隙率となるように試料を突き棒と振動機を用いて、型枠に詰め込んだ。供試体は、直径 100mm，高さ 200mm の円柱供試体を 5 本作製した。打設翌日に脱型し、材齢 7 日まで 20°C で水中養生した。

供試体のうち任意の 1 体について、直径 100mm，高さ中央から ±20mm を対象範囲とし、X線CTによる撮影を行った。X線CTでの撮影は管電圧 145kV，管電流 85 μA，プロジェクション数 1200，0.1226mm/pixel で行った。また、比較として粗骨材を塩ビ管容器に詰め、X線CTでの撮影を、管電圧 135kV，管電流 80 μA，プロジェクション数を 1200 で実施した。得られた再構成画像を用いて、試験体の空隙率となるように閾値を選定し、表3に示す条件で3次元画像計測を行った。画像解析では、砕石とポーラスコンクリートの粒子径分布および空隙径分布、ならびに砕石の比表面積を算出した。

(2) 実験結果および考察

図9に、X線CTにより得られた再構成画像と空隙分離状況を示した。計測範囲は円柱であるが、断面を確認できるように 1/4 に切断した画像を示した。分離された粒子や空隙を 256 色に塗り分け、視覚的に表示している。

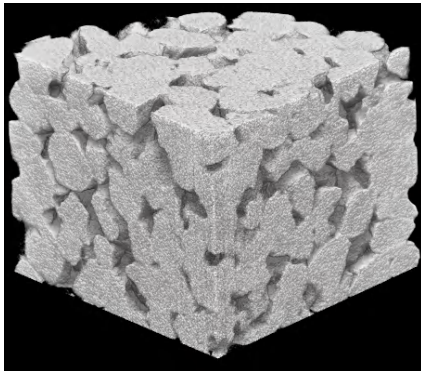
表2 配合

W/C (%)	p/g* (%)	単位量(kg/m ³)				SP (C×%)
		W	C	CSP	G	
25.5	45	107	420	66	1551	0.8

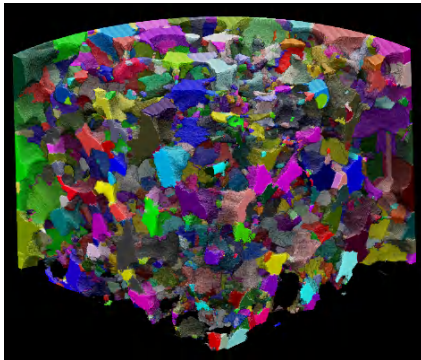
*p/gは粗骨材とペースト(W+C)との体積比である。

表3 画像解析条件

条件	ボラコン	
	粒子	空隙
エロージョン(回)	3	0
近傍削除(粒子半径×倍)	1.0	1.0
近傍同一視(粒子半径×倍)	1.0	1.0
ダイレーション(回)	3	0
微小粒子統合直径(mm)	2.0	0.2



(a) ポーラスコンクリート



(a) 空隙分離後

図9 ポーラスコンクリートの空隙分離状況

ポーラスコンクリートの球形分離処理では、おおよそ粒子として判別されているが、表面の凹凸の影響で1つの粒子が分割される場合もある。空隙への球形分離処理では、凹凸がより複雑で、小さな粒子に分割される場合がさらに目立つ。

図10に空隙または空隙分離処理の後の結果を示す。なお、形状が複雑であるが、直感的な傾向の比較を目的として、ここでは球相当直径1mmごとの体積割合分布を表示した。なお、ポーラスコンクリートの空隙は直接計測しており、計測範囲にペーストを含まない。ポーラスコンクリートの空隙は、球相当直径9mm以下であり、平均値は5.21mmであった。一方、碎石の間隙は球相当直径13mm以下であり、平均値は5.62mmで、2つの分布の差は小さい。なお、碎石の場合、球相当直径10

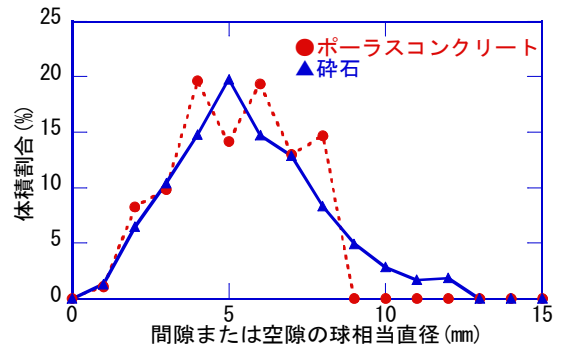
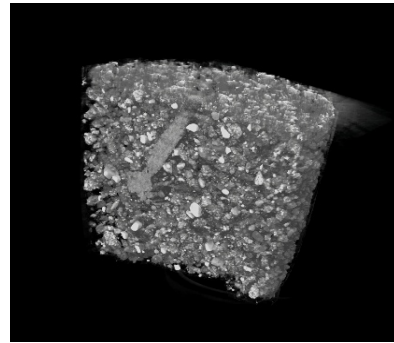
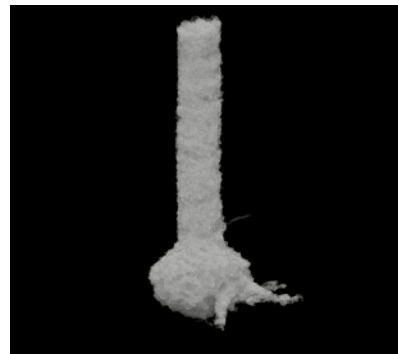


図10 ポーラスコンクリート空隙と碎石間隙の分布



(a) 植木鉢断面



(b) 根のみを取りだした画像

図11 植木鉢断面と根を取りだした状況

~12mmの間隙があるが、型枠側面の間隙や複数間隙の統合による誤差だと考えられる。

ここで、碎石の間隙率(100%-実積率)は40.4%、ポーラスコンクリートの空隙率は25.4%と異なる。すなわち、ペーストが碎石をほぼ均一に被覆し、本実験の方法で締固めた結果、ポーラスコンクリートの空隙は、もとの碎石の間隙とほぼ同程度の体積となったと考えられる。

以上から、本計測手法で空隙の傾向を計測することが可能であるとわかった。

4.4 植物の根の張り方の観察や植生実験による植生ブロックの必要性能に関する検討

天然土壌における植物の根の張り方には、主根、側根をもつ植物に対して、根の張り方をX線CTにより観察を試みた。その一例として、図11に植木鉢内の根の状況と根だけを取りだした状況を示す。すなわち、図のような取り出しが可能であるが、細かい根については十分に抜き出すことはできなかった。

しかし、ひげ根のような柔らかく細い根は細かい空隙にも進入することが可能である。一方、主根などの太い根は、ある程度の大きさの空隙にしか進入できない。このことから、主根などの根の張り方を検討する上で、X線CTによる観察が可能であることがわかった。

一方、植生実験として、小型の植木鉢を作製し、表面に5cmほどの土をかぶせて、ひまわりやヨシを生育した。しかし、枯れてしまった。これは、栄養分や水分が足りなかったためだと考えられる。そこで、2.5mm以下の粒子を用いた植生ブロックの作製を試みた。しかし、樹脂の粘性が高いため、数個の砂粒子が1つの塊になりやすく、適当な間隙をもつブロックの作製ができなかった。今後、低粘性のバイオポリウレタン樹脂を作製し、細かい空隙の植生ブロックを開発する必要がある。

4.5 まとめ

以上の研究から得られた製造条件と今後の課題をまとめる。

- 1) 貫入強度は $NCO/OH=1.2$ で最大となる。
 NCO/OH が低い場合でも、養生温度により強度増加が見込まれること、 $NCO/OH=0.6$ の場合、 100°C では養生日数が長いほど大きくなることがわかった。
- 2) 河川での暴露試験によるバイオポリウレタンの生態系調和性の検討を実施し、バイオポリウレタン樹脂は、大理石のような自然石と同様の栄養素が付着することを確認した。
- 3) X線CTを用いて植生ブロックの空隙構造解析を実施した。その結果、植生ブロック内の粒子径分布、間隙径分布、表面積などを計測する手法を確立した。
- 4) 植生で根が張った後、X線CTを用いて主根等、太い根の張り方を抽出することが可能である。

よって、古紙を用いたバイオポリウレタン植生ブロックは、 $NCO/OH=0.6$ で混合し、 100°C で養生することで、根により破壊されない程度に強度、弾性に調整可能で、適切な生態系調和性も有するブロックが製造できる。

一方、現状のブロックでは、植生に適していない。これは、十分な保水性を有していないためと考えられ、より小さな空隙径をもつブロックの開発が必要である。そのためには、低粘度の樹脂の開発と、空隙計測や根の張り方の観察が重要となる。

本研究では、X線CTを用いた保水性や根の張り具合に関係する空隙計測手法や根の張り方の観察手法が開発できており、保水性能や適切な根の張り具合を得るための条件を検討が可能となった。今後、低粘度のバイオポリウレタン樹脂の開発を実施し、有用なポーラス植生ブロックへの発展が必要だと考えている。

参考文献

- 1) 麓隆行, 柏木洗一: 粗骨材粒子径が砕石粉を用いた舗装用透水性コンクリートの性状に及ぼす影響, セメントコンクリート論文集, No. 62, pp. 269-276, 2009.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

- ① 麓隆行: X線CTを用いた3次元画像計測のポーラスコンクリート内部の物性評価への適用性, コンクリート工学年次論文集, 査読有, Vol. 36, No. 1, 2014, pp. 1672-1677
- ② 麓隆行: 新しい機構のX線CTの開発とポリマーコンクリートの圧縮試験への適用, 土木学会論文集E2, 査読有, Vol. 69, No. 2, 2013, pp. 182-191
- ③ 麓隆行, 平井慎一, 溝口達也, 松本 嶺: X線CT画像の3次元粒子計測による砕石の粒子形状の分析, コンクリート工学年次論文集, 査読有, Vol. 34, No. 1, 2012, pp. 70-75

[学会発表] (計6件)

- ① 松本嶺, 溝口達也, 麓隆行: X線CTと3次元画像解析によるポーラスコンクリートの物性計測, 資源・素材2012(秋季大会), pp. 1-4, 2012. 9, 秋田大学, 秋田県秋田市
- ② 松本嶺, 麓隆行: 快適と感じる歩道材料の物性評価方法に関する基礎研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp. 135-13, 2012. 9, 名古屋大学, 愛知県名古屋市
- ③ 近藤章弘, 伊坪宏治, 石川将之, 麓隆行, 松井一彰: 材質の異なる建設資材表面上に形成されるバイオフィルム特性の比較検討, 平成24年度土木学会関西支部年次学術講演会, 2012. 6. 9, 神戸市立高専, 兵庫県神戸市
- ④ 井坪宏治, 近藤章弘, 石川将之, 麓隆行, 松井一彰: 道頓堀川および尻無川河口にて形成させたバイオフィルムの特性解析, 平成24年度土木学会関西支部年次学術講演会, 2012. 6. 9, 神戸市立高専, 兵庫県神戸市
- ⑤ 松井一彰, 伊坪宏治, 近藤章弘, 石川将之, 麓隆行: 道頓堀川における付着性微生物群集構造の比較解析, 日本生態学会第59回全国大会, 2012. 3. 21, 龍谷大学, 滋賀県大津市

[図書] (計0件)

[産業財産権] 出願0件, 取得0件

[その他] ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

麓 隆行 (FUMOTO, Takayuki)
近畿大学・理工学部・講師
研究者番号: 30315981