

バイオマス由来の高分子材料によって改良された中間土の物性・力学特性に関する 実験的研究

Experimental study on physical and mechanical properties of intermediate soils improved by biomass-derived polymeric materials

竹田菜都², 中野正樹¹, 酒井崇之², ジンチェンコ アナトーリ³, 王焯昊³

1 名古屋大学大学院・工学研究科・nakano@civil.nagoya-u.ac.jp

2 名古屋大学大学院・工学研究科

3 名古屋大学大学院・環境学研究科

概 要

近年、地盤改良の方法として、高分子材料の添加による方法も行われるようになった。高分子材料による改良については砂、シルト、粘土の改良効果の検討に関する研究が実施されていることが多い。しかし、実際の地盤構造物では、礫から粘性土まで含むようないわゆる中間土で造成されることがほとんどである。また、三軸圧縮試験を実施し詳細な力学特性を把握している研究は少なく、高分子材料により改良された土構造物の性能照査のためには、力学挙動の把握が必要となる。以上のことから本報では、中間土として真砂土を対象に、バイオマス由来の高分子による改良を行い、各種室内試験を通して改良土特性の把握を行った。その結果、未改良の物と比較して、液性限界や塑性限界が大きくなった。また、標準圧密試験において圧密降伏応力が大きくなり、三軸圧縮試験において塑性膨張を伴う硬化が顕著となり最大軸差応力が大きくなるなど、過圧密土のような挙動を呈するようになり、改良効果が得られた。

キーワード：改良土，中間土，段階載荷圧密試験，三軸圧縮試験

1. はじめに

現在、地盤改良工法として、セメントなどのカルシウム系材料が、土木工学において頻繁に使用される。しかし、これらの生産では多くの二酸化炭素が排出される。PBL Netherlands Environmental Assessment Agency¹⁾によると、セメント生産に伴う二酸化炭素の排出量は世界全体の二酸化炭素排出量の約 8%を占めていると言われている。このことから、セメント生産は地球温暖化や気候変動の原因の一つとされている。国際エネルギー機関 (IEA)²⁾によると、セメント生産による二酸化炭素の直接排出量は 2015 年から 2021 年の間に年間約 1.5%増加した。一方で、2050 年までに世界全体で二酸化炭素排出量ネットゼロを達成するためには、2030 年まで年間 3%の減少が必要であると言われている。地球温暖化が急速に進んでいる今、自然由来の材料などの温室効果ガスの排出量の少ない材料を使用することが求められている。

近年、地盤改良の方法として、高分子材料の添加による方法も行われるようになった。例として、東日本大震災に伴う福島第一原子力発電所事故において、汚染土壌に対して選別補助剤として高分子材料が配合されたものが使用

された³⁾。また、高分子材料による地盤改良についての研究も実施されてきている。現在では、砂、シルト、粘土の改良効果の検討に関する研究が実施されていることが多い⁴⁾。また、多くの研究では、一軸圧縮試験など強度を評価しているものや、単純せん断試験などが実施されている。しかし、実際の地盤構造物では、礫から粘性土まで含むようないわゆる中間土で造成されることがほとんどである。また、三軸圧縮試験を実施し詳細な力学特性を把握している研究は少なく、高分子材料により改良された土構造物がどのように変形し、どの程度沈下するかなどの性能照査のためには、詳細な力学挙動の把握が必要となる。以上のことから本報では、中間土として真砂土を対象に、バイオマス由来の高分子による改良を行い、液性限界・塑性限界の物理的性質と標準圧密試験結果により圧密特性、非排水三軸圧縮試験結果によりせん断特性の把握を行った。

2. 実験試料について

図 1 は使用した試料の粒径加積曲線を示す。均等係数 U_c は 39.3、曲率係数 U_c' は 3.75 であった。なお、土粒子密度 ρ_s は 2.716g/cm³ であった。図 2 は締固め曲線を示す。締固め試験は A-b 法で実施した。最大乾燥密度 ρ_{dmax} は、

1.864g/cm³で、最適含水比 w_{opt} は 13.5%であった。

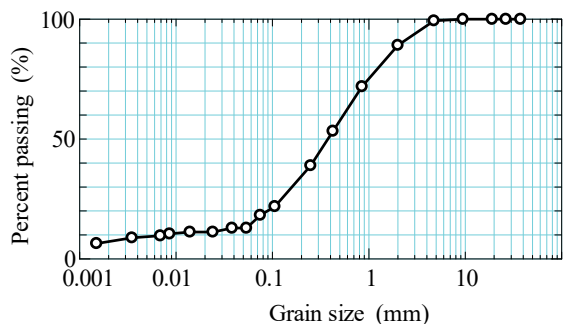


図 1 粒径加積曲線

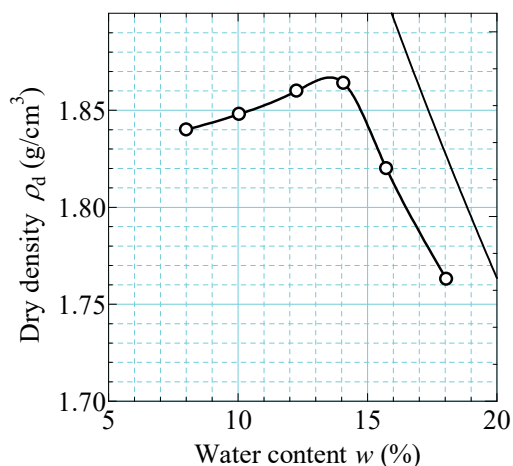


図 2 締めめ曲線

3. 高分子材料による改良機構と用いた高分子材料

まず、高分子材料による改良機構について説明する。正電荷をもつ高分子であるポリカチオンと負電荷をもつ高分子であるポリアニオンを混合すると、両者の間に強い静電的な相互作用が働き、ポリイオンコンプレックス（以下 PIC）が形成する（図 3 上）。土壌内では、PIC の高分子はさらに土粒子と結合して、土壌を固定する（図 3 下）。この際に、ポリアニオンやポリカチオンは、重金属イオンなどと安定な錯体を形成するために、処理土は、重金属処理に用いられてきた。

本研究では、ポリアニオンとして、セルロースを原料として得られるアニオン系水溶性高分子であるカルボキシメチルセルロース⁵⁾（以下 CMC）を用いた。水に溶けないセルロースにカルボキシメチル基 (-CH₂-COOH) を導入することで可溶化し、優れた増粘性、吸水性、保水性を有している。粘度は分子相互間のからみ合い効果により支配されていると考えられている。濃度が高いほど、重合度が大きいものほど溶液粘度は高い⁶⁾。

ポリカチオンとして、甲殻類の甲羅、昆虫類の表皮や軟体動物の殻などに含まれるキチンを脱アセチル化することにより得られる天然由来の高分子であるキトサン⁷⁾を用いた。キトサンの地球上で合成される量は 1 年間で 1000 億トンにもなると推測されているが、ほとんど利用されて

いない高分子である。安価で豊富な資源があることや、生体内で吸収される性質を持っていることから生体との親和性が高く、生物分解性が高いことなどから、創傷被覆材および生体接着剤や生分解性プラスチックの開発などに利用されている^{8,9)}。

これらの高分子材料は自然由来のものであり、環境への負荷が少ない特徴をもつ。図 4 にそれぞれの写真を示す。

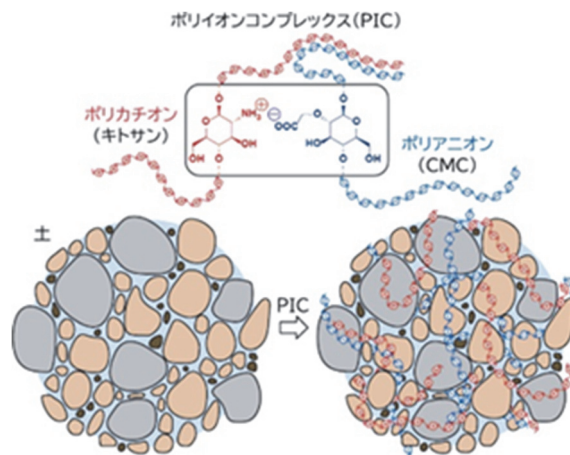


図 3 ポリイオンコンプレックス形成の概要図

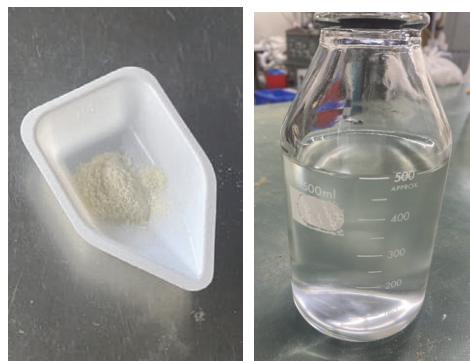


図 4 キトサン粉末（左）と CMC 溶液

4. 試験ケースと供試体作製方法

表 1 に試験ケースを示す。供試体の作製方法を以下に示す。

- 1) 真砂土を 2mm, 250 μ m のふるいでふるい分けし 3 つの粒度に分け、図 1 に示した粒径加積曲線に従ってそれぞれの粒度の乾燥質量を計量した。試料の質量は高分子により処理する場合でも未処理土と同様の目標含水比と目標締めめ度を用いて算出した。
- 2) 濃度 1% の CMC 水溶液と粉末のキトサンを所定の量、ビーカーに入れ、pH 調整剤として粉末の GDL を混ぜ、小型攪拌機にて 1000rpm で 5 分間攪拌した。
- 3) 所定の量の真砂土と高分子材料を十分に混ぜ、ランマーの自由落下により高さ 10cm, 内径 5cm のモールド高さの 3 分の 1 となるように締め固めた。この工程を 3 層分繰り返す、供試体の均質化を図り、設定密度に調整した。

4) 含水比が変化しないようにラップでモールドを密閉し、温度が 20 度の恒温室内の暗所で 1 週間養生した。

液性限界試験と塑性限界試験については、Case 4~7 に対して実施した。Case 1~3 を実施しなかった理由は、混合時の含水比や土の乾燥重量と高分子材料の添加量比が Case 2 と Case 5, Case 3 と Case 6 は同じであり、同じ結果が得られると予想したためである。モールドから取り出した後、ガラス板の上で十分に練返して試験を JIS A 1205 に準拠して行った。

標準圧密試験については、JIS A 1217 に準拠して段階載荷法を用いて行った。高さ 2cm, 直径 6cm の圧密リング内にランマーを用いて 1 層で締め固めて供試体を作製した。養生後の供試体を標準圧密試験機にセットし、供試体を水没させた後に、24 時間放置し、その後載荷した。Case 1, 2, 3 については、39.2, 78.5, 157.0, 313.9, 627.8, 1255.7, 2511.4, 5022.7, 10045.4kPa で段階的に載荷し、Case 4~7 は 10, 20, 40, 80, 160, 320, 640, 1280kPa で段階的に載荷した。6 章の図 7 にも示す通り、圧密は完全に収束していないものの、1 日経過しても 0.001cm しか沈下が進まないため、収束したと判定し各段階で 4 日間かけた。

三軸圧縮試験については、JGS0523-2009 に準拠して実施した。養生後の供試体をモールドから取り出し、供試体を三軸セルの中に設置後、飽和化を図るために二重負圧法を実施した。そして、有効拘束圧 $p' = 20\text{kPa}$ を維持しつつ背圧を 400kPa まで上昇させて、B 値が 95%以上であることを確認した後、有効拘束圧 $p' = 100\text{kPa}$ で体積ひずみが収束するまで等方圧密を実施した。そして体積ひずみが収束したことを確認した後、0.014mm/min のせん断速度で非排水せん断を軸ひずみ 20%まで実施した。

表 1 実験ケース

ケース	キトサン : CMC	キトサ ン(g)	CMC (g)	含水比 (%)	締め固め 度 (%)
Case 1	-	-	-	15.6	90
Case 2	2:1	1.08	0.54	15.6	90
Case 3	1:1	0.54	0.54	15.6	90
Case 4	-	-	-	15.6	75
Case 5	2:1	0.87	0.435	15.6	75
Case 6	1:1	0.435	0.435	15.6	75
Case 7	2:1	1.74	0.87	31.2	75

5. 液性限界試験と塑性限界試験結果

表 2 に液性限界試験と塑性限界試験結果を示す。元の材料は NP となった。しかし、高分子材料を加えることで液性限界・塑性限界が求められ、添加量が多いほど液性限界・塑性限界ともに高くなっている。これは、反応した高分子材料が吸水性、保水性を有していることにより、添加量が多いほど吸水性、保水性が上がったためであると考えられる。

表 2 液性限界試験と塑性限界試験結果

	Case 4 (未改良)	Case 5	Case 6	Case 7
液性限界 (%)	NP	52.5	38.8	54.9
塑性限界 (%)	NP	39.9	31.1	43.9
塑性指数	-	12.6	7.69	11.0

6. 標準圧密試験結果

図 5, 6 に鉛直有効応力と比体積の関係を示す。高分子材料を加えると圧縮線は変化し、添加量によっても異なる。図 5 の Case 1~3 の比較から、高分子材料を加えることにより、圧密降伏応力が増大し、圧縮線が上側を取ることがわかる。また、図 6 の Case 4~6 でも、CMC の量が同じであれば、キトサンの量が多いほど同じ応力下における比体積が大きく圧縮線が上側を取り、圧密降伏応力が大きくなった。これは、土粒子が負の電荷を持っているため、キトサンを多めに入れた方が電荷のバランスが良くなったため、改良効果が大きくなったと考えられる。また、Case 7 は、高分子材料を多く混合したのにも関わらず、Case 4~6 に比べ圧縮線は下に位置し、正規圧密領域と過圧密領域が不明瞭になった。砂質土は粘性土と比較して正規圧密領域と過圧密領域が不明瞭になる。高分子材料の添加量を増やすことで、より大きな PIC を形成することにより、より粒径が大きい土のような挙動を示したのではないかと予想している。表 3 に各ケースにおける圧縮線の傾き λ を示す。また、式(1)に示す Skempton の式¹⁰⁾を用いて推定した圧縮線の傾き λ も併せて示す。

$$\lambda = 0.4343C_c, C_c = 0.007(w_L - 10) \quad (1)$$

ここに、 C_c は圧縮指数、 w_L は液性限界である。

密に詰めた Case 2 では、圧密試験から得られた λ と Skempton の式から得られた λ はほとんど同じであった。しかし、緩く詰まっている Case 5, 6 は Skempton の式から得られた λ よりも大きくなった。緩く詰まっている分、構造が高位になっており、圧密試験から得られた λ の方が大きくなったと考えられる。一方、Case 7 は先に述べた通り、正規圧密領域と過圧密領域が不明瞭になっており、むしろ Skempton の式から得られた λ の方が、値が大きい。なお、膨潤線の傾き κ については、いずれのケースもほとんど同じとなった。 κ / λ については、0.06~0.1 程度であり、通常の土質材料と同程度の値となった。

図 7 に Case 4~Case 7 に対して 320kPa 載荷した際の沈下-時間曲線を示す。載荷直後においては、未改良である Case 4 が最初に大きく沈下した。しかし、時間が経過するにつれて徐々に高分子材料を加えた供試体の方が沈下していき、Case 6, 7 については最終的に沈下量が逆転した。このことから、高分子材料を添加することによって、透水性が悪くなることがわかる。そこで透水係数を比較するため、 \sqrt{t} 法を用いて透水係数を推定した。その結果を図 8, 9 に示す。高分子材料を添加した供試体の方が、透水係数が小さくなっていることがわかる。また、通常の土材料と同様に圧密圧力が大きくなるにつれて間隙が小さくなっ

ていくため、透水係数も小さくなっていくことがわかった。高分子の添加により透水性が低下する原因として、本研究と同じ土に対して高分子材料を添加した後の SEM 画像¹⁾を用いて説明する(図 10)。高分子材料を添加することにより、土粒子間にフィルムのような物質が形成される。このフィルムのような物質が隙間に蓋をしてしまうため、水の通り道が少なくなっていくため、透水性が悪くなったのではないかと考えられる。

表 3 圧縮線と膨潤線の傾き

ケース	λ 圧密試験	λ Skempton の式	κ
Case 1	0.097	-	0.009
Case 2	0.127	0.129	0.009
Case 3	0.116	0.088	0.010
Case 4	0.115	-	0.009
Case 5	0.163	0.129	0.010
Case 6	0.150	0.088	0.011
Case 7	0.126	0.136	0.009

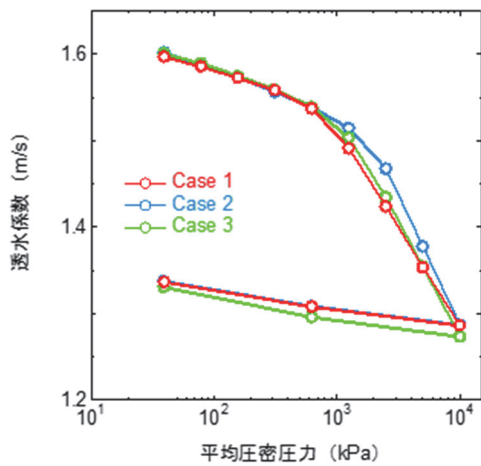


図 5 透水係数と圧密圧力の関係 (縮固め度90%)

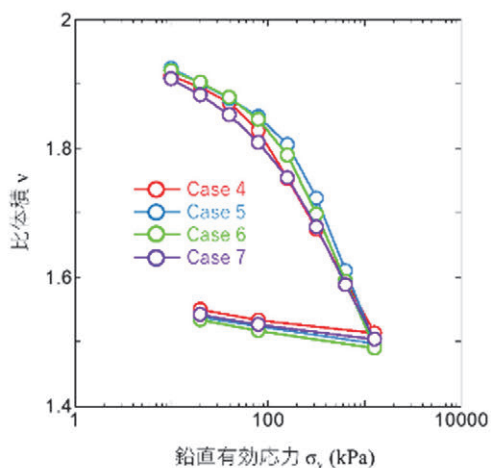


図 6 透水係数と圧密圧力の関係 (縮固め度75%)

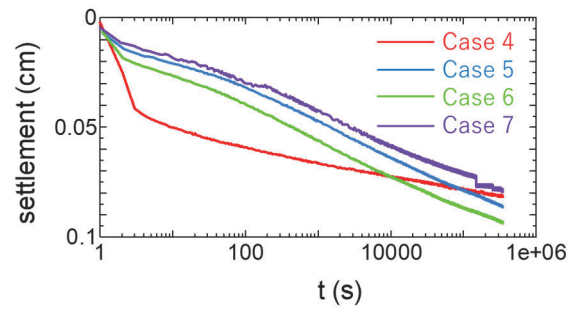


図 7 320kPa 載荷時の沈下-時間関係 (Case4~7)

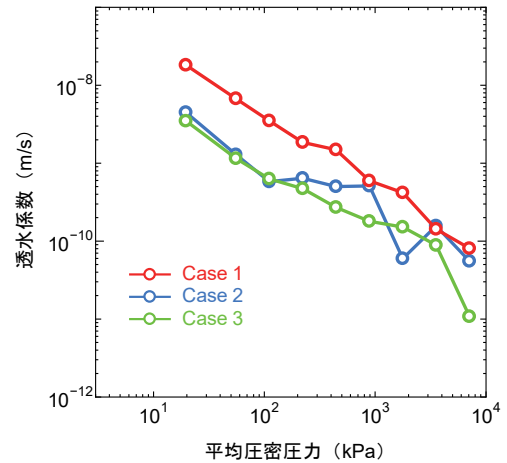


図 8 透水係数と圧密圧力の関係 (縮固め度90%)

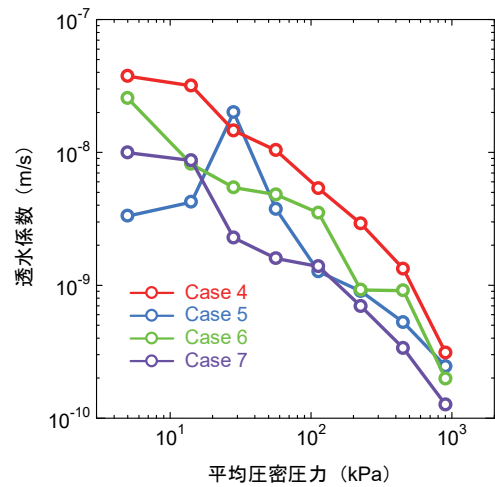


図 9 透水係数と圧密圧力の関係 (縮固め度75%)

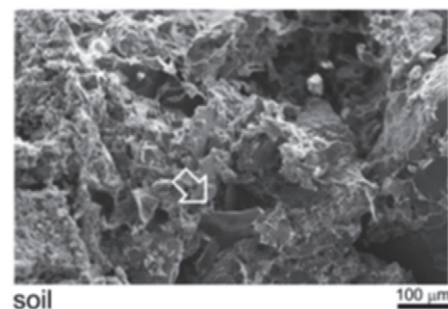


図 10 高分子を添加した真砂土の SEM 画像⁸⁾

7. 非排水三軸圧縮試験結果

図 11, 12 に非排水三軸圧縮試験の結果を示す。図 11 は $D_c=90\%$ であり, Case 1~3, 図 12 は $D_c=75\%$ で Case 4~7 の実験結果である。図 11, 12 の q - ε_a 関係から分かるように, Case 2 や Case 5 といったキトサンの量が多いケースの方が, Case 3 や Case 6 よりもひずみ硬化の程度が大きく, 最終的な軸差応力 q が高い。これは, 土粒子が負の電荷を持っているため, キトサンを多めに入れた方が電荷のバランスが良くなるため, 改良効果が大きくなったと考えられる。

図 11 の $D_c=90\%$ のケースでは, Case 1~3 を比較すると, いずれのケースも, せん断初期において p' の減少に伴う q の上昇, つまり塑性圧縮を伴う硬化挙動を示し, 限界状態線に達した後に, p' の増加に伴う q の上昇, つまり塑性膨張を伴う硬化挙動を示した。過剰間隙水圧からも Case 2 が最も負の過剰間隙水圧が大きく塑性膨張していることがわかる。初期の塑性圧縮の程度は, 高分子材料を混合した Case 2 や Case 3 は Case 1 に比べて小さく, 限界状態線に達した後の硬化は, Case 1, Case 3, Case 2 の順に大きくなり, キトサン : CMC = 2:1 のケースが最も改良効果が大い。

図 12 の $D_c=75\%$ のケースにおいて Case 4~7 を比較する。未処理の Case 4 は, 塑性圧縮を伴う硬化挙動を示し, その後, 軸差応力 q や過剰間隙水圧が一定のままひずみが進展しており限界状態に達した。高分子で処理した Case 5 や Case 6 は, 初期の塑性圧縮の程度が, Case 4 と比較して小さく, また, 高分子量が多いほど小さくなった。また, 高分子で処理した土は, せん断ひずみ 2%以降における塑性膨張を伴う硬化挙動を示しており, その程度は Case 5 が最も大きい。過剰間隙水圧の図からも, Case 4 はせん断ひずみが 5%以降, 水圧が一定であるが, Case 5~7 は, 過剰間隙水圧が減少している。以上のことから, 高分子で処理することにより, 過圧密比が増大していくような挙動を呈することが明らかになった。Case 7 は Case 5 に比べて高分子を多く混合したのにも関わらず, 初期の塑性圧縮挙動が顕著であった。また, Case 7 はひずみの伸展に伴い徐々に硬化していき, 他のケースとは異なる挙動を示した。標準圧密試験の考察でも述べたが, 高分子の改良機構として, 図 3 に示すような PIC を形成することが挙げられる。高分子の量を多くすることによってより多くの土粒子を巻き込みながら PIC を形成していることが予想される。すなわち, 他のケースと比較してより団粒化している可能性が考えられ, より粒径が大きい土のような挙動を示したのではないかと予想している。これらは, 試験後の供試体に対して粒度試験を実施するなどして確かめたい。

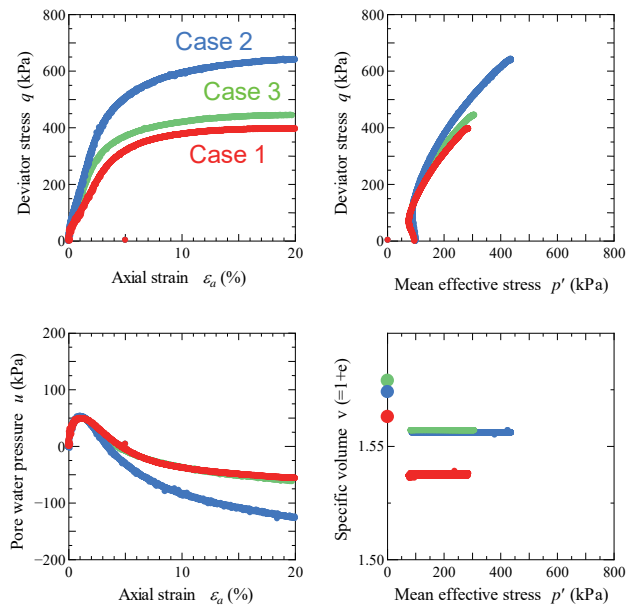


図 11 非排水三軸圧縮試験結果 (Case1~3)

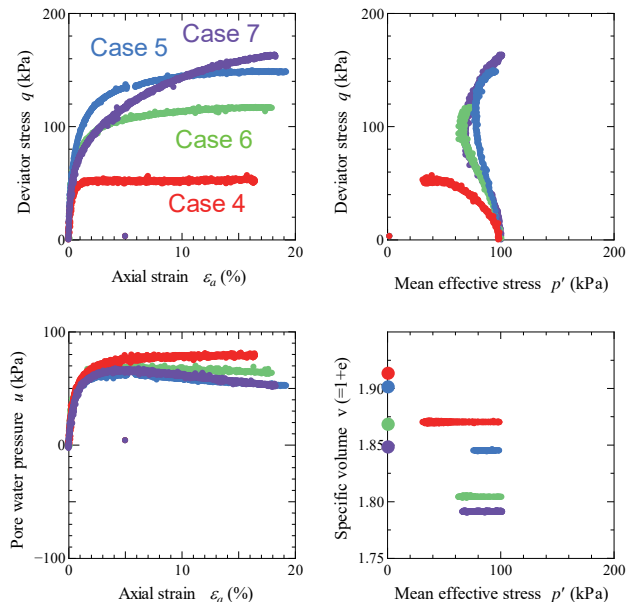


図 12 非排水三軸圧縮試験 (Case4~7)

8. おわりに

本研究では, 本研究では, バイオマス由来の高分子材料を混合して締固めて作製した供試体に対し, 液性限界・塑性限界試験や標準圧密試験, 三軸圧縮試験を実施した。以下に結論を示す。

- 1) 未改良では NP であったが, 高分子材料を混合することにより, 液性限界や塑性限界を求めることができるようになった。高分子材料が保水性を有しているためだと考えられる。
- 2) 標準圧密試験から, 高分子材料を混合することにより, 圧密降伏応力が大きくなることがわかった。キトサンを多く混合した方が, 圧密降伏応力が大きい。

一方、圧密降伏応力以降の圧縮量は、高分子材料を混合した方が大きい。これは液性限界が大きくなったことと符号する。また、高分子材料により土粒子間にフィルムが形成されるため、透水性が悪くなることもわかった。

- 3) 三軸圧縮試験では締固め度の違いに依らず、高分子材料を混合することにより、軸差応力が増加することや、初期に塑性圧縮しづらくなるなど、改良した効果が得られた。また、キトサン：CMCの比としては、キトサンを多く混合した2:1の場合が良いことも明らかになった。

現時点では、締固め度ごとに応じた最適な混合比や、それを調べる手法などは確立できていない。また、本研究で検討出来たキトサンとCMCの混合比についても、限定的である。今後は、異なる混合比やCMCの濃度を変化させることや、砂、粘土など、異なる土に対して、同様の実験を重ねてさらに力学挙動を明らかにしていき、設計方法も確立してゆきたい。

参 考 文 献

- 1) PBL Netherlands Environmental Assessment Agency : TRENDS IN GLOBAL CO2 EMISIONS 2016 Report(2016), p.65 : https://www.pbl.nl/sites/default/files/downloads/pbl-2016-trends-in-global-co2-emisions-2016-report-2315_4.pdf pp.65(2023年1月15日閲覧)
- 2) 国際エネルギー機関 HP : <https://www.iea.org/reports/cement> (2023年1月15日閲覧)
- 3) 田中真弓, 大橋麻衣子, 河合達司, 小澤一喜: 除去土壌(中間貯蔵施設を)を対象とした選別補助剤の開発とその展開(2018), 鹿島技術研究所年報第66号.
- 4) Fatahi, H., Ong, D., Yu, J. and Chang, I. Biopolymers as Green Binders for Soil Improvement in Geotechnical Applications: A Review, *Geosciences*, 11(7), 291, 2021.
- 5) 千田壽一: カルボキシメチルセルロース, 有機合成化学協会誌, Vol.43, pp.382-383, 1985
- 6) 石束哲男: カルボキシメチルセルロース・ナトリウム塩(CMC-Na)と食品加工, 日本食品工業学会誌, Vol. 15, No.5, pp 211-220, 1970.
- 7) 相羽誠一: キチン, キトサン由来高分子材料, 材料, Vol.56, No.11, pp.1087-1092, 2007.
- 8) Ishihara, M.: Photo cross link able Chitosan Hydrogel as a Wound Dressing and a Biological Adhesive, *Trends in Glycoscience and Glycotechnology* Vol. 14 No. 80 (November 2022) pp.331~341, 2022.
- 9) 西山昌史: セルロースとキトサンの複合化による生分解性プラスチックの開発, 1995.
- 10) Skempton A. W.: Notes on the compressibility of clays, *Quart. J. Geol. Soc.*, London, C, pp.119-135, 1944.
- 11) Zinchenko, A., Sakai, T., Morikawa, K. and Nakano, M.: Efficient stabilization of soil, sand, and clay by a polymer network of biomass-derived chitosan and carboxymethyl cellulose, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol.10, Issue 1, 2022.