

論文 液化木粉樹脂を用いたウレタンポリマーモルタルの力学的性質と乾湿繰返し耐久性

徳重 英信^{*1}・深谷 繁貴^{*2}・川上 洵^{*3}・栗本 康司^{*4}

要旨：秋田杉木粉を液化した樹脂をポリウレタン用ポリオールとして、杉木粉または砕砂を骨材として用いたポリマーモルタルを作製した。歩道用舗装ブロックとしての適用を想定した供試体の曲げ強度特性、舗装用材料としての硬さ特性とすべり抵抗性について検討を行い、これらの物性に及ぼす紫外線照射の影響と乾湿繰返し作用の影響も検討した。曲げ強度、転倒衝撃緩和特性およびすべり抵抗性に対する要求性能を満たす配合と材料の条件が明らかとなったが、乾湿繰返しによる劣化に対する課題も示唆された。

キーワード：ポリマーモルタル、液化木粉、ポリウレタン、曲げ強度、硬さ、すべり抵抗、乾湿繰返し

1. はじめに

高齢化社会が進行する中で、高齢者や障がい者が安心して戸外に出かけられる社会基盤の整備が必要とされており、特に歩道舗装の設計においては歩行中の「転倒によるけが」に対する危険性を低減し、かつ快適な歩行性を確保した舗装が必要とされている¹⁾。このような舗装機能は、高齢者や障がい者のみならず、幼児から成人を含めた全ての歩行者に対して、歩行の快適性と転倒時の衝撃緩和をもたらすユニバーサルデザインとしても、重要な要素となってきた。

一方、著者らはこれまで建設工事の際に発生する抜根材を液化樹脂と骨材として用いたポリマーモルタルおよびポーラスポリマーコンクリートの開発を行っており、植栽基盤などへの応用を開始している²⁾。本研究では液化杉木粉をポリオールとして用いたポリウレタン樹脂を結合材とし、骨材に杉木粉または砕砂を使用したポリマーモルタルブロックを作製した。この木質系ポリマーモルタルを、快適な歩行性能と転倒衝撃吸収特性を有した歩道用舗装材料に適用することを想定して、ポリマーモルタルの膨張特性、曲げ強度特性、すべり抵抗性、硬さ（衝撃吸収性）などの物理的特性、さらに紫外線照射および乾湿繰返しが力学的特性に及ぼす影響について明らかにすることを目的とした。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

ポリマーモルタルの結合材には液化木粉(LW:密度 1.20g/cm^3)とポリメチルジフェニルジイソシアネート(PMDI)の結合で作製した液化木粉ポリウレタン(LU)を用いた。液化木粉(LW)は秋田杉の樹皮および枝葉以

外の部位を粉碎し絶乾状態にしたものを溶質とし、ポリエチレングリコール(#400)、グリセリンおよび硫酸を質量比で90:10:1で混合した溶媒で、溶質:溶媒を質量比4:1で200℃のオイルバスで液化して作製した³⁾。PMDIは市販のパーティクルボード用イソシアネート含有剤を使用した。ポリマーモルタルに用いた液化木粉ポリウレタンの配合は、表-1に示すように、液化木粉(LW)の水酸基価とイソシアネート含有剤のイソシアネート(NCO)基価の比を2種類としている。

一方、ポリマーモルタルに使用した骨材には、表-2に示す杉木粉(RS:最大粒径5mm)および砕砂(S)の2種類の細骨材を用いた。なお木粉の表乾密度と吸水率は、試料を24時間給水させた後に3,000rpmの遠心分離器で3分間脱水した状態での質量と体積から算出している。

表-1 液化木粉ポリウレタンの配合

供試体	NCO/OH (%)	単位量(kg/m^3)	
		LW	PMDI
LU117	117	627	478
LU73	73	763	364

表-2 骨材の物理的性質

骨材	絶乾密度 (g/cm^3)	表乾密度 (g/cm^3)	吸水率 (%)
木粉(RS)	0.37	1.04	180
砕砂(S)	2.78	2.80	0.56

以上に述べた結合材と骨材を用いたポリマーモルタルの示方配合のうち、骨材に杉木粉を用いたポリマーモルタル(LRS)の示方配合を表-3に、骨材に砕砂を用いたポリマーモルタル(LS)の示方配合を表-4に示す。なお、表中のp/aはペースト(LU)と骨材の絶対容積比を、NCO/OHはPMDI中のイソシアネート基価とLW中の水酸基価の比を表しており、骨材は絶乾状態で使用してい

*1 秋田大学 大学院工学資源学研究科土木環境工学専攻准教授 博(工) (正会員)

*2 名工建設株式会社 大阪支店栗東新幹線軌道事務所 修(工)

*3 秋田大学 大学院工学資源学研究科土木環境工学専攻教授 工博 (正会員)

*4 秋田県立大学 木材高度加工研究所准教授 博(農)

表－３ 木粉を骨材に用いた液化木粉ポリマーモルタル
(LRS) の配合

供試体	NCO/OH (%)	p/a (%)	単位量(kg/m ³)			
			LW	PMDI	RS	S
LRS117-100	117	100	310	236	183	0
LRS117-70		70	256	195	215	
LRS117-40		40	177	135	262	
LRS117-30		30	143	109	282	
LRS117-20		20	103	79	305	
LRS73-100	73	100	378	180	183	
LRS73-70		70	311	148	215	
LRS73-40		40	216	103	262	
LRS73-30		30	174	83	282	
LRS73-20		20	126	60	305	

注：骨材 RS および S の単位量は絶乾状態の値である。

表－４ 砕砂を骨材に用いた液化木粉ポリマーモルタル
(LS) の配合

供試体	NCO/OH (%)	p/a (%)	単位量(kg/m ³)			
			LW	PMDI	RS	S
LS117-100	117	100	310	236	0	1376
LS117-70		70	256	195		1619
LS117-40		40	177	135		1966
LS117-30		30	143	109		2117
LS117-20		20	103	79		2294
LS73-100	73	100	378	180		1376
LS73-70		70	311	148		1619
LS73-40		40	216	103		1966
LS73-30		30	174	83		2117
LS73-20		20	126	60		2294

注：骨材 RS および S の単位量は絶乾状態の値である。

るため、RS および S の単位量は絶乾状態での値である。

2.2 液化木粉ポリウレタンと液化木粉ポリマーモルタルの膨張試験

本研究で使用した結合材はウレタン結合によって硬化するため、ポリオール内の OH 基と NCO 基との反応によって発泡が生じる。この発泡量は硬化後の供試体の物性に大きく影響するため、本研究では表－１に示した配合によって作製した液化木粉ポリウレタン自体の膨張量と、それを結合材として用いた液化木粉ポリマーモルタルとしての膨張量の測定を行った。

膨張試験には、表－１に示した 2 配合のポリウレタン樹脂 (LU)、表－３および表－４に示したポリマーモルタル (LRS および LS) のうち、p/a が 30% のものを除く 16 配合を用いた。試験は、練混ぜ終了直後の試料をプラスチックカップに入れ、20℃・60%R.H. の雰囲気条件下で行い、練混ぜ終了から 3 時間後まで膨張体積と試料中心部の温度変化測定し、次式により膨張率を算出した。

$$e_L = (V_t - V_0) / V_0 \times 100 \quad (\%) \quad (1)$$

ここで、 e_L : LU および木質系ポリマーモルタルの膨張率(%), V_t : t 分時の試料の体積(cm³), V_0 : 練混ぜ直後の型枠内の試料の体積(cm³)である。

なお、LU、LRS および LS は全ての試料において LU 量が 50cm³ となるように調整し、試験に供している。また、材齢 1 日で JIS A 1116 に準じて膨張試験後の供試体の単位体積質量および空隙率の測定を行った。

2.3 液化木粉ポリマーモルタルの力学的性質の測定

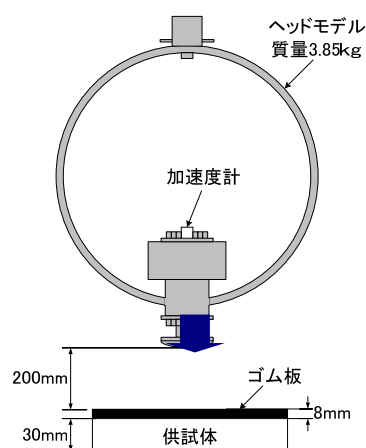
(1) 曲げ強度試験

供試体の寸法は 40×40×160mm である。表－３および表－４に示したポリマーモルタル全配合について、供試体を 20℃・60%R.H. で気中養生を行い、材齢 7 日で JIS R 5201 に準じて曲げ強度を測定した。

(2) 硬さ試験

本研究で作製したポリマーモルタルはウレタン樹脂を用いており、その弾力性を機能として発揮させる適用例の一つとして特に歩道用材料への応用を想定している。その場合、歩行に際しての衝撃吸収特性（硬さ）が歩行の快適さに影響する。歩道の硬さとは歩行者の感じる歩きやすさや転倒時における安全性、車椅子走行時の快適性等に影響する路面の弾力性および衝撃吸収性で整理されている¹⁾。本研究でも既往の研究¹⁾と同様に、JIS A 6519 に準じて図－１に示す試験装置を用いて、供試体にヘッドモデルを落下させたときの最大衝撃応答加速度を測定した。この方法は人間の頭部を模したモデルを自由落下させて衝撃加速度の最大値を測定するものであり、既往の研究¹⁾で述べられている代表的な歩道用舗装の硬さの例を整理したものを表－５に、安全で快適に通行できる硬さの範囲の例を整理したものを図－２にそれぞれ示す。なお JIS A 6519 では体育館用床材の規定値を 100G 以下としている。

硬さ試験に用いたポリマーモルタル供試体の寸法は、30×90×145mm であり、表－３および表－４に示した配合のうち、p/a が 100% および 40% の LRS および LS の 8 配合を用いた。供試体の養生条件および試験材齢は強度試験と同様である。



図－１ 硬さ測定試験機概要

表-5 代表的な歩道用舗装の硬さ¹⁾

代表的な歩行者系舗装	衝撃加速度(G)
コンクリート舗装 t=200mm	168G
車道アスファルト舗装 t=50mm	162G
歩道アスファルト舗装 t=30mm	146G
碎石舗装 t=150mm	88G
真砂土舗装 t=100mm	85G
天然芝	46G
砂場	30G

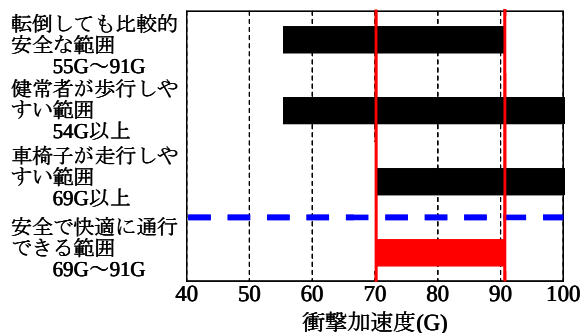


図-2 硬さの範囲の例¹⁾

(3) すべり抵抗試験

歩道用材料への適用を想定して、歩行する際のすべりにくさを評価するため、硬さ試験と同様の供試体で材齢で、ASTM E 303 に準じて振子式スキッドレジスタンステストを用いたすべり抵抗値の測定を行った⁴⁾。振子式スキッドレジスタンステストの測定原理は、振り子の先端に取付けられたゴム製のすべり片が供試体表面に接触する間の摩擦抵抗を測定し、すべり抵抗性の評価を行うものである。試験は供試体表面に十分に散水して湿らせた後に行い、測定面温度の測定によって 20℃ に補正したすべり抵抗値を算出した。一般的なすべり抵抗値の評価⁵⁾を表-6 に示す。

表-6 床面すべり測定値による評価

すべり抵抗値	評価分類
65以上	優秀
35~64	満足できる範囲
25~34	最低の範囲
24以下	危険

(4) 乾湿繰返し試験および紫外線照射試験

歩道用材料へ適用した場合には、乾湿の繰返しと日光の照射に伴うポリマーモルタルの劣化が懸念されたため、本研究ではポリマーモルタルの硬化後の物性に対する乾湿繰返しの影響と紫外線照射の影響を検討した。試験に用いた供試体は、表-3 および表-4 の配合のうち、p/a が 100% および 40% の計 8 配合を用い、材齢 7 日の供試体を、24 時間乾燥(40℃・20%R.H.)と 24 時間浸水(20℃)を 1 サイクルとした乾湿繰返しを与え、0, 10, 20, および 30 サイクル目で曲げ強度、硬さおよびすべり抵抗

を測定した。

一方、同様の供試体を用いて 24 時間紫外線照射(40℃, 35W/m²)と 24 時間消灯(20℃, 60%R.H.)を 1 サイクルとした紫外線照射試験を行い、乾湿繰返し試験と同様のサイクルでの各物性値の測定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 膨張試験結果

(1) 液化木粉ポリウレタンの膨張特性

液化木粉ポリウレタン (LU) の膨張率および発熱温度の経時変化を図-3 および図-4 に示す。

液化木粉樹脂 (LW) と PMDI が反応する際には CO₂ を発生し、供試体中に滞留する場合に膨張が生じる。LU の膨張および温度の上昇は練混ぜ終了直後から開始し、20 分ほどで最高値を示した。その後、膨張は一定値を示し、発熱温度は緩やかに低下することが明らかとなった。これは結合材が反応を始めると同時に発熱および膨張が始まり、硬化が進むと CO₂ が結合材中に滞留し、膨張率が一定値になり、反応の終了によって温度が低下したことが影響した結果と考えられる。また最大発熱温度は、NCO/OH=117%の方が NCO/OH=73%の場合より 10℃程度高くなり、NCO/OH=117%の供試体の方が NCO/OH=73%の場合より反応量が多いことが要因となっている。

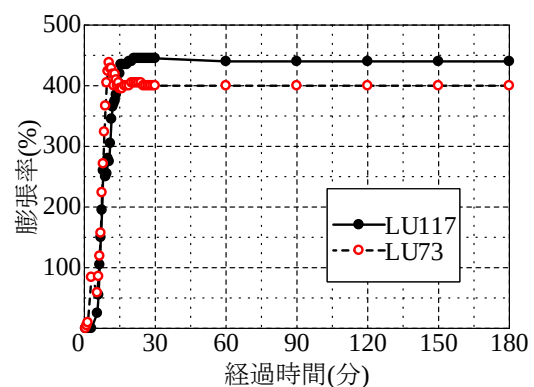


図-3 液化木粉ポリウレタンの膨張率

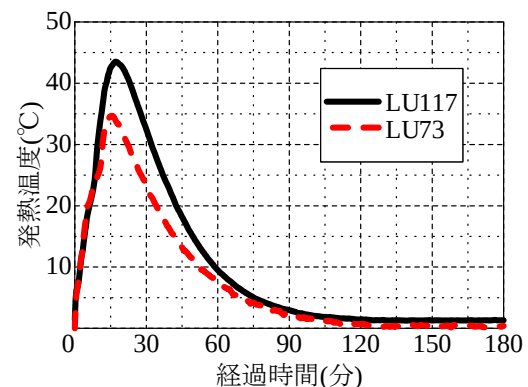


図-4 液化木粉ポリウレタンの発熱温度

(2) 木質系ポリマーモルタルの膨張特性

木質系ポリマーモルタルの材齢 1 日での膨張率と p/a の関係および空隙率と p/a の関係を図-5 および図-6 にそれぞれ示す。 $p/a=20\%$ および 40% の場合は膨張がほとんど認められないが、骨材間の結合材量が少なく連続した空隙が構成され、 CO_2 の放出が容易になったことが影響したものと考えられる。一方、 $p/a=100\%$ および 70% では p/a の増加に伴い膨張率も増加した。骨材間の連続空隙が減少し、 CO_2 が滞留したことが要因と考えられる。一方、 $p/a=100\%$ および 70% の供試体での膨張率は、 $\text{NCO}/\text{OH}=117\%$ の場合の方が $\text{NCO}/\text{OH}=73\%$ に比べ 2 倍程度高いが、 $\text{NCO}/\text{OH}=117\%$ の硬化が進み供試体からの CO_2 の放出が困難となったことが要因と考えられる。

一方、木質系ポリマーモルタルの空隙率は図-6 に示すように $p/a=40\%$ で若干低下したが p/a の増加とともに増加した。 $p/a=20\%$ では骨材間の空隙量が大きく、 $p/a=100\%$ および $p/a=70\%$ では膨張による空隙の形成が空隙率の増加に影響したものと考えられる。

なお図-5 の膨張率の値は、本研究では 2.2 節に述べた手法により測定を行ったが、この測定方法では $\pm 5\%$ 程度の誤差が生じている。このような多量に発泡する材料を取り扱う場合の体積測定方法については測定方法の改良を行う必要があり、さらに発泡特性を考慮した配合設計法の構築を行っていくことが重要である。

3.2 硬化後材齢 7 日での曲げ強度と単位体積質量

砕砂を骨材に用いたポリマーモルタル (LS) の単位体積質量は図-7 に示すように $1100 \text{ kg/m}^3 \sim 2000 \text{ kg/m}^3$ 程度であり、木粉を骨材に用いた LRS の単位体積質量は $400 \text{ kg/m}^3 \sim 610 \text{ kg/m}^3$ 程度を示し、骨材密度の影響が直接的にポリマーモルタルの単位体積質量に影響を及ぼしている。単位体積質量は $p/a=40\%$ で最大値を示したが、これは $p/a=40\%$ 以下の場合では、骨材間の空隙の増加により、また、 $p/a=40\%$ 以上の場合では LU の膨張による結合材中の空隙の増加が影響したものと考えられる。

材齢 7 日での LS の曲げ強度は図-8 に示すように $0.6 \text{ N/mm}^2 \sim 19 \text{ N/mm}^2$ 程度、LRS の曲げ強度は $0.4 \text{ N/mm}^2 \sim 9.3 \text{ N/mm}^2$ を示し、本研究で用いた木質系ポリマーモルタルの曲げ強度は $p/a=40\%$ で最大値を示した。この現象には図-7 に示した、単位体積質量が $p/a=40\%$ で最も高くなっていることが影響したものと考えられる。

一方、 $\text{NCO}/\text{OH}=117\%$ と $\text{NCO}/\text{OH}=73\%$ を比較すると、 $\text{NCO}/\text{OH}=73\%$ では LRS および LS とともに 3.0 N/mm^2 以下ではほぼ一定値の曲げ強度を示したのに対して、 $\text{NCO}/\text{OH}=117\%$ では p/a および骨材の違いによる曲げ強度の差異が確認された。これは、 NCO/OH が 73% の場合には、木質系ポリマーモルタルの破壊強度に対してペーストの強度が支配的となったものの、 NCO/OH を 117% に増加

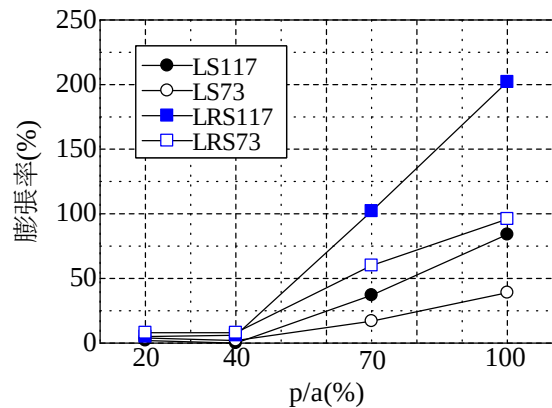


図-5 膨張率と p/a の関係 (材齢 1 日)

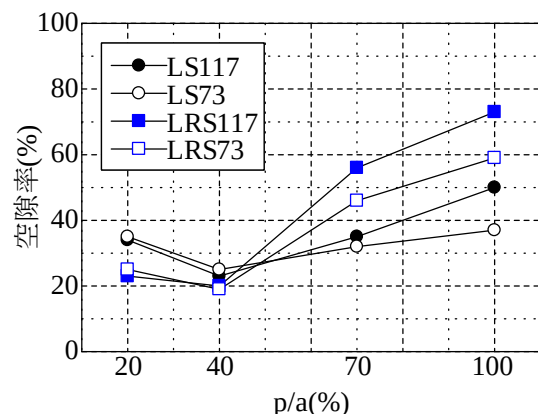


図-6 空隙率と p/a の関係 (材齢 1 日)

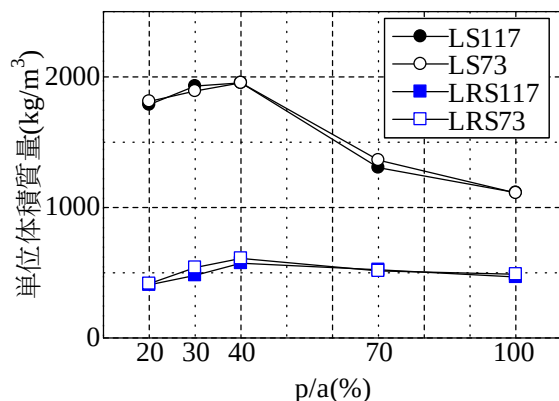


図-7 単位体積質量と p/a の関係 (材齢 7 日)

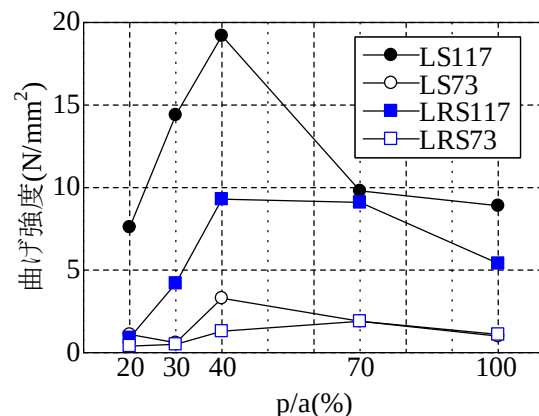


図-8 曲げ強度と p/a の関係 (材齢 7 日)

するとペースト強度が上昇し、骨材強度の差がモルタル強度に対して支配的となったことが影響し、そのため LRS に比べて LS では強度が増加したものと考えられる。

3.3 すべり抵抗試験結果

木質系ポリマーモルタルの材齢 7 日でのすべり抵抗値を図-9 に示す。NCO/OH が 117% の供試体のすべり抵抗値は 35~67 を示し、NCO/OH が 73% の供試体ではすべり抵抗値は 25~37 を示した。これは、NCO/OH=117% の方が NCO/OH=73% の場合に比べて結合材(LU)の硬化が促進されたことが影響したものと考えられる。また p/a の増加に伴いすべり抵抗値は若干低下したが、p/a=100% では散水した水が表面に水溜りのように残る現象がみられたことが要因となったものと考えられる。

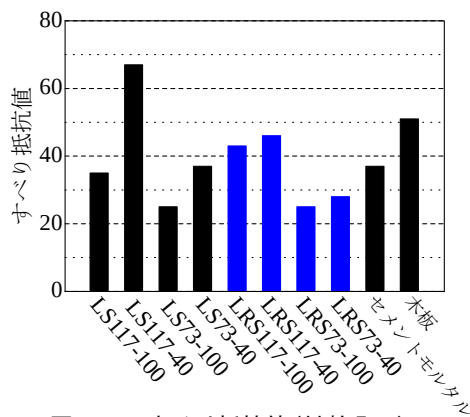


図-9 すべり抵抗値(材齢 7 日)

3.4 硬さ試験結果

木質系ポリマーモルタルの材齢 7 日での硬さ試験結果を図-10 に示す。LS のすべり抵抗値は 84G~109G を示し、LRS のすべり抵抗値は 72G~95G を示した。また NCO/OH =117% の供試体の方がすべり抵抗値は増加する傾向を示し、すべり抵抗と同様に結合材の反応性が影響したものと考えられる。一方、衝撃加速度は LRS の方が LS に比べて減少する傾向となり、骨材である木粉自体の衝撃吸収特性が影響したものと考えられる。

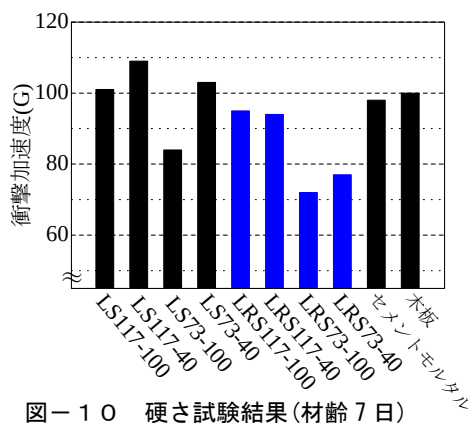


図-10 硬さ試験結果(材齢 7 日)

3.5 紫外線照射が物性に与える影響

紫外線照射を行った木質系ポリマーモルタルの曲げ強度、すべり抵抗値および硬さ試験結果に対する、同期間気中養生を行った各物性との比を算出しサイクルとの関係を示したものを図-11~図-13 にそれぞれ示す。曲げ強度および硬さの気中養生時の各物性値に対する比は、それぞれ 70%~140% および 90%~120% 程度となった。NCO/OH=73% の供試体において気中養生の曲げ強度が 1.0 N/mm² ~ 3.3 N/mm² と小さいために変動が大きいが、曲げ強度と硬さの大幅な低下は認められなかった。しかし、NCO/OH が 73% の場合、紫外線照射を受けた供試体はサイクル経過に伴って、すべり抵抗値比が 150%~240% 程度の増加を示した。これは測定面の結合

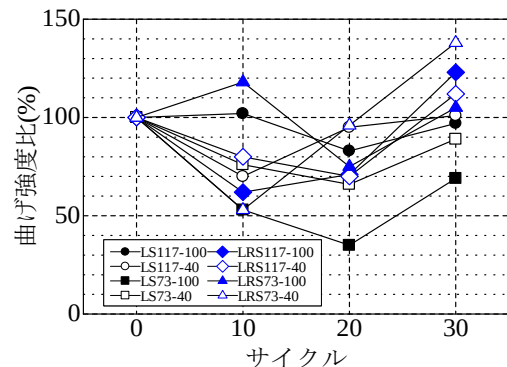


図-11 紫外線照射を受けた供試体の曲げ強度比の変化

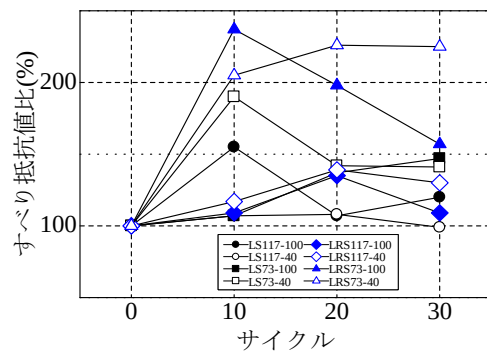


図-12 紫外線照射を受けた供試体のすべり抵抗値比の変化

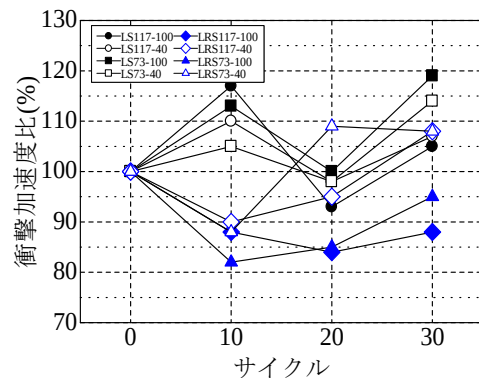


図-13 紫外線照射を受けた供試体の硬さの変化

材が紫外線による若干の分解, または照射時の熱 (40℃) による硬化の促進等によって, 粗さが増加したことが影響したものと考えられ, 詳細な検討を行う必要がある。

3.6 乾湿繰返し物が性に与える影響試験結果

気中養生を行った供試体に対する乾湿繰返しを受けた供試体の 10 サイクル以降の曲げ強度比は, 図-14 に示すように, NCO/OH=117%の LRS および LS とともに 10 サイクルで大幅に低下し, 試験終了時では, p/a=100%の供試体(LRS117-100 および LS117-100)では 26%と大幅に低下した。これは結合材の加水分解による強度低下が要因と考えられる。しかし p/a が 40%の場合 (LRS117-40) では 70%程度と強度低下は減少した。LRS117-40 は多孔質の木粉を骨材に用いており, 結合材との付着が砕砂に比較して若干向上し, 骨材の膨張収縮と結合材の膨張収縮も追従したことが影響したものと考えられる。

一方, 乾湿繰返しを受けた供試体のすべり抵抗値の測定結果 (図-15) では, 特に NCO/OH=73%の供試体がサイクル経過に伴ってすべり抵抗値比が増加した。これは測定面の結合材の硬化が乾燥時の熱により促進したことが影響したものと考えられる。また, 乾湿繰返しを受けた LRS117-100 および LRS73-100 の衝撃加速度 (図-16) は, サイクル経過に伴い減少した。これについては, 結合材自体の劣化と骨材界面の付着低下等が影響したことも考えられ, 今後詳細な検討が必要である。

4. まとめ

- (1) 液化木粉ポリウレタンの膨張は, 最大発熱温度到達時以降では一定となる。また木質系ポリマーモルタルの膨張量はペースト骨材容積比が 40%~100%でほぼ直線的に増加する。
- (2) 木質系ポリマーモルタルの曲げ強度はペースト骨材容積比が 40%程度で最大値を示す。
- (3) 木質系ポリマーモルタルのすべり抵抗性は NCO/OH を 117%, ペースト骨材容積比を 40%とすることで増加を期待でき, 本研究の範囲では, 木粉を骨材に用い, NCO/OH を 73%とすることで衝撃吸収特性を付与することが期待できる。
- (4) 木質系ポリマーモルタルは紫外線照射に対する耐候性は期待できるが, 乾湿繰返しによる強度低下が顕著であり, 結合材の改良を検討する必要がある。

参考文献

- 1) 鍋島益弘, 山田優: 高齢者のための歩道舗装における適正な硬さ範囲, 土木学会論文集, No.788, V-67, pp.117-126, 2005.
- 2) Tokushige, H., Kawakami, M., Kurimoto, Y., Yamauchi, H. and Sasaki, T.: Porous Polymer Concrete Using

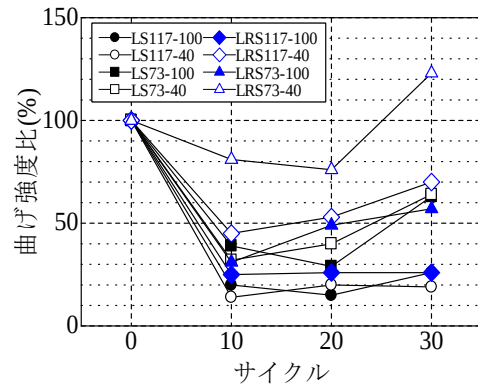


図-14 乾湿繰返しを受けた供試体の曲げ強度比の変化

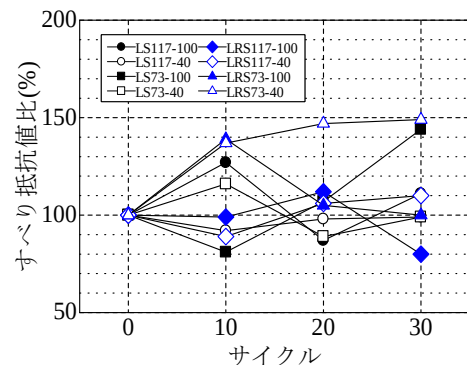


図-15 乾湿繰返しを受けた供試体のすべり抵抗値の変化

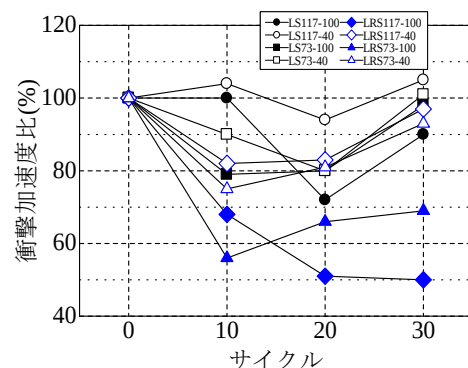


図-16 乾湿繰返しを受ける供試体の硬さ変化

Polyurethane Resin and Chipped Aggregates Made of Wood Wastes, Proceedings of the RILEM International Symposium on Environmental-Conscious Materials and Systems for Sustainable Development, pp.329-337, 2004.

- 3) Kurimoto, Y.: Studies of the Preparation of Polyurethane Films from Liquefied Wood and Elucidation of their Chemical and Mechanical Properties, Doctor's thesis, Faculty of Agriculture, University of Tokyo, 2001.
- 4) ASTM E 303: Standard Test Method for Measuring Surface Frictional Properties Using the British Pendulum Tester, American Standards for Testing Methods, American Society for Testing and Materials, 2008.
- 5) 日本道路協会編: 舗装設計施工指針, 2006.