

論文 微生物セルロースナノファイバーの添加がモルタルの基礎性状に及ぼす影響

黒岩 笑海歌*1・深瀬 孝之*2・松島 得雄*3・濱 幸雄*4

要旨：本研究では、テンサイやサトウキビから生産される砂糖や糖蜜を原料として発酵により生成した微生物セルロースナノファイバー（以下 NFBC : Nanofibrillated Bacterial Cellulose）を含む培養液と培養液より菌体および培地成分を取り除いた精製物の 2 種類の NFBC を用い、これらの添加がモルタルの基礎性状に及ぼす影響に関する検討を行った。その結果、培養液の添加はフローを増加させ、凝結時間を遅延させる傾向があり、精製物の添加により、フローが減少することが示された。また、どちらの NFBC の添加によっても、強度に与える影響は小さく、空気量の増加や気泡間隔係数の減少に伴う耐凍害性の向上が確認された。

キーワード：微生物セルロースナノファイバー、フロー、凝結時間、強度、空気量、気泡間隔係数、耐凍害性

1. はじめに

セルロースナノファイバー（以下 CNF）は、ナノサイズの直径を有するセルロース繊維であり、軽量、高強度、低熱膨張率であることから、次世代の大型産業資材あるいはグリーンナノ材料として、近年注目されている¹⁾。また、2000 年代以降、国内外問わずその製造方法や利用に関する研究が盛んに行われており、様々な繊維幅や長さ、性質を持つ CNF が幅広い産業において利用されている^{2) 3)}。例えば、一般的なものとして木材パルプを機械解繊や化学処理をして得られる CNF があるが、これは繊維幅が 4~20nm 程度であるのに対し、サトウキビの搾りカスやミカンの搾りカスなどの農産物廃棄物からは繊維幅が 20~50nm 程度と比較的大きな繊維幅の CNF が得られるといわれている⁴⁾。さらに、従来の CNF とは異なり、砂糖や糖蜜などを原料として発酵により生成される微生物 CNF（以下 NFBC : Nanofibrillated Bacterial Cellulose）も開発^{4) 5)}されている。

パルプ由来の CNF に関しては、モルタルやコンクリートに用いた研究事例がいくつか報告されている。例えば、Mejdoub ら⁶⁾は、ユーカリパルプより作られた CNF をモルタルに添加することで水和反応の促進と圧縮強度の向上が確認できたことを報告している。また、佐々木ら⁷⁾は、化学パルプより製造された CNF をコンクリートに混入させることで、乾燥環境における引張強度を改善できる可能性を示している。

一方、コンクリートやモルタルに植物由来の繊維を混入させることの問題点として、アルカリ性であるセメント中での植物繊維の劣化が指摘⁸⁾されている。これに対し、NFBC は溶菌工程で高アルカリ条件下である pH12 以上での処理がされており、耐アルカリ性が高い素材であ

ると考えられる。

以上のことより、コンクリートやモルタルの性能を向上させ、環境負荷の小さい新たな混和材料として NFBC の利用が期待できる。しかし、NFBC をモルタルに適用した研究事例はまだない。

そこで、本研究では、砂糖や糖蜜を原料として発酵により得られた発酵培養液および培養液から菌体・培地成分などを取り除いた精製物の 2 種類の NFBC の添加がモルタルの基礎性状に及ぼす影響について実験的に把握し、その機構について細孔構造および気泡組織の観点から検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

表-1 に使用した材料の物性を、写真-1、写真-2 に使用した NFBC を示す。セメントは普通ポルトランドセメントを使用し、細骨材は登別産陸砂を用いた。NFBC は、

表-1 使用材料

材料種類	記号	分類および物性
セメント	C	普通ポルトランドセメント 密度：3.17 (g/cm ³)
細骨材	S	登別産陸砂 表乾密度：2.73 (g/cm ³) 絶乾密度：2.68 (g/cm ³) 吸水率：1.72 (%)
微生物セルロースナノファイバー (NFBC)	B	発酵により生成した CNF 繊維の他に菌体や培地成分を含む培養液 繊維量：約 0.3 (wt%) 繊維幅：20~60 (nm) 繊維長さ：100~500 (μm)
	P	B から菌体や培地成分を取り除いた精製物 繊維量：約 1 (wt%) 繊維幅：20~60 (nm) 繊維長さ：100~500 (μm)

*1 室蘭工業大学大学院 工学研究科環境創生工学系専攻 (学生会員)

*2 北海道科学大学 工学部建築学科 教授 博士 (工学) (正会員)

*3 草野作工株式会社 事業部 事業部長 博士 (農学)

*4 室蘭工業大学大学院 工学研究科 教授 博士 (工学) (正会員)

砂糖や糖蜜を原料に発酵により生成した培養液（以下 B）およびこれより菌体および培地成分を取り除いた精製物（以下 P）の 2 種類を使用した。なお、B および P は練混前に水と混合し使用した。

2.2 実験計画

表-2 に実験計画を示す。本実験では、水セメント比（以下 W/C）50%、セメント砂比（以下 C:S）1:3 とし、混練水量に B および P を含む内割り添加で試験体を作製した。B の添加率は、予備実験より、材齢 1 日で脱型できる最大添加率であるセメントに対して質量比で 2.5% と設定した。また、P の添加率は、添加率を 2.5wt% とした B と繊維量自体が同程度になるように 0.75wt%、添加率自体が同じになるように 2.5wt%、その 2 倍量となる 5.0wt% の 3 水準とした。

2.3 試験項目および方法

(1) フレッシュ性状

フローは、JIS R 5201 に準じて、空気量は JISA 1128 に準じて測定を行った。

(2) 凝結時間試験

JIS A 1147 に準じて凝結時間の測定を行った。

(3) リニアトラバース法

ASTM C 457 のリニアトラバース法に準じて測定し、気泡間隔係数の算出を行った。なお、試験体は、40×40×160mm 角柱試験体を 4 週・20℃水中養生（以下水中養生）後、40×40×10mm にカットし、カット面を#80、#320、#1000、#1500 の研磨砂で研磨し、超音波洗浄器で洗浄したものをを用いた。

(4) 水銀圧入法

40×40×160mm 角柱試験体を 4 週・水中養生および 4 週・20℃60%RH 気中養生（以下気中養生）後、5mm 角程度に切断し、1 週間のエタノール置換による水和停止、真空凍結乾燥法による乾燥を行った試料を用いて、水銀圧入法により累積細孔量と細孔径分布の算出を行った。なお、材料分離の影響を避けるため、試験体表面は取り除いて試料を採取した。

(5) 乾燥収縮試験

40×40×160mm 角柱試験体を 1 週・水中養生後、乾燥環境（20±2℃、60±5%RH 恒温恒湿室）で保存し、乾燥期間 7、14、28、56 日で質量変化率と長さ変化率の測定を行った。なお、長さ変化率の測定は、JISA 1129 の第 3 部ダイヤルゲージ方法に準じて行った。

(6) 圧縮強度試験

φ50×100mm 円柱試験体を用い、JISA 1108 に準じて、水中養生を行った試験体は材齢 3、7、28 日、気中養生を行った試験体は材齢 28 日において圧縮強度の測定を行った。



写真-1 B (NFBC 培養液)

写真-2 P (NFBC 精製物)

表-2 実験計画

記号	W/C (%)	C:S	NFBC	NFBC 添加率 C×wt (%)	試験項目
N	50	1:3	—	0	フレッシュ性状 凝結時間試験 リニアトラバース法 水銀圧入法 乾燥収縮試験 圧縮強度試験 割裂引張強度試験 凍結融解試験
B2.5			培養液	2.5	
P0.75			精製物	0.75	
P2.5				2.5	
P5.0				5.0	
				5.0	

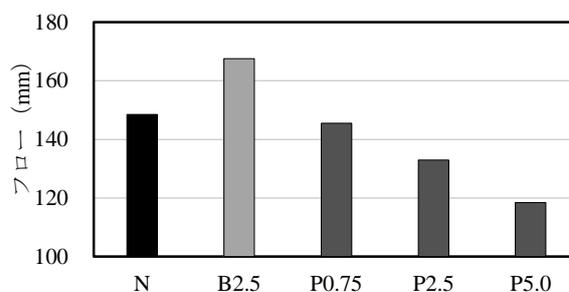


図-1 フロー

(7) 割裂引張強度試験

φ50×100mm 円柱試験体を用い、JISA 1113 に準じて、水中養生および気中養生したものを材齢 28 日において割裂引張強度の測定を行った。

(8) 凍結融解試験

40×40×160mm 角柱試験体を 4 週・水中養生後、JISA 1148 の A 法に準じて、相対動弾性係数、質量減少率、長さ増加比の測定を行った。

3. 結果および考察

(1) フロー

図-1 にフローの測定結果を示す。B を添加した場合、フローは増加した。一方、P を添加した場合、添加率増加に伴いフローは低下した。これは P 中の繊維によってセメントペーストが拘束されたことによる可能性が考えられる。既往の研究において、ポリプロピレン短繊維（以下 PP 短繊維）や鋼繊維の混入により流動性が低下した⁹⁾¹¹⁾と報告されており、他の繊維同様、P の添加によっても流動性が低下することが確認された。B の添加によりフローが増加した原因としては、P とは異なり、菌体や

培地成分などの不純物が含まれていることから、この不純物に起因するものではないかと考えられるが、その詳細な機構については本研究の範囲においては明らかではない。

(2) 空気量

図-2 にフレッシュ時の空気量の測定結果を示す。フレッシュ時において、B および P の添加により、N と比較して、空気量が増加した。一方で、P の添加量の違いによる空気量の差はみられなかった。

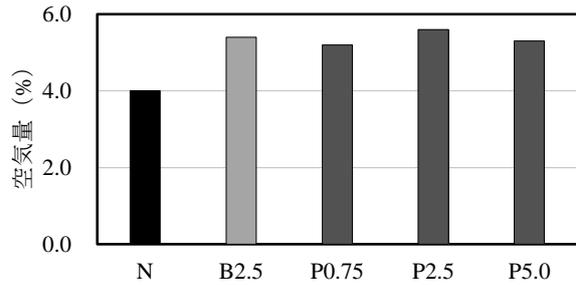


図-2 空気量

(3) 凝結時間

図-3 に凝結時間の測定結果を示す。B を添加した場合、始発時間および終結時間が遅くなり、終結-始発時間が長くなった。これは、B 中に含まれる糖分（培地成分に含まれる）による凝結遅延効果であると考えられる。一方、P を添加した場合、添加が始発時間に与える影響は小さいが、終結-始発時間が若干短くなり、N と比較して、P2.5 および P5.0 の終結時間は 30 分程度早くなった。

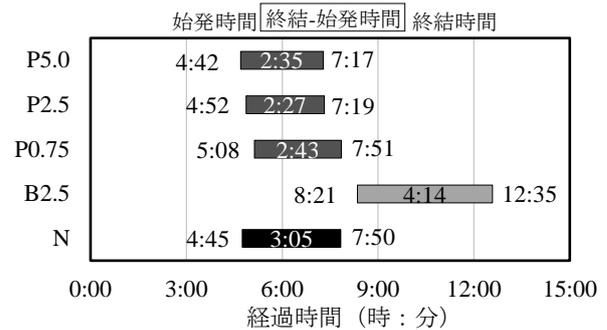


図-3 凝結時間

(4) 気泡間隔係数

図-4 にリニアトラバース法による気泡間隔係数の測定結果を示す。B および P の添加により、気泡間隔係数が小さくなることが確認された。B および P の添加により、気泡組織を改善する可能性が考えられる。

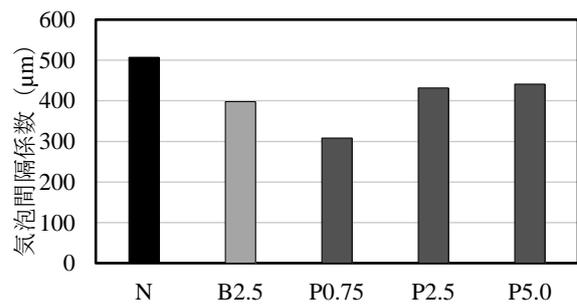


図-4 気泡間隔係数

(5) 細孔構造

図-5、図-6 に水銀圧入法による累積細孔量を示す。気中養生の場合、B および P の添加により累積細孔量が増加した。一方、水中養生の場合、N と比較して、P0.75、P2.5、B2.5 においては累積細孔量が増加したが、P5.0 においては減少することが確認された。また、養生条件に

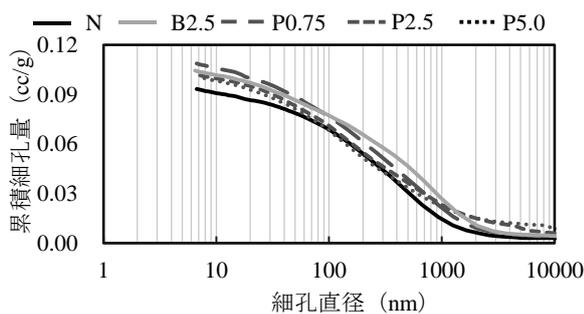


図-5 累積細孔量 (気中養生)

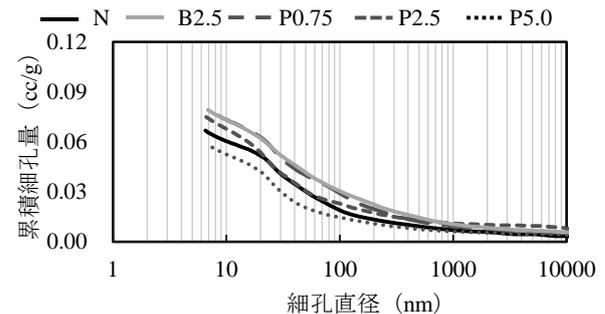


図-6 累積細孔量 (水中養生)

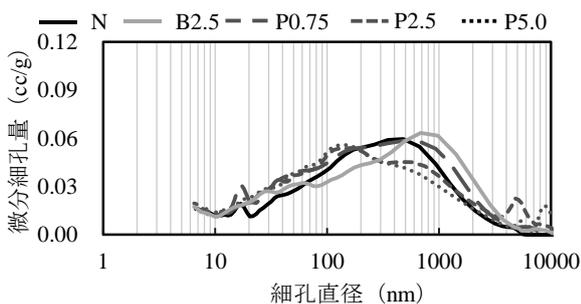


図-7 細孔径分布 (気中養生)

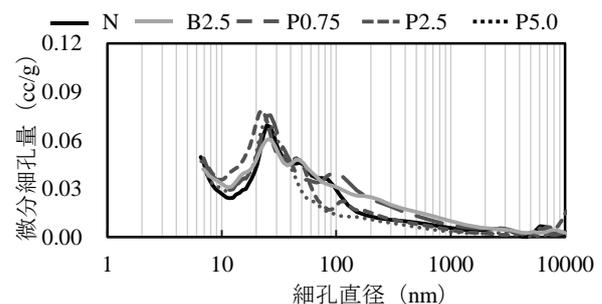


図-8 細孔径分布 (水中養生)

よらず、P を添加した場合、添加率増加に従い、累積細孔量は減少した。

図-7、図-8 に水銀圧入法による細孔径分布を示す。気中養生の場合、B の添加により、N と比較してピーク径が粗大側へシフトする傾向がみられた。一方、P の添加により、N と比較して、ピーク径が緻密側にシフトした。水中養生の場合、N と比較して、B および P の添加によるピーク径の位置に与える影響は小さかった。

以上のことより、B および P の添加はセメント硬化体の細孔構造に影響を及ぼす可能性があると考えられるが、その詳細な機構に関して、本研究の範囲では明らかにはならなかったため、今後の検討課題としたい。

(6) 乾燥収縮

図-9 に乾燥環境下における質量変化率の測定結果を示す。N と比較して、B および P の添加により質量変化率は若干大きくなった。

図-10 に乾燥環境下における長さ変化率の測定結果を示す。N と比較して、B2.5、P5.0 においては長さ変化率が大きく、P0.75、P2.5 においては長さ変化率がほとんど変わらなかった。これらのことから B を添加した場合または P の添加率が多い場合、乾燥環境下における長さ変化率を増加させる可能性があると考えられる。そして、その原因に関して空隙構造の変化などが考えられる。

(7) 圧縮強度

図-11 に N を基準とした圧縮強度比を示す。B2.5 の場合、材齢 3 日においては、圧縮強度比が 0.8 程度であるが、材齢経過に伴い強度は増加し、材齢 28 日においては、圧縮強度比が 1.0 を若干上回る結果となった。B を添加した場合、材齢初期には凝結遅延により水和が抑制されて圧縮強度が低下したと考えられるが、材齢経過に伴い水和が進み圧縮強度比が向上したものと考えられる。さらに、材齢 28 日において、繊維の量が同程度である P0.75 と比較して、圧縮強度比が若干高い原因としては、B に含まれる不純物の影響によるものと考えられる。また、P0.75 において、材齢に関わらず圧縮強度比が 1.0 を若干下回る結果となった。しかし、P2.5 においては、材齢に関わらず圧縮強度比はほぼ 1.0 となり、P5.0 においては、材齢 3 日では圧縮強度比が 1.0 を若干下回る一方、材齢 7 日では圧縮強度比が 1.0 を若干上回る結果となった。P を添加した場合、材齢 3 日を除き、圧縮強度比は添加率が増加するに従い大きくなった。これは一般的に強度と空隙構造は密接に関係していることから、添加率が増加するほど累積細孔量が減少していることに関係があると考えられる。

図-12 に養生条件の異なる場合の材齢 28 日における圧縮強度の測定結果を示す。B を添加した場合、N と比較して、水中養生においては、添加により圧縮強度が若干

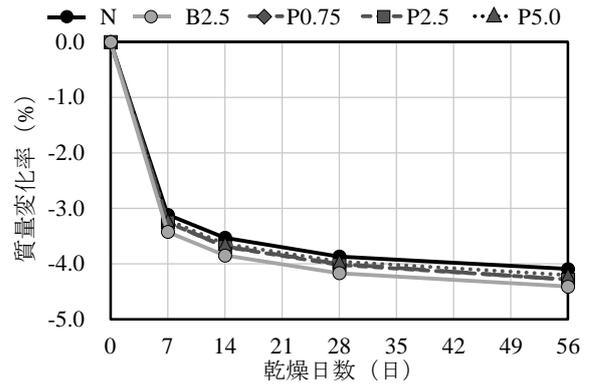


図-9 質量変化率

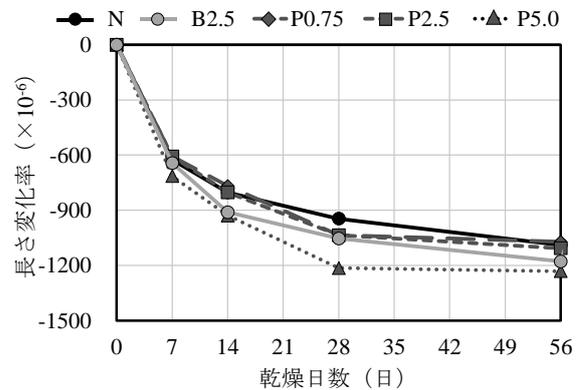


図-10 長さ変化率

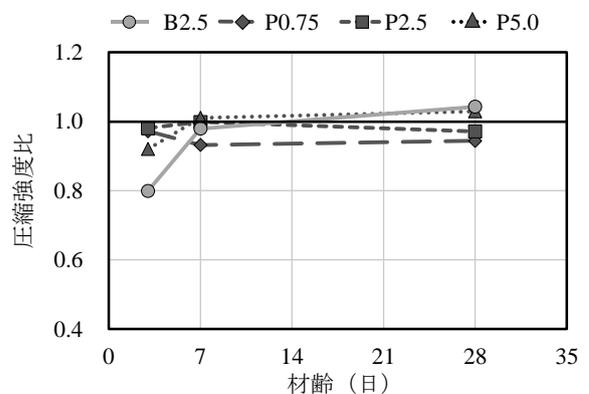


図-11 圧縮強度比

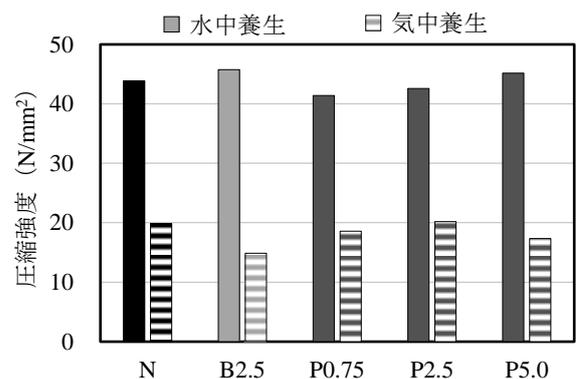


図-12 材齢 28 日における圧縮強度

向上したが、気中養生の場合、添加により、若干圧縮強度が低下した。Bを添加した気中養生の場合、Nと比較して細孔構造が粗大化する傾向があることに関係があると考えられる。一方、Pを添加した場合、水中養生においては添加率増加に伴い圧縮強度は若干増加する傾向があるが、気中養生においては、P0.75、P2.5では添加率が增加するに従い、圧縮強度も若干増加するが、P5.0においては圧縮強度が増加しなかった。これにより、Pの添加は養生条件により圧縮強度に与える影響が異なる可能性が考えられる。しかし、これらのBおよびPの添加が圧縮強度に与える影響は数%程度と非常に小さく、大きな差はないことが確認された。

(8) 割裂引張強度

図-13に養生条件の異なる場合の材齢28日における割裂引張強度の測定結果を示す。水中養生においては、Bを添加した場合、Nと比較して、若干の割裂引張強度の増加を確認できた。繊維量が同程度のB2.5およびP0.75において若干の割裂引張強度の向上は確認できるものの、大きな違いは見られないことから添加による影響は小さいと考えられる。一方、Pの添加率増加に伴い若干の割裂引張強度の減少傾向を確認できるものの、添加による影響は小さい。気中養生においては、BおよびPの添加による割裂引張強度に与える影響は小さかった。

(9) 耐凍害性

図-14に相対動弾性係数と凍結融解回数との関係を示す。NFBCを添加していない水準であるNはAE剤を用いていないため凍結融解回数が50cycle付近で相対動弾性係数が60%を下回る結果となり非常に耐凍害性が低いモルタルであった。一方、BおよびPを用いた場合においては、凍結融解による劣化が抑制され、いずれの水準においても凍結融解回数が150cycleをこえても相対動弾性係数が60%以上を維持される結果となった。この原因として、BおよびPの添加により、空気量が増加したこと、一般的に気泡間隔係数が小さいほど耐凍害性に優れているとされている¹²⁾ことから、気泡間隔係数が小さくなったことが原因であると考えられる。さらに、既往の研究において木質繊維やPP繊維の混入により耐凍害性が向上している^{13) 14)}ことから繊維の架橋効果による耐凍害性の向上も期待した。しかし、Pを添加した場合において、添加率が多いほど耐凍害性が低下していることから、P中の繊維の架橋効果による耐凍害性の向上は確認できない可能性が考えられる。

図-15に相対動弾性係数と質量変化率との関係を示す。BおよびPを添加した場合、Nと比べ、質量減少率が増加しても相対動弾性係数が低下しにくいことが確認され、両者で劣化の傾向が異なる可能性が考えられる。

図-16に相対動弾性係数と長さ増加比との関係を示す。

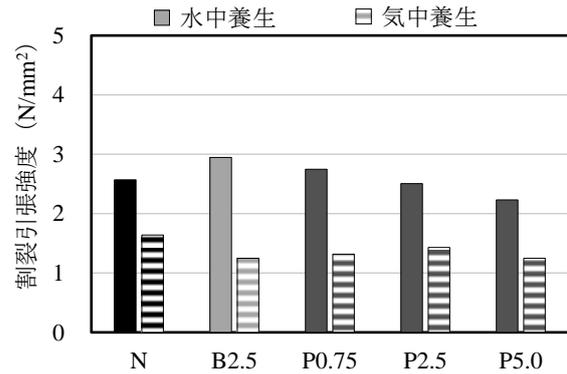


図-13 材齢28日における割裂引張強度

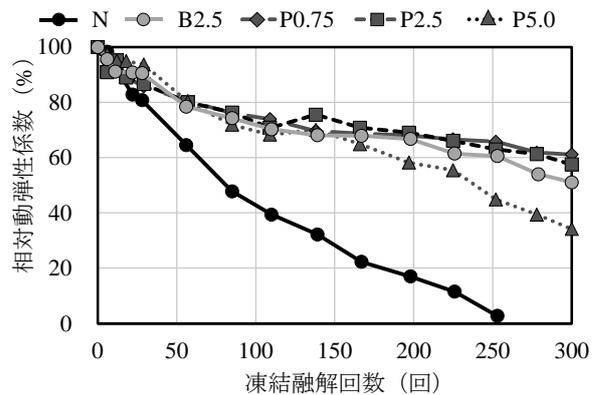


図-14 相対動弾性係数と凍結融解回数との関係

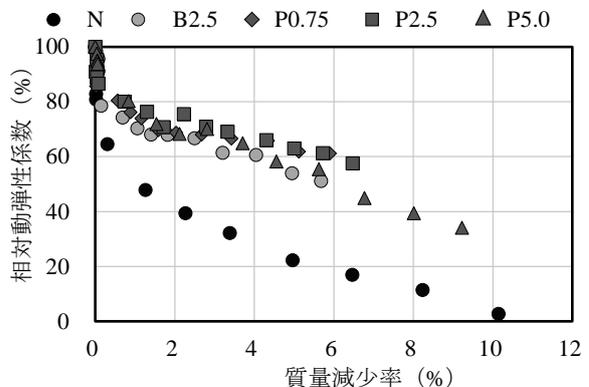


図-15 相対動弾性係数と質量減少率との関係

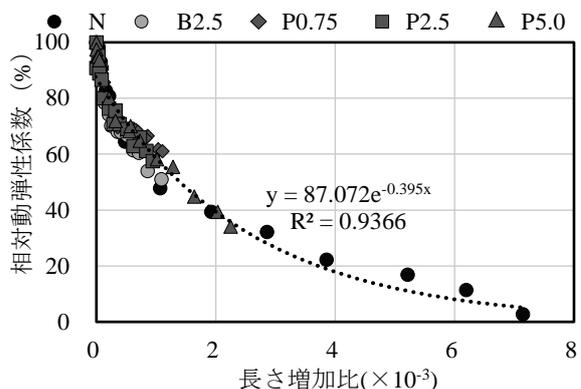


図-16 相対動弾性係数と長さ増加比との関係

既往の研究において長さ増加比と相対動弾性係数は密接に関係していることが確認されており、相対動弾性係数が60%で長さ増加比が鎌田ら¹⁵⁾は 1.0×10^{-3} 、大和ら¹⁶⁾は 1.2×10^{-3} であると報告している。BおよびPを添加した場合でも、既往の研究同様、相対動弾性係数が60%の時、長さ増加比が 1.0×10^{-3} 程度を示す結果となった。これらのことより、NFBCを添加した場合でも、相対動弾性係数と長さ増加比は密接に関係していることが確認された。

4. まとめ

本研究では、砂糖や糖蜜を原料として発酵により得られた発酵培養液(B)およびBから菌体・培地成分などを取り除いた精製物(P)の2種類のNFBCの添加がモルタルの基礎性状に及ぼす影響について実験的に把握し、その機構について細孔構造および気泡組織の観点から検討を行った。以下に得られた知見を示す。

- (1) フレッシュ性状に関して、フローはBの添加により増加し、Pの添加率の増加に伴い減少する。一方、空気量はBおよびPのどちらの添加によっても増加する。
- (2) Bの添加により、凝結始発、終結時間は遅延し、凝結始発から凝結終結にかけてかかる時間が長くなる。これはB中に含まれる不純物による影響であると考えられる。
- (3) 養生条件や添加率により若干異なるが、BおよびPの添加により累積細孔量が増加する傾向がある。
- (4) Bを添加した場合またはPの添加率が多い場合(5.0wt%添加した場合)、乾燥環境下における長さ変化率を増加させる可能性がある。
- (5) 材齢28日における圧縮強度および割裂引張強度について、養生条件によらず、BおよびPの添加による大きな差はみられなかった。
- (6) BおよびPの添加により耐凍害性が向上する。これはBおよびPの添加によりフレッシュ時の空気量が大きくなったこと、気泡間隔係数が小さくなったことが原因であると考えられる。

参考文献

- 1) 矢野浩之：セルロースナノファイバーとその利用，日本画像学会誌，Vol.55，No.3，pp.356-360，2016.6
- 2) 矢野浩之：セルロースナノファイバーとその利用，日本ゴム協会誌，Vol.85，No.12，pp.376-381，2012.12
- 3) 資源保全チーム：話題の新素材，セルロースナノファイバーの最新情報，国立研究開発法人土木研究所

寒地土木研究所月報，No.778，pp.47-49，2018.3

- 4) Ryota Kose et al. : One-step production of nanofibrillated bacterial cellulose(NFBC) from waste glycerol using *Gluconacetobacter intermedius* NEDO-01, *Cellulose*, Vol.20, No.6, pp.2971-2979, Sep.2013
- 5) Hiroyuki Kono et al. : Nanofibrillated bacterial cellulose modified with (3-aminopropyl)trimethoxysilane under aqueous conditions : Applications to Poly (methyl methacrylate) Fiber-Reinforced Nanocomposites, *ACS Omega*, Vol.5, No.45, pp. 29561-29569, Nov.2020
- 6) Roukaya Mejdoub et al. : Nanofibrillated cellulose as nanoreinforcement in Portland cement : *Journal of Composite Materials*, Vol.51, No.17, pp.1-13, Oct.2016
- 7) 佐々木亘，恩田陽介，松田拓，谷口秀明：セルロースナノファイバーコンクリートの基礎物性，日本建築学会大会学術講演梗概集（東北），pp.743-744，2018.9
- 8) 寺井雅和：植物繊維補強材料の強度特性に関する実験的研究，近畿大学工学部研究報告，No.51，pp.41-46，2017.12
- 9) 川西貴士，平田隆祥，河合研至：短繊維を混入したコンクリートの配合設計方法に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.39，No.1，pp.265-270，2017.6
- 10) 鈴木麻里子ほか：混和材料を配合したコンクリートの乾燥収縮ひび割れ抑制効果に関する定量的評価，農業農村工学会論文集，No.308（87-1），pp.I_117-I_122，2019.6
- 11) 小林一輔，岡村雄樹：所要のコンシステンシーを得るための鋼繊維補強コンクリートの配合設計方法，土木学会論文集，Vol.296，pp.111-119，1980.4
- 12) 坂田昇，菅俣匠，林大介，橋本学：コンクリートの気泡組織と耐凍害性の関係に関する考察，コンクリート工学論文集，Vol.23，No.1，pp.35-47，2012.1
- 13) 葛岡菜々美，伊藤憲雄，権代由範：木質繊維を混入したモルタルの耐凍害性に関する基礎的影響，日本建築学会東北支部研究報告会，pp.15-20，2010.6
- 14) 南正樹ほか：PVA 繊維及び PP 繊維を混入したモルタルの耐凍害性，日本建築学会大会学術講演梗概集（近畿），pp.443-444，2014.9
- 15) 鎌田英治，洪悦郎：耐凍害性指標としての長さ変化の適用性，セメント技術年報，Vol.25，pp.313-316，1971.12
- 16) 大和竹史：凍結融解作用によるコンクリートの長さ変化，セメント技術年報，Vol.30，pp.299-301，1976.12