

# ポリ乳酸製モニタリング孔窓材の冷熱刺激による分解挙動解析 Degradation Behavior of PLA Monitoring Cap for Composite Slab by Cold and Hot Stimuli

○ 西田 治男 (九州工業大学)      田村 大樹 (九州工業大学)  
Haruo Nishida and Daiki Tamura, Kyushu Institute of Technology

Steel-concrete composite floor system consisting of bottom steel plates as the framework and channel steel reinforcements excels in terms of safety and construction capability and helps shorten the construction period. Monitoring holes are used to check the filling up of concrete in the steel framework and maintenance for a long time. Monitoring caps are required transparency, mechanical strength, and dying out spontaneously. Poly(lactic acid) (PLA) has suitable properties for the monitoring cap. In this presentation, the degradation behavior of PLA monitoring cap was investigated with a cycle test under cold and hot stimuli at 10 and 50 °C, resulting in decreases in molecular weight and mechanical properties. The results were analyzed kinetically to predict a retention period as the monitoring cap in the environment at a bottom side of elevated road.

**Key Words:** poly(lactic acid), PLA, elevated road, composite slab, environmental degradation, kinetics

## 1. はじめに

近年、化石資源の使用抑制と再生可能なバイオマス素材の利用展開が進んでいる。その中でも、バイオマスから発酵、化学合成によって得られるポリ乳酸 (PLA) は、高い透明性や融点、弾性率、成形性に優れた代表的なバイオマスプラスチックである。PLA はまた、熱分解性、加水分解性、光分解性など環境分解性にも優れた材料でもある。本研究では、高架道路のコンクリートの経年劣化や地震等の原因によりコンクリートの変状の確認を行うための窓であるモニタリング孔のキャップ(Fig.1)への PLA の利用展開を目指して、その環境分解性を精密に評価した。モニタリングキャップが実際に使用される環境において考えられる外的分解作用要因として、熱、光、湿度に加えて、振動や寒暖差に伴う物理的応力を考慮し、これら分解要因の作用をモデル化した加速分解試験を行い PLA の物性変化を評価した。



Fig.1. PLA monitoring caps for composite slab.

## 2. 実験方法

### 2.1 都市高速道路での実地試験



Fig. 2. Field test of monitoring caps at Kurosaki bypass in Kitakyushu-city from October 2010.

実地試験として、モニタリングキャップの使用環境下での変化を追跡するために、北九州市の黒崎バイパスの建設

時にモニタリングキャップ約 3000 個を設置し実地試験を行った (Fig. 2)。数ヶ月毎にサンプルを採取してサイズ排除クロマトグラフ (SEC) や示差走査熱量計 (DSC) を用いて分子量と熱的性質の変化を測定した。

### 2.2 繰り返し冷熱刺激試験

高架道路環境での寒暖差刺激をモデル化した分解促進試験として、10°Cの冷却水循環装置と 50°Cの温水槽を用意し、10 分毎に交互にサンプルを浸漬していくことで繰り返し冷熱刺激試験を行った。

冷熱刺激試験に伴う分子量と機械的、熱的性質の変化は、SEC、多目的試験機、および DSC を用いて評価した。

### 2.3 繰り返し振動負荷試験

自動車の通行に基づく振動エネルギーによる分解の促進試験としては、KEYENCE 製データロガー NR-600 と歪センサー NR-ST04 を使用して、実際の高架道路の振動を測定した。この振動測定データを解析して、自動車を通った時の歪-時間スペクトルから、歪によって生み出される応力とエネルギーを算出した。算出したデータを基に、熱機械測定装置 (TMA) を使用して、PLA に倍加した負荷をかけて PLA の物性変化を評価した。

繰り返し振動負荷試験に伴う分子量と機械的、熱的性質の変化は、SEC、多目的試験機、および DSC を用いて評価した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 実地試験

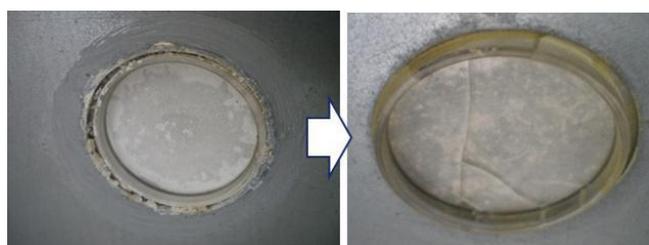


Fig. 3. Changes in morphology of monitoring caps after 25 months of setting.

高架道路に設置したモニタリングキャップの設置後 25 か月間で 82% のサンプルにクラックが確認された (Fig. 3)。

この期間の SEC プロファイル変化は、最確分布を維持したまま低分子量側へのシフトが確認された (Fig. 4)。実地試験における分解反応のみかけの速度定数  $k$  を自己触媒的ランダム分解解析により求めた結果を Fig. 4 に併記する。

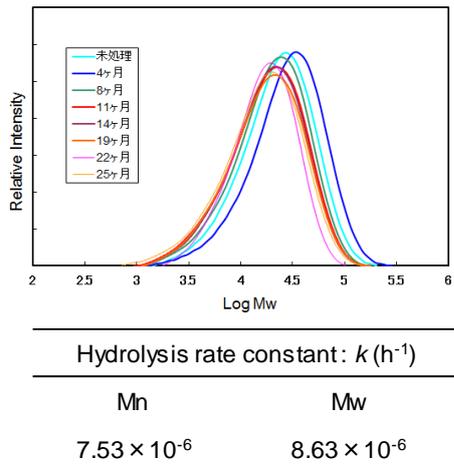


Fig. 4. Changes in SEC profile of monitoring cap during field test and hydrolysis rate constants based on  $M_n$  and  $M_w$  values.

### 3.2 繰り返し冷熱刺激試験

繰り返し冷熱刺激試験における SEC プロファイルも最確分布に近いプロファイルを維持したまま低分子量側にシフトし、1300 h 後にプロファイルが多峰性へ移行し不均一ランダム分解へと変化する critical point が確認された (Fig. 5)。得られた平均分子量の変化から見かけの分解反応速度定数  $k$  として、 $3.94 \times 10^{-4}$  ( $M_n$ ) および  $3.74 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$  ( $M_w$ ) が求められ、実地試験と比較した結果、加速倍率は 43~52 倍であった。

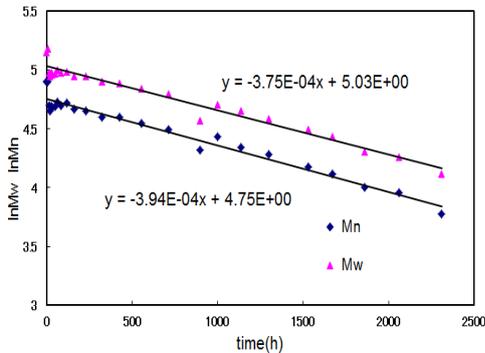


Fig. 5. Changes in  $M_n$  and  $M_w$  of monitoring cap during a cycle test under cold and hot stimuli at 10 and 50 °C.

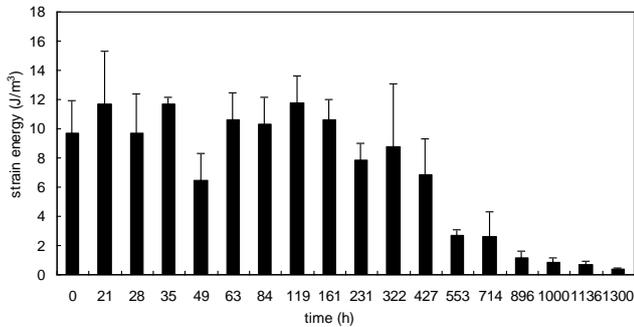


Fig. 6. Changes in S-S curve of monitoring cap during cycle test under cold and hot stimuli at 10 and 50 °C.

繰り返し冷熱刺激に伴う熱的性質の変化を DSC を用い

て評価した結果、時間とともに結晶化度が徐々に高くなり、161h 以降、結晶化ピークが消失した。Fig. 6 には、曲げ強度試験における歪みエネルギーの変化を示す。結晶化ピークの消失と同様に 161h 以降、明確な低下が確認され、曲げ強度についても、322h 以降に明確な低下が確認された。

これらの促進試験結果から、実地試験において、モニタリング孔窓材のひずみエネルギーが約 11 か月で急速に低下し、22 か月から曲げ強度も低下することを推定することができ、実際の実地試験結果と良い一致を示した。

### 3.3 繰り返し振動負荷試験

歪みセンサーを使用して実際に高架道路で測定した自動車による振動プロファイル Fig. 7 に示す。このプロファイルから、自動車 1 台当たりの通行に伴う平均的な歪み曲は、Eq.1 で表された。この正弦波負荷を倍加してモニタリング孔窓材に負荷し、促進試験を行った。

250h までは分子量の変化は確認されなかった。DSC 測定結果を Fig. 8 に示す。初期に結晶化度が上昇し、72h 以降でスペクトル上の結晶化ピークが消失した。その後、結晶化度は減少に転じた。この現象は、振動振幅を 4 倍にして負荷することにより顕著に表れ、振動負荷が PLA の結晶/非晶構造に変化を与えることが明らかとなった。

$$Y(\mu\text{ST}) = 20.8 \sin(2\pi t / 1350) \quad t: \text{ms} \quad \text{Eq.1}$$

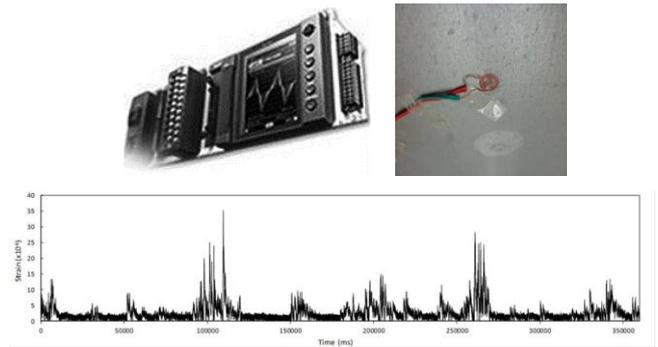


Fig. 7. Vibration spectrum at elevated road of Kurosaki bypass for 6 min measured with a data logger.

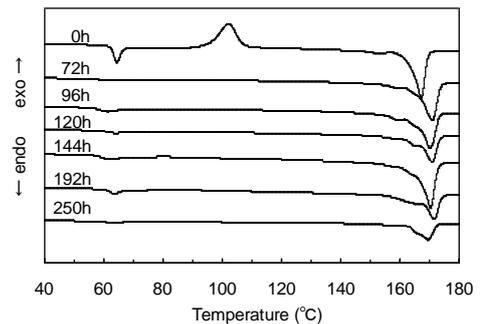


Fig. 8. Changes in DSC profile of monitoring cap during a cyclic load test with sinusoidal stress.

## 4. まとめ

今回実施した繰り返し冷熱刺激試験の結果、先に行った熱酸化、光、水蒸気による分解加速試験と同様に、PLA の分解を引き起こし、機械的強度の低下を導くことが確認された。繰り返し振動負荷試験では、結晶/非晶構造の変化が確認された。これらの結果から、実地試験で確認された崩壊現象に、それぞれの要因が複合して寄与することが推測された。