

## 高速テラヘルツ時間領域分光装置を用いた ポリ乳酸の熱誘起構造変化の実時間観測

**Real-time observation of thermally-induced structural changes of poly(lactic acid)  
thin film by high-speed terahertz time-domain spectroscopy**

慶大理工 <sup>○</sup>岡野 真人, 中村 円香, 渡邊 紳一

Keio Univ., <sup>○</sup>Makoto Okano, Madoka Nakamura, and Shinichi Watanabe

E-mail: okano@phys.keio.ac.jp

高分子材料の構造変化（ガラス転移、結晶化など）は物性に大きな影響を与えるため、現在までに様々な構造評価の手法が提案され、利用されてきた。テラヘルツ周波数帯には高分子の分子内・分子間振動モードが存在するため、テラヘルツ分光法を用いれば分子構造の変化を直接モニターできる可能性がある。しかし、典型的なテラヘルツ時間領域分光（THz-TDS）装置の測定時間（～数分）は構造変化が起こる時間スケールとほぼ同程度であるため、現在までに構造変化中のテラヘルツ帯の光学応答の変化を観測した例はほとんどなかった。今回、我々は高速 THz-TDS 装置を用いることで、加熱処理にともなうポリ乳酸の構造変化の実時間観測を行った。

測定には市販の高速 THz-TDS 装置（TeraMetrix 社製 T-ray 5000）を用いた。本装置の測定時間は 1 ミリ秒であるため、ポリ乳酸の熱誘起構造変化を観測できる。今回の測定対象となるポリ乳酸はテラヘルツ帯に分子内振動モードに対応する吸収があることが知られており、本研究には適した材料である[1,2]。試料の原材料には Ingeo Biopolymer 社製のポリ乳酸ペレット（融点 170 °C）を用いた。ペレットを 230 °C に加熱した銅板の上で融解させたのちに、もう一つの銅板によって挟むこむことで薄膜化し、最後に氷水で銅板ごと急冷することで非晶質薄膜試料を作製した。

本研究では、熱誘起構造変化を実時間観測するために、ポリ乳酸薄膜を加熱延伸ステージ（LINKAM 社製 TST350）に設置して測定を行った。具体的には、温度を目標温度まで上昇させたのち、その温度に保ちながらテラヘルツ分光測定を行い、誘電関数スペクトルの時間変化から結晶化速度を見積もった。90～170°C の範囲で測定を行い、結晶化速度を Avrami の式[3]を用いて見積もったところ明瞭な温度依存性を観測した[4]。この温度依存性は先行研究とも定性的な一致を示した。また、ガラス転移点近傍における誘電関数スペクトル変化に関しても調べたので、その結果についてもあわせて報告する。

本研究は（独）科学技術振興機構（JST）による産学共創基礎基盤研究プログラム「テラヘルツ波」及び JSPS 科研費（JP18H02040, JP18H01190）の支援を受けて行われたものである。

- [1] N. Fuse *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 102402 (2010).
- [2] H. Iwasaki *et al.*, J. Phys. Chem. B **121**, 6951 (2017).
- [3] M. Avrami, J. Chem. Phys. **8**, 212 (1940).
- [4] M. Nakamura, M. Okano, and S. Watanabe (submitted).