

結晶化温度の異なるポリ(L-ラクチド)の広帯域テラヘルツ分光

Broadband terahertz spectroscopy of poly (L-lactide) at different crystallization temperatures

豊橋技科大¹, 舞鶴高専², ○ (B) 大西 理志¹, (M2) 三上 光瑠¹, 辻 秀人¹, 荒川 優樹¹,

田中 三郎¹, 廣芝 伸哉², 有吉 誠一郎¹

Toyohashi Univ. of Technol.¹, Maizuru National Inst. of Technol.², °S. Ohnishi¹, H. Mikami¹,

H. Tsuji¹, Y. Arakawa¹, S. Tanaka¹, N. Hiroseba², S. Ariyoshi¹

E-mail: s161401@edu.tut.ac.jp

1. 緒言

生分解性プラスチックのひとつであるポリ(ラクチド) (PLA) は、 α 晶や δ 晶などの異なる結晶構造を形成することが知られており、結晶化温度 (T_c) を変えることで α 晶 (約 110 °C) と δ 晶 (約 80 °C) を作り分けることができる。従来の評価法としては、示差走査熱量測定や X 線回折 (XRD) 測定などがあるが、試料の破壊や大規模な設備が必要であり、非破壊・非侵襲の新たな評価方法が求められている。

テラヘルツ (THz) 光はエネルギーが数 meV と低く、分子間の弱結合を選択的に捉えることが可能である。従来の PLA の分光研究は THz 時間領域分光法を用いた狭帯域 (0.1 ~ 3.0 THz) 測定が主流であった。そこで本研究では、PLA の α 晶と δ 晶を温度制御により作製し、広帯域 (1.0 ~ 8.5 THz) での光学特性を評価し、新たな知見を得ることを目的とした。

2. 実験

まず、ポリ(L-ラクチド) (PLLA: 重量平均分子量 $M_w = 1.7 \times 10^5$) のペレットを 200 °C で融解した後、急冷し、厚さ 100 μm のフィルムに成型した。次に、異なる T_c で加熱し結晶化させ、再び急冷することで結晶状態を固定した。この手順を $T_c = 80 \sim 140$ °C の間を 10 °C 刻みで変化させ、サンプルを複数枚作製した。これらのサンプルは THz 帯フーリエ変換分光器により光学特性、および XRD 測定で結晶構造を評価した。

3. 結果および考察

Fig.1 に 1.0 ~ 8.5 THz 帯の分光測定の結果を示す。例えば、 $T_c = 80$ °C で作製したサンプルにおいては、これまでに報告された 1.8 THz 帯ピーク [1] に加え、他 3 本の吸収ピーク (4.0、4.7、7.1 THz) を新たに同定し、 T_c の上昇とともにピーク周波数が高くなる (ブルーシフトする) ことがわかった。一方、XRD 測定の結果、 $2\theta = 16.5^\circ$ 付近にミラー指数 (200) 面の強い回折ピークを観測し、 T_c の上昇とともに 2θ も高角側へシフトすることがわかった (**Fig.2**)。

一般に、PLLA の α 晶は δ 晶に比べて分子鎖間距離が短くなりパッキングが密になることから、THz 帯での吸収ピークの起源は (1 本の分子鎖内ではなく) 分子鎖間の振動モードに因るものと考えられる。

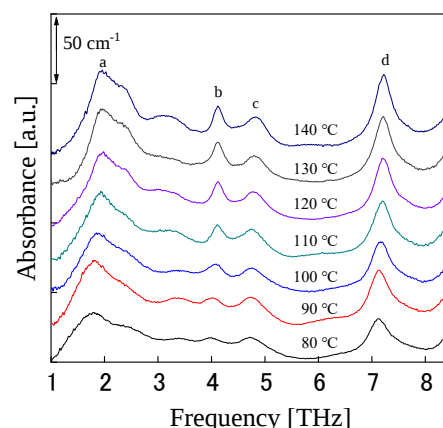


Fig. 1. THz absorption spectra of PLLAs.

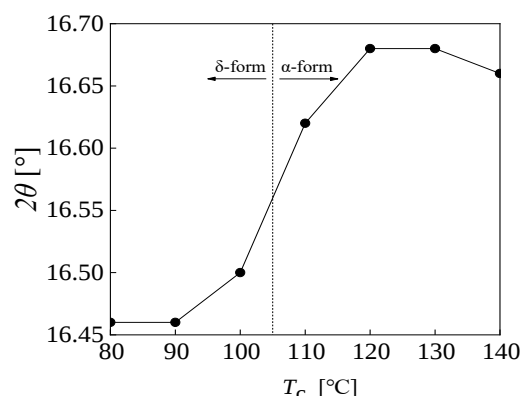


Fig. 2. XRD peak shift of PLLAs.

4. 結言

本研究では、PLLA の新たな知見の獲得を目的として THz 分光特性の評価を行った。その結果、1.0 ~ 8.5 THz 帯に計 4 本の吸収ピークを同定し、 T_c の上昇とともにブルーシフトすることがわかった。一方、XRD 測定においても回折ピークの高角側へのシフトを確認したため、THz 分光と XRD 双方の測定結果には正の相関があることがわかった。これらの結果や比較、考察などの詳細は講演にて報告する。

今後は、PLLA の生分解性との関連付けとともに、電子顕微鏡観察や数値解析などの多角的な考察により、THz 吸収メカニズムを解明することで、PLLA の生分解性の最適化に繋がるものと期待される。

参考文献

[1] H. Li, et al. Polymer Testing 57, 52-57 (2017) .