

所属：豊橋技術科学大学

氏名：有吉 誠一郎



2021 年度 助成

研究 経過 ・ 終了 報告書

※ゴシック文字で記入下さい。

研究テーマ	鏡像異性ポリ乳酸の広帯域テラヘルツ分光と劣化解析
研究の結果	<p>本研究では分子間の弱い結合を選択的に捉えることができるテラヘルツ(THz)波に着目し、ポリ乳酸(PLA)の吸収ピークの同定とともに、THz 吸収メカニズム解明に迫ることを目的とした。まず、L 体(PLLA)を加熱成形後、任意の結晶化温度(T_c)で 240 分間結晶化させた。T_cは 80 - 140 °Cの間を 10 °C刻みで変化させ、結晶系(δ・α 晶)を制御したサンプルを 7 つ作製した。次に、クロロホルムに PLLA および D 体(PDLA)をそれぞれ溶解乾燥させて鏡像異性体を、溶解混合後に乾燥させてステレオコンプレックス(SC)を作製した。作製したサンプルはフーリエ変換型分光器を用いて、1 - 15 THz の周波数範囲で分光測定を行った。</p> <p>まず L 体では、δ 晶において 8 本の THz 吸収ピーク(1.8, 4.0, 4.7, 7.1, 9.0, 10.4, 11.9, 12.3 THz)を同定し、低周波側(1 - 8 THz)では α 晶への変化とともにブルーシフトし、高周波側(8 - 15 THz)ではシフトしないことを明らかにした。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、低周波側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示唆され、低周波側と高周波側では THz 吸収メカニズムが異なると考えられる。</p> <p>次に、鏡像異性体では PLLA と PDLA の THz 吸収ピークに有意な差は見られなかったものの、SC では 6 本の吸収ピーク(4.9, 7.2, 8.8, 10.3, 11.9, 12.4 THz)を同定し、PLLA とはピーク周波数が異なることを明らかにした。一般に、PLLA は 10_3らせん構造、SC は PLLA と PDLA の分子鎖が交互に並び 3_1らせん構造をとり、この構造の相違を吸収スペクトルが反映していると考えられる。</p> <p>さらに、乳酸(モノマー)を対象に、計算理論 B3LYP/基底関数 6-31G (d)を用いて構造最適化・振動計算を行った。その結果、主に高周波側に 6 本ピーク(6.4, 6.5, 8.4, 10.8, 12.2, 13.6 THz)が現れ、実験値と同様な傾向が見られたため、PLA の高周波側のピークは分子鎖内の振動モード、低周波側はモノマーのみでは説明ができない分子鎖間の振動モードと示唆される。今後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、PLA の物性制御に繋がると期待される。</p>
研究発表 (実績)	<p>原著論文 (3 件)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. S. Ohnishi, A. Ebata, B. Ohnishi, H. Tsuji, S. Tanaka, N. Hiroshiba, and S. Ariyoshi, "Broadband terahertz spectroscopy of enantiomeric poly(lactide)", <i>Japanese Journal of Applied Physics</i>, 62, p.SG1003 (2023). 2. N. Hiroshiba, M. Akiraka, H. Kojima, S. Ohnishi, A. Ebata, H. Tsuji, S. Tanaka, K. Koike, and S. Ariyoshi, "Broadband infrared absorption spectroscopy of low-frequency inter-molecular vibrations in crystalline poly(L-lactide)", <i>Physica B: Condensed Matter</i>, 649, p.414488 (2023). 3. S. Ariyoshi, S. Ohnishi, H. Mikami, H. Tsuji, Y. Arakawa, S. Tanaka, and N. Hiroshiba, "Temperature dependent poly(l-lactide) crystallization investigated by Fourier transform terahertz spectroscopy", <i>Materials Advances</i>, 2, p.4630 (2021). [Selected as Inside back cover] <p>学会発表 (3 件)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. S. Ohnishi, A. Ebata, B. Ohnishi, H. Tsuji, S. Tanaka, N. Hiroshiba, and S. Ariyoshi, "Broadband terahertz spectroscopy of enantiomeric polylactide", 35th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2022), Tokushima, Japan, November 8-11 (2022). 2. 大西 理志、下浦 大和、江畑 敦志、辻 秀人、荒川 優樹、田中 三郎、廣芝 伸哉、有吉 誠一郎、"結晶構造の異なるポリ乳酸の広帯域テラヘルツ分光"、第 31 回日本 MRS 年次大会(オンライン開催)、12 月 15 日(2021). 3. 大西 理志、三上 光瑠、辻 秀人、荒川 優樹、田中 三郎、廣芝 伸哉、有吉 誠一郎、"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"、第 68 回 応用物理学会春季学術講演会(オンライン開催)、3 月 18 日(2021). <p>その他 (4 件)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 【受賞】 大西 理志、令和 3 年度学生表彰、豊橋技術科学大学、2022 年 3 月 8 日 2. 【新聞】 "バイオプラの結晶構造 テラヘルツ光で分析 豊橋技科大 ポリ乳酸計測"、日刊工業新聞、2021 年 9 月 2 日(朝刊 22 面) 3. 【電子ジャーナル】 "豊技大ら、テラヘルツ分光でバイオプラ分析に成功"、OPTRONICS online、2021 年 8 月 27 日 4. 【電子ジャーナル】 Seiichiro Ariyoshi, "Terahertz-waves provide a new method to analyze biomass-based plastic (テラヘルツ光がバイオマスプラスチックの新たな分析法を提供)"、EurekAlert, August 25 (2021).