

## 3C02

### ラマン分光法によるポリメタクリル酸メチルの発泡メカニズムに関する研究

(明治大院理工) ○吉田 恒二, 長島 和茂, 相澤 守, 深澤 倫子

#### 【序論】

ポリメタクリル酸メチル (PMMA ; Figure 1) は、その発泡特性により、軽量・高強度・高断熱性の材料として、建材や梱包材等、様々な用途で利用されている。PMMA の発泡は、従来、原料の段階でフロン等の発泡剤を混入する方法で行われてきた。しかし、近年になって、脱フロンを鑑み、素材完成後に、高压ガス等を用いて微小気泡を発生させる新しい発泡技術が開発された[1]。この発泡技術は、素材完成後に用途に応じた加工が可能のため、リサイクルの観点からも非常に有用である。

PMMA は、二酸化炭素や窒素等の高压ガスで加圧した材料を昇温もしくは減圧することによって発泡する。材料中の気体分子の溶存量は、温度上昇や圧力低下に伴って減少する。このため材料内に溶存していた気体分子が過飽和になり、過剰な分子が気泡として析出するのである。この発泡過程で起こる PMMA 分子鎖の構造変形は、発泡材の物性や品質に影響を及ぼすと考えられるが[2]、その構造変形のメカニズムは明らかではない。本研究では、ラマン分光法と走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、発泡前後の PMMA 分子鎖と気泡の構造を解析した。

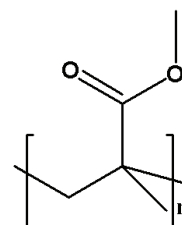


Figure 1. Chemical structure of Poly (methyl methacrylate)

#### 【実験】

厚さ 0.3 mm、直径 5.0 mm の円盤状の PMMA 試料を、一定温度の加圧セル中に設置し、CO<sub>2</sub> ガスで加圧した。PMMA 中の CO<sub>2</sub> 溶解量が飽和に達した後、直ちにセルから試料を取り出し、湯浴に移して発泡させた。試料から CO<sub>2</sub> が完全に放出されるまで放置した後、液体窒素を用いて試料を砕いた。約 0.15 mm の試料を用いて、ラマン散乱を測定し、試料表面からの深さの変化に伴う振動状態の変化を解析した。また、発泡前の試料についても同様の測定を行い、振動状態の比較を行った。スペクトルの測定は JASCO NRS-3000 を用いて、温度 293 K で行った。また、発泡試料の SEM 観察を行い (Figure 2)、試料表面からの気泡サイズの深さ変化を解析した。SEM 観察には JSM-6390 を用いた。

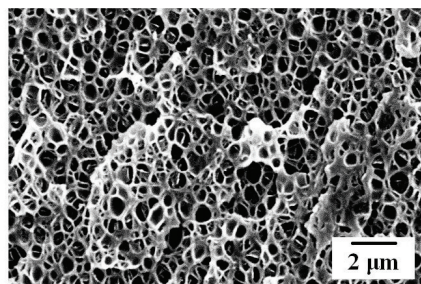


Figure 2. SEM microphotograph of Cellular PMMA foam

### 【結果と考察】

Figure 3 に発泡前の PMMA について、表面から  $5\mu\text{m}$  の位置で測定したラマンスペクトルを示す。この振動領域に存在する複数のピークは、C-H 伸縮振動モードに帰属される[2]。これらのモードは Figure 3 のように、6 つのピークに分離できる。本研究では、主に  $\text{CH}_3$  対称伸縮振動、 $\text{CH}_2$  対称伸縮振動、O- $\text{CH}_3$  の  $\text{CH}_3$  対称伸縮振動の解析を行った。この結果、この 3 つのモードについては、発泡後の振動エネルギーが、発泡前に比べて増加することが分かった。同様の変化は約  $1726\text{ cm}^{-1}$  に存在する C=O 伸縮振動においても観測された。これらの振動エネルギーの変化は、発泡に伴う気泡の生成により、高分子鎖が圧迫したことを示すと考えられる。本講演では高分子鎖の構造変化と気泡サイズの関係について議論する。

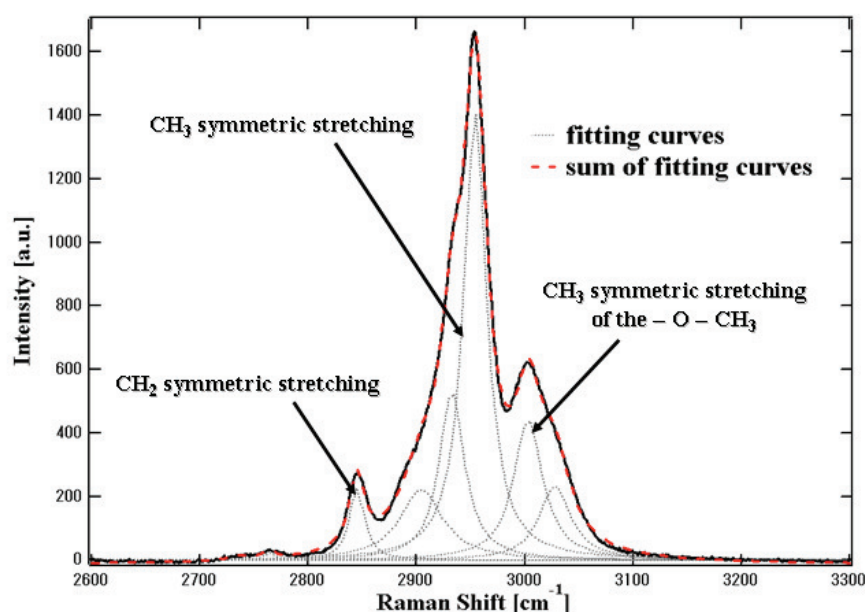


Figure 3. Raman spectrum of PMMA ( $5\mu\text{m}$  in depth)

### 【参考文献】

- [1]Y. P. Handa, Z. Zhang; J. Polym. Sci. Part B: Poly Phys. 38 ( 2000) 716
- [2]Tomoko Ikeda-Fukazawa; J. Polym. Sci. Part B: Polym Phys. 46 (2008) 831-842