

一読すれば、赤外の通になる

「赤外スペクトルによる プラスチック・エラストマーの定性」

Vol.1

基盤編：赤外スペクトルの読み方

■ シリーズの構成

「赤外スペクトルによるプラスチック・エラストマーの定性」

Vol.1 基盤編：赤外スペクトルの読み方

Vol.2 実践マニュアル (1)：逆引き式 未知スペクトルの定性法

Vol.3 実践マニュアル (2)：マーカークピークによる構造類縁体の識別

Vol.4 参照編：主要ポリマーのピーク帰属集

実際の定性には Vol.2 と Vol.3 を用いるが、Vol.1 を読んで基盤知識を習得しておけば、よりスムーズな利用につながり、応用力も身に着く。

Vol.4 は、スペクトルを深く解析したい場合の参考のためであり、定性に不可欠ということではない。

■ 基本的スタンス

- ・ 赤外スペクトルによる定性に必要な基礎的知識に特化した解説書
- ・ 分析対象としては、プラスチックとエラストマーを想定
- ・ 説明するのは「赤外分光法の基礎」ではなく、赤外による「定性の基礎」であるという立場を堅持

■ 本書と Vol.2 の役割分担

Vol.2：スペクトルの特徴を示し、該当するスペクトルを網羅。

なぜ、そのような特徴が出るのか という解説は無し（あくまでも、実践のマニュアルの立場）

本書：そのような特徴が出る理屈、および、定性の指標になるという応用法を解説。

ただし、該当するスペクトルとしては代表のみを掲載、網羅せず（あくまでも、解説書の立場）

■ 本書の構成（詳細は3頁以降の目次を参照のこと）

- ① 赤外吸収の共通基礎：グループ振動を中心に解説
- ② 構造～スペクトル相関：構造の違いがスペクトルにどのように反映されるか
- ③ スペクトル～構造相関：各波数領域にどのようなグループ振動が現れるか
- ④ スペクトルの定性の進め方、および、定性する上での留意点

通常、定性は「グループ振動」の解釈で実施されるので（基準振動の計算等ではない）①で解説。グループ振動のシフトを理解すれば解析力が各段に向上するので、特に注力。

スペクトルの定性には、「こういうスペクトルならば、こういうポリマーである」というスペクトルが先に来る指針（スペクトル～構造相関）が必要。

ただし、いきなり、こういう指針は産まれない。構造が違えばスペクトルがどう違うかという構造が先に来る指針（構造～スペクトル相関）が基礎になる。

これについて、ポリマーが関係した構造を中心に、②で説明する。

実際の定性の進め方は、③と④であるが、詳述すると Vol.2 とダブるので、考え方中心である。

③では、「波数領域別の特徴」を強調し、④では、スペクトルをどう眺めるか という視点に触れる。

頁数の配分は、概略で ①：②：③：④＝ 2.3：1.5：1：1.5

■ 本書のこだわり & 工夫

判りやすさと実用性に 徹底してこだわっている。

●理屈の重視

例えば、「環状ケトンの C=O 伸縮は高波数ヘシフト」という説明だけでなく、その理屈も解説。
(理屈抜きで ただ丸覚えするよりも、身に着くはず)

●説明の平易さ

ただし、理屈の説明は、難しい理論や数式は用いず、平易に解説 (厳密さよりも判りやすさ)

●直感的に理解しやすい概念の導入

例えば次のような概念を導入。本質的なことが直感的に理解できる。

「波数領域の格差」 「スペクトル過疎領域」 「スペクトル過密領域」 「スペクトル空白域」
「連動型グループ振動」 「単独型グループ振動」 「先導的ピーク」 「後詰ピーク」

●スペクトルでの裏付け

各解説には 該当するスペクトルの実例を付けているので、解説内容が身に着く。

頁数が多いのは、スペクトルが多いため。掲載スペクトルは 360 個 (面積換算で、本文中の約 5 割)

●重要度の提示

経験者の立場から、次のようなコメントを付記。

「これは実際に使うので覚えるべし」「これは使うことがないので、覚えておく必要はない」

●アニメーション

基本的な基準振動については、アニメーションで説明 (付録 CD)

■ 仕様

著者：高山 森 (スペクトラ・フォーラム、元三菱化学)

本体：A4、白黒印刷、250 頁、掲載スペクトル：約 360 個

付録 CD：主要基準振動のアニメーション

価格 (本体)：28,000 円

<参考>

本書の特長がご理解いただけるように 全目次を 次頁以降に示す。

どの説明にどのくらいの頁を割いているかご理解いただけるように頁番号も付記した。

掲載しているスペクトルの数が頁スペースに及ぼす影響が大きいので、頁数が大きいことが文章による説明が長いことを、必ずしも意味しない。

頁見本と付した章については、目次に続けて頁見本を示してある。

実際の書籍では AXIS というフォントを用いているが、PDF 版見本では、一般性がある游ゴシックに変換している。

また、PDF 版見本では、スペクトルの中の「野線」が、実際よりも太く濃く見える傾向がある。

スペクトラ・フォーラム (代表: 高山 森)

企画・制作

512-0903 三重県四日市市小杉新町 176-1

Tel & Fax 059-330-5511 spctrf@themis.ocn.ne.jp

プラスチックおよびエラストマーの赤外吸収スペクトルの読み方

第Ⅰ部 共通基礎

A 赤外吸収の基礎：吸収の原理 & 基準振動

1. 赤外吸収の原理	3	
2. 基準振動の基本	5	
3. 振動のカップリングとグループ振動	7	
4. 基本的なグループ振動 (1)：伸縮振動	13	頁見本
5. 基本的なグループ振動 (2)：変角振動	17	
6. 倍音・結合音によるピーク	27	

B グループ振動のシフト

1. 伸縮振動のシフト：序論	31	
2. C=O 伸縮振動のシフト	32	頁見本
3. 対になった C=O 結合の伸縮振動	45	
4. C=C 伸縮振動のシフト	48	
5. CH 伸縮振動のシフト	50	
6. OH 伸縮振動のシフト	62	
7. NH 伸縮振動のシフト	66	
8. 変角振動のシフト：序論	67	
9. CH ₂ 変角振動のシフト	68	
10. CH ₃ 変角振動のシフト	70	
11. その他の変角振動のシフト	73	

C グループ振動のまとめ

1. グループ振動のまとめ	77
2. グループ振動・特性吸収帯のタイプ分け：連動型 vs 単独型	81

D 吸収の強度

1. 吸収強度の基本	85
2. カップリングしたグループ振動の強度	87
3. 吸収強度の変動	88

第Ⅱ部 赤外によるポリマーの定性の基礎：構造～スペクトル相関

E 主要ポリマーのスペクトル：構造タイプ別パターンと特徴

1. 飽和炭化水素系	93
2. 鎖状不飽和炭化水素系（ジエン系ポリマー）	95
3. 芳香族炭化水素系	99
4. 塩素系ポリマー・フッ素系ポリマー	100
5. アルコール系、フェノール系	101
6. エーテル系	103
7. ポリケトン	104
8. カルボン酸系・カルボン酸塩系	105

9. エステル系ポリマー	106	
10. ポリカーボネート	111	
11. ポリアミド	112	頁見本
12. イミド系ポリマー	114	
13. ポリウレタン	115	
14. ポリサルホン	118	
15. メラミン樹脂、シアネート樹脂	119	
16. シリコーン系	120	

F 部分構造の確認法：部分構造の違いがスペクトルにどう反映されるか

1. CH _x 伸縮領域：アルキル基の全体像	125	
2. メチル基	126	
3. 特徴がある CH ₂ 連鎖	130	
4. ペンタン環、ノルボルナン環	133	
5. ヘキサン環	134	頁見本
6. ベンゼン環伸縮の現れ方	136	
7. 三級アミン	144	

第III部 赤外によるポリマーの定性の基礎：スペクトル～構造相関

G 波数領域別の眺め方

1. 波数領域の分割の勧め	147	頁見本
2. A _{eh} 領域の診方	149	
3. A _h 領域の診方	150	
4. A _m 領域の診方	155	
5. B領域の診方	158	
6. C _h 領域の診方	160	頁見本
7. C _m 領域の診方	163	
8. C _ℓ 領域の診方	165	
9. D領域の診方	169	
10. E領域の診方	173	
11. F _h 領域の診方	175	
12. F _ℓ 領域の診方	179	

第IV部 赤外によるポリマーの定性の実践法

H 未知スペクトルの定性の進め方

1. 著者が提唱する定性法のスキーム	183
2. どのような旗印のツリーを立てるか	188
3. 構造類縁体の識別法	190

I 定性のために 持つべき認識

1. スペクトルが一致しているかないかの判断基準	193
2. スペクトルは左から右へ眺めるべし という認識	194
3. 復習：波数領域の格差、グループ振動の連動性、ピークの役割分担	195
4. 定性は、2本以上のピークで判断すべしという認識	196

5. 結晶構造が違うと スペクトルも多少違うという認識	197
6. パターンに合わない「変わり者」が存在するという認識	199
6. 共重合体のスペクトルは、ホモ同士の重ね合わせと一致しない ことがあるという認識	200
7. スペクトルの定性には、パターン認識の要素があるという認識	201
8. 測定法やスペクトルの描き方が定性に影響するという認識	204

J 定性のために 必要な視点

1. 総論：スペクトルの定性に必要な三つの視点	207	
2. 着目点-1：ピークの有無 小さいピークが出ていないか	209	
3. 着目点-1：ピークがないのも重要情報、空白域	210	
4. 着目点-1：ピークの強度	211	
5. 着目点-1：ピークの形状	214	頁見本
6. 着目点-1：低波数領域	220	
着目点-1：共通領域	222	
着目点-1：ピークの波数位置のズレ	223	
着目点-1：不自然さ	225	

K 測定法やスペクトルのスタイルが定性に与える影響

1. 測定法が定性へ及ぼす影響：透過法 vs ATR 法	229
2. 分解能が定性へ及ぼす影響	233
3. 縦軸の表示法が定性へ及ぼす影響：透過率表示 vs 吸光度表示	234
4. 横軸のスケールが定性へ及ぼす影響：等間隔 vs 途中切り替え	235
5. チャートの縦横比が定性へ及ぼす影響：ワイド型 vs スクエア型	238

L 混合物の解析

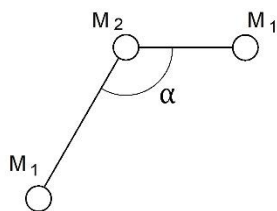
1. 混合物のスペクトルの解析のコツ	241
2. 解析例	242

M 参考：ラマンの併用効果

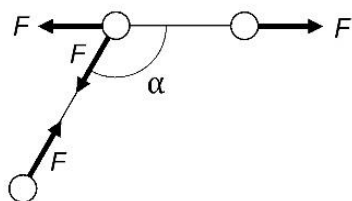
1. ラマンスペクトルの特徴	247
2. ポリマーの定性におけるラマンの効果的応用法	248

【頁見本】 逆対称伸縮振動が対称伸縮振動より高波数になる理屈の説明。
理屈を理解しても直接の効果はないが、単に丸覚えするよりも知識が身に着くはず。

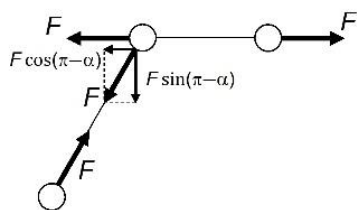
逆対称伸縮振動



各原子にかかる復元力 F は下図の通り。

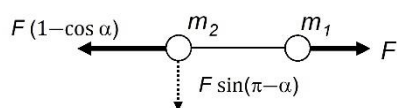


左の結合（振動子）から中央原子にかかる復元力を下のように 2 方向に分解する。
（右側結合軸に平行および垂直方向）

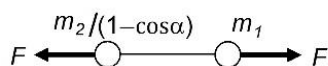


$$M_2 \text{ にかかる左向きの力（協調的）} \\ = F + F \cos(\pi - \alpha) = F(1 - \cos \alpha)$$

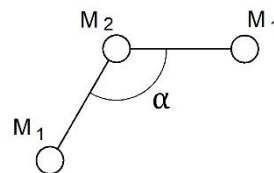
結合軸に垂直な力は結合を回転させようとする力なので、振動とは無関係。
従って 3 原子振動子は、それぞれ、下に示す 2 原子振動子と等価になる。



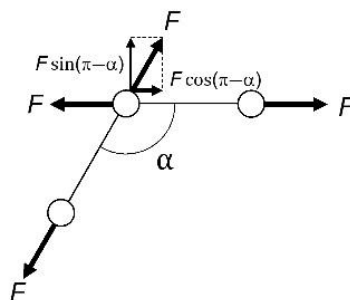
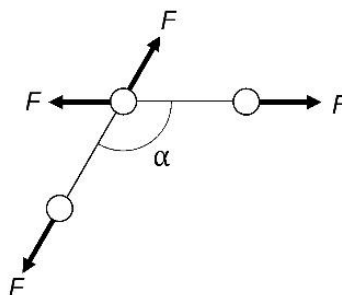
上の 2 原子振動子モデルでは、 M_2 と M_1 にかかる復元力が異なる。
このモデルは、下に示すように
質量がそれぞれ、 $m_2/(1 - \cos \alpha)$ および $m_2/(1 + \cos \alpha)$ で
復元力がいずれも F という 2 原子振動子モデルと等価である。



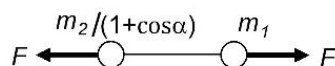
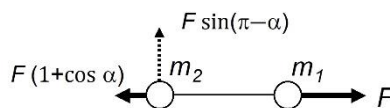
対称伸縮振動



各原子にかかる復元力 F は下図の通り。



$$M_2 \text{ にかかる左向きの力（対抗的）} \\ = F - F \cos(\pi - \alpha) = F(1 + \cos \alpha)$$



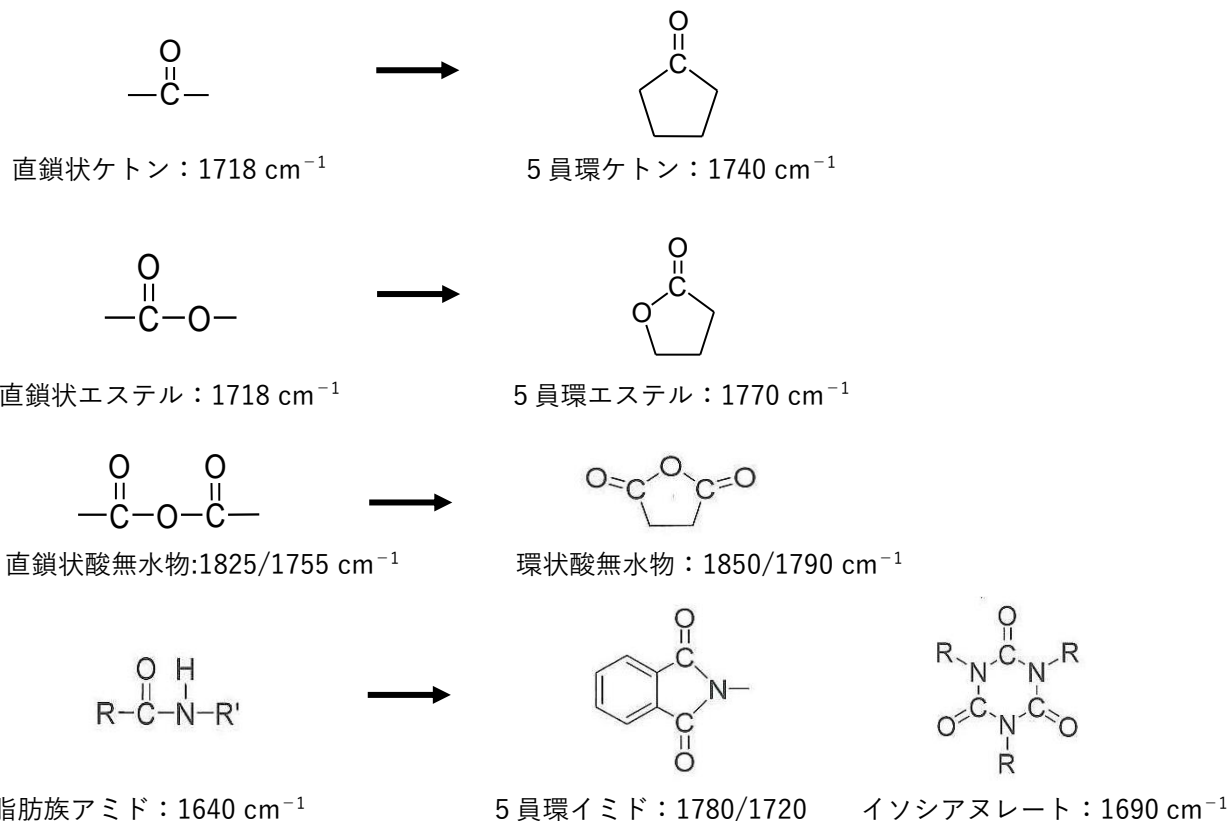
この最後のモデルなら、6 頁の式に従って、振動数が計算できる。
上では、右側の結合についての分解であるが、左側の結合についても全く同じモデルになる。

図-5 屈折 3 原子分子の伸縮振動の分解図

【頁見本】 5員環から突き出た C=O 基の伸縮振動は、高波数シフトするという説明。
これも、知識が身に着くように、その理屈も説明している。

2.6 C=O 伸縮の高波数シフト (3)：環から突き出た C=O

環から突き出た C=O の伸縮振動は、後述するように結合角の影響で高波数にシフトする。



以下に例を示す。

5員環ケトン：図-14

5員環エステル：図-15

5員環酸無水物：図-16

5員環イミド：図-17

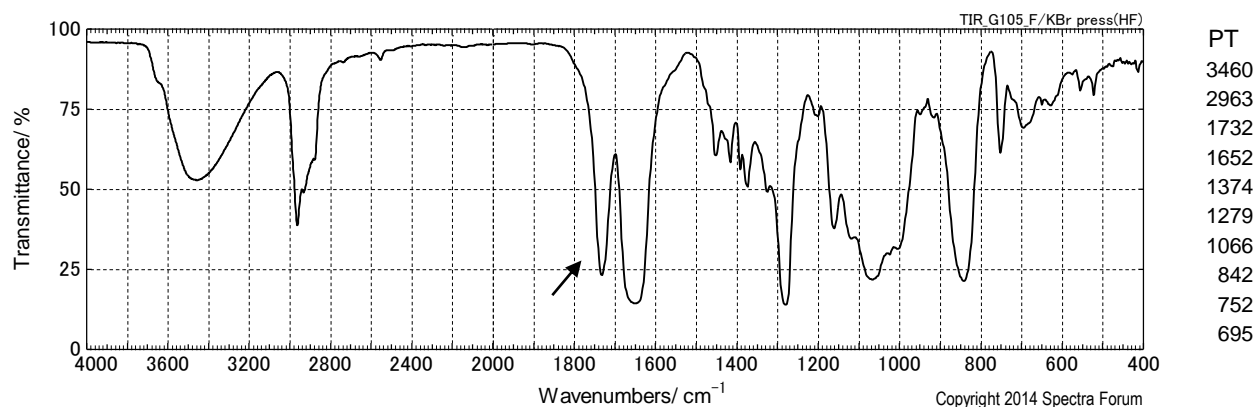
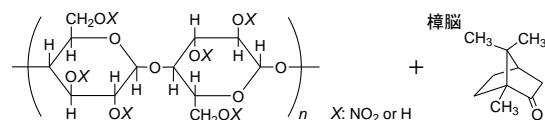


図-14 環状ケトンの例：セルロイド中の樟脳
C=O 伸縮振動：1732cm⁻¹にシフト



【頁見本】 主要ポリマーについて、スペクトルのパターン、および、関係するグループ振動の説明。
関係する複数のグループ振動を「連動」させて覚えることの重要性を強調している。

11. ポリアミド

11.1 種類

成形用のポリアミドには、脂肪族、半脂環族、半芳香族、全芳香族のタイプがある。

11.2 グループ振動

ポリアミドに共通するグループ振動には、表に示す 4 種類がある。

これらの中で、NH 伸縮、C=O 伸縮、アミド II の 3 種類は、ポリアミドであることの確認に必要十分な振動であり、「連動型」ということになる。

アミド III は、ポリアミドであるという確認には無用であるが、ポリアミド内の識別に有効である。

ポリアミドの タイプ	アミド由来のグループ振動 (cm ⁻¹)			
	NH 伸縮	C=O 伸縮	アミド II	アミド III
脂肪族	3300 付近	1640 付近	1545 付近	1200 台、弱い
半脂環族 (アミン)	3300 付近	1640 付近	1545 付近	1250 付近、幅広
半芳香族 (酸)	3300 付近	1640 付近	1545 付近	1290 付近
半芳香族 (アミン)	3300 付近	1640 付近	1545 付近	1255 付近、幅広
全芳香族	3300 付近	1640 付近	1545 付近	1300 付近、1200 台

註

半脂環族 (アミン)：脂環族ジアミンと脂肪族ジカルボン酸から得られるポリアミド

半芳香族 (酸)：芳香族ジカルボン酸 (具体的にはテレフタル酸) と脂肪族ジアミンから得られるポリアミド

半芳香族 (アミン)：芳香族ジアミンと脂肪族ジカルボン酸から得られるポリアミド

アミド II、アミド III：NH 伸縮 + C-N-H 変角 詳細は 11 頁参照。

全芳香族系の場合、1300cm⁻¹ 付近と 1200cm⁻¹ 台にピークが出るが、両方ともアミド III であるか未確認

11.3 スペクトルの例

主要 4 タイプのスペクトルを以下に示す。半脂環族系は省略。

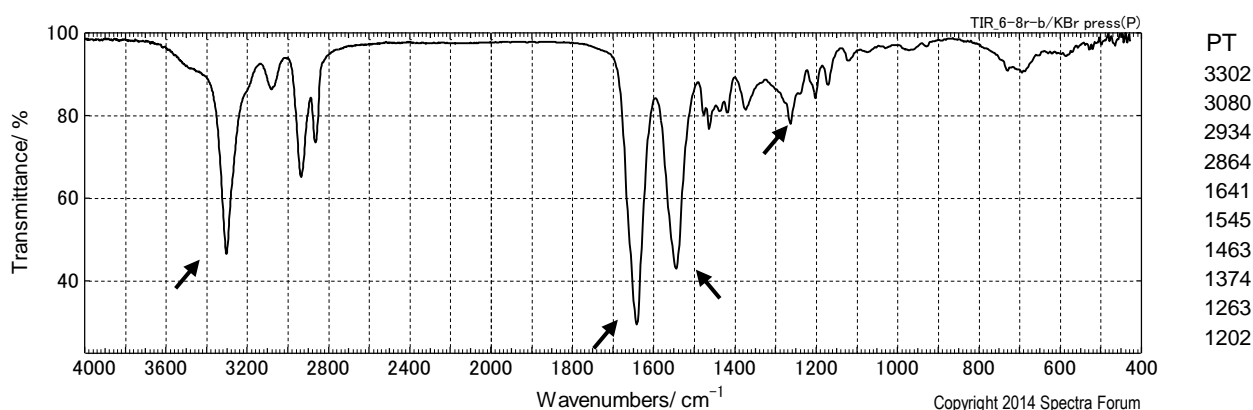


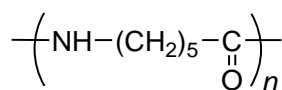
図-1 脂肪族タイプの例：ポリアミド 6

NH 伸縮：3302 cm⁻¹

C=O 伸縮：1641 cm⁻¹

アミド II：1545 cm⁻¹

アミド III：1263 cm⁻¹ 弱い



【頁見本】 種々の「部分構造」を、スペクトルのどこで確認するかという説明。

5. ヘキサン環の確認法

5.1 ヘキサン環由来のグループ振動

ヘキサン環を構成する C—C 結合の結合角は長鎖メチレン連鎖の結合角とほぼ同じなので環に歪は発生することはない。ペンタン環のように CH₂ 伸縮が高波数シフトすることはない。

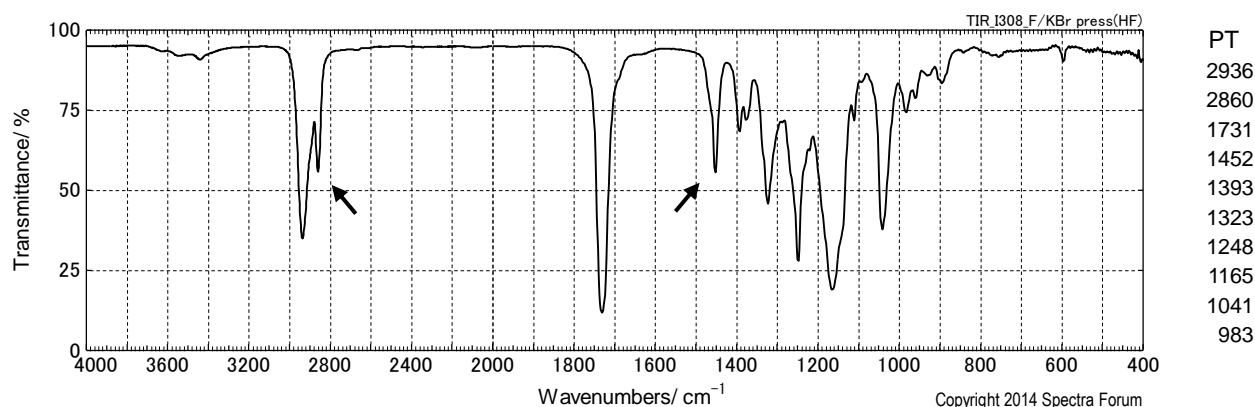
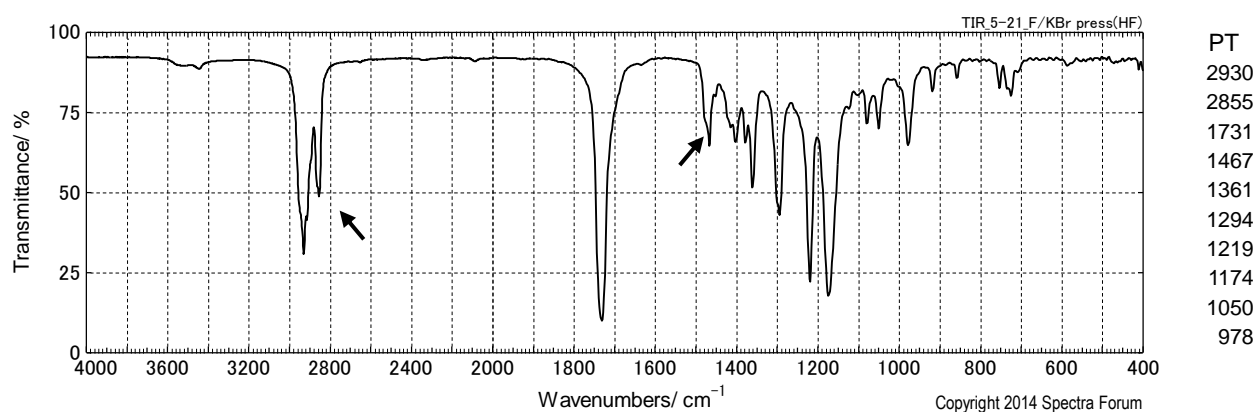
ただし、細かく見れば、CH₂ 伸縮振動の 2 本のピークの強度比、CH₂ 挟み振動のピーク位置に微妙な違いが現れるので識別は可能である。

着目すべきピーク		直鎖状メチレン	ヘキサン環	備考
		(CH ₂) _n		
CH ₂ 伸縮振動	ピーク位置	2930/2855 cm ⁻¹ 付近	2930/2855 cm ⁻¹ 付近	判断しにくい
	2 本の強度比		2855 が より弱い	差あり
CH ₂ 挟み振動		1460 cm ⁻¹ 付近	1452 cm ⁻¹ 以下	差あり (低波数)

5.2 スペクトルの例

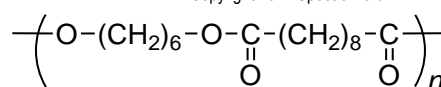
(1) ポリエステル

直鎖メチレン型とシクロヘキサン型の例を示す。大きくはないが 2 箇所の差は明快である。



上 直鎖メチレン型：ポリヘキサメチレンセバケート

CH₂ 挟み：1467 cm⁻¹



下 シクロヘキサン型ポリエステル

2936/2860 の強度比：上と比べると 2860 が弱い

CH₂ 挟み：1452 cm⁻¹

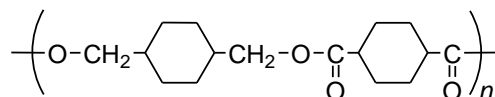
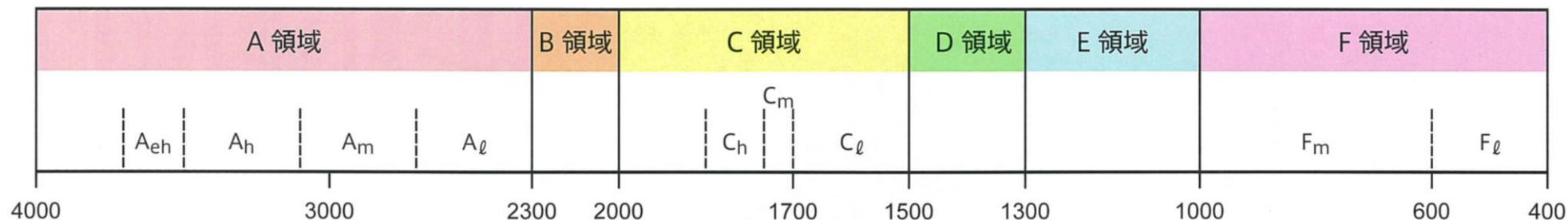


図-1 ポリエステルのスペクトル：直鎖メチレン型とシクロヘキサン型の比較

【頁見本】 著者独自の提唱による 波数領域の分割。このように分割するとスペクトルの特徴が把握しやすい。

図-3 波数領域の分割



A 領域 (4000～2300)	B 領域 (2300～2000)	C 領域 (2000～1480)	D 領域 (1480～1300)	E 領域 (1300～1000)	F 領域 (1000～400)
X-H 伸縮振動	X≡Y 伸縮振動 X=Y=Z 伸縮振動	X=Y 伸縮振動	X-H 変角	X-Y 伸縮振動	X-Y 伸縮振動 =CH 変角, X-Y 変角
A _{eh} 領域: 3700～3500 フリーの OH 伸縮 A _h 領域: 3500～3200 会合 OH 伸縮 NH 伸縮 A _m 領域: 3200～2700 CH 伸縮: CH ₂ 等 A _l 領域: 2700～2300 POH 伸縮 SH 伸縮	C≡N 伸縮 N=C=O 伸縮 N=C=S 伸縮	C _h 領域: 1850～1760 環状 C=O 他 C _m 領域: 1760～1710 エステル C=O C _l 領域: 1710～1480 酸の C=O 共役 C=O アミド C=O C=C 伸縮 ベンゼン環伸縮 C=N 伸縮 N=O 伸縮	CH ₂ 変角 CH ₃ 変角	C-O-C 伸縮: エーテル エステル C-OH伸縮: アルコール フェノール C-F 伸縮 Si-O伸縮	F _m 領域: 1000～600 C-Cl 伸縮 =CH 変角 Bz 環 CH 変角 Bz 環変角 F _l 領域: 600～400 C-Br 伸縮 C-F 変角
<例外>	SiH 伸縮	NH 変角 C _h : 倍音・結合音	Ar-N 伸縮 O-C=N 伸縮	S=O伸縮 P=O伸縮 Si CH ₃ 変角	F _l : S=O変角

註: A_{eh} 等における添え字の意味 eh: extra high h: high m: middle l: low

【頁見本】波数領域別の説明。どういうグループ振動が現れ、定性にどのように応用するか。

6. C領域の見方（1）：C_h領域（1900～1760cm⁻¹）

6.1 C_h領域のグループ振動

表に示すタイプのC=O伸縮振動が現れる。

グループ振動：C=O伸縮	ピーク位置（cm ⁻¹ ）	該当ポリマー
① 環状酸無水物	1860/1780(s)	無水マレイン酸系
② 5員環イミド	1780/1720(s) 1780/1710(s)	芳香族カルボン酸系 マレイン酸系
③ フェニルカーボネート	1780	ビスA型ポリカーボネート
④ 短鎖ポリヒドロキシ アルカノエート	1755 付近	ポリグリコール酸 ポリ乳酸
参考：倍音・結合音		27 頁参照

6.2 C_h領域の性格

C_h領域は過疎領域であり、ここにピークが出るグループ振動は上記の構造のC=O伸縮に限定される。

（正確に言うと、C=O伸縮とは無関係な、倍音・結合音のピークも出る）

加えて、該当するポリマーもかなり限定的である（上記では、5員環イミドの種類がやや多い）。

従って、C_h領域は、スペクトルの過疎領域であり、ポリマー的にもどちらかというと過疎領域になる。

6.3 C_h領域の応用法

C_h領域は過疎領域であり、特異性が大きい。C_h領域にピークがあれば、ピーク位置だけでどういうポリマーであるか決められる。

ピーク強度が小さいものもあるが、小さくても大きな特徴なので優先すべきである。

6.4 具体例

(1) ピークが強弱2本のペアで、2本ともC_h領域である場合：1860/1780 cm⁻¹

このペアピークは環状酸無水物に特有のC=O伸縮であり、実際的には、無水マレイン酸を含むポリマーで決まりである（図-1）。

2本のピークの内、強いピークの位置（1782 cm⁻¹）はポリカーボネートのC=O伸縮の位置と近いので（図-5）、弱いピークを見落とすと混乱する。

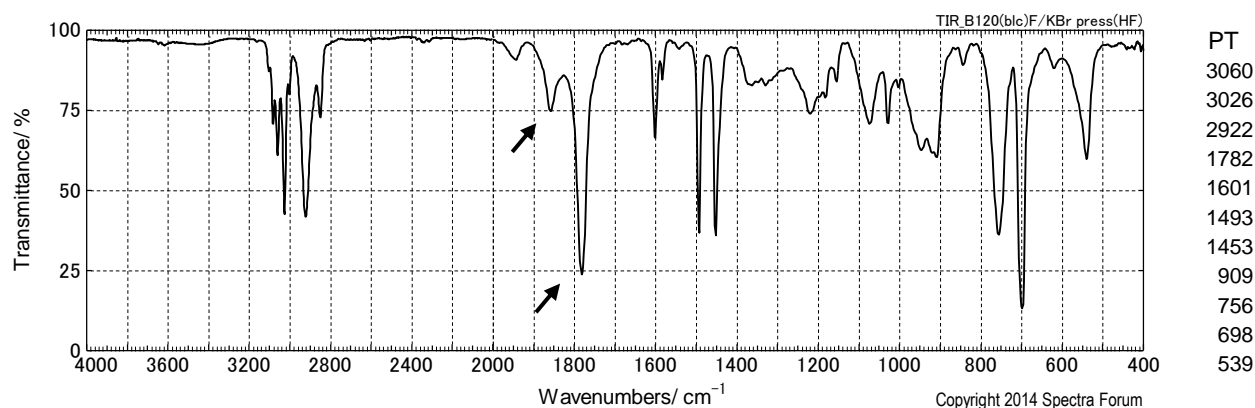
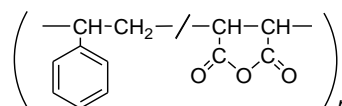


図-1 無水マレイン酸系ポリマー

例：スチレン/無水マレイン酸共重合体 [92/8 by wt]

特徴：1860 と 1780(s)



【頁見本】 構造の違いはスペクトルの色々な点に反映されるという説明。ピーク位置や強度、幅の変動。
 その一例で、共重合体の連鎖分布の違いがピーク幅に反映されるという説明。

(3) 共重合体の連鎖分布でピーク幅が変動する例

例：スチレンのブロック性の判断

スチレンとブタジエンの共重合体には、ランダム共重合体とブロック共重合体がある。両者のスペクトルは酷似していて（図-2 と図-3） 識別は一見不可能であるが、連鎖分布の違いがピーク幅に反映される。

ポリスチレンのスペクトル（図-1）の 540 cm^{-1} のピークは、骨格部（主鎖）の結合角の変化が関与する振動で、スチレンのブロック性が反映される。すなわち、スチレン同士がある程度長くつながらないと現れない。

ランダム共重合体：ピークが 550 cm^{-1} にシフト。かつ、形も幅広に（スチレンの連鎖分布を反映）

ブロック共重合体：スチレン含量見合いで弱くなるが、ピーク位置とピーク形状はホモと変わらず

