

# 高分子化合物の赤外吸収スペクトル

## I 汎用高分子

山 口 則 子

(Received December 22 1995)

高分子物質の用途は多様であるが、フィルムやプラスチックなど構造材料としての利用は、高分子化合物が50年程前に初めて合成されて以来ずっとその主流であり、用途、需要はますます増大している。フィルムだけを取上げてその用途は実にさまざまであり、また、機能性を持たせたフィルムの実用化も多い。フィルム、すなわち、膜状に成形できる物質はすべて高分子化合物である。高分子化合物であるから膜形成を可能にする機械的強度が保てるのである。

この報告は、日常的に利用されている汎用高分子のフィルムについて、赤外吸収スペクトルの測定より、フィルムを構成する高分子物質の種類の推定を試みたものである。

### 赤外吸収スペクトル

赤外吸収分光法 (IR) は波長にして  $2.5\sim 25\ \mu\text{m}$  (波数  $4000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ ) の赤外領域の電磁波を用いる分光法であり、この波長領域は分子の振動運動に起因する赤外吸収スペクトルが観測される。

分子運動論によると、分子を構成する各原子は常温で複雑な熱運動をしているが、 $N$  個の原子からなる分子の場合、 $3N-6$  個 (直線状分子の場合は  $3N-5$  個) の振動運動が許され、分子は  $3N-6$  個 (または  $3N-5$  個) の基準振動を持つ。分子がこれらの振動運動に等しいエネルギーの光を吸収することを利用して、その吸収スペクトルを解析し、分子が持つ振動運動の形式、ひいては、分子の構造を解明するのが赤外吸収分光法である。

質量が  $m_1, m_2$  の2個の原子からなる二原子分子の場合、基準振動は結合の方向の伸縮振動が一つのみであるが、その振動の波数  $\bar{\nu}$  は、結合の力の定数  $k$ 、光の速度  $c$ 、換算質量  $\mu$  を用いて、

$$\bar{\nu} = (1/2\pi c) \sqrt{k/\mu}, \quad \mu = m_1 \times m_2 / (m_1 + m_2)$$

で与えられる。式より原子間の結合力  $k$  が大きいほど、換算質量  $\mu$  が小さいほど高い波数側に吸収が現れることがわかる。また、吸収の強度は振動に伴う双極子モーメントの変化率の二乗に比例するので、振動運動によって、双極子モーメントが変化しない場合は、吸収は起こらない。無極性より有極性の結合の方が強い吸収を示すことになる。

3原子分子の場合、振動の自由度は、 $N=3$  であるから、基準振動の数は、直線分子で4、非直線分子で3である。それぞれの振動運動は図1(a), (b)に示したが、直線3原子分子の場合、対称伸縮振動 ( $\nu_s$ )、非対称伸縮振動 ( $\nu_{as}$ ) および2つの変角振動 ( $\delta$ ) の計4個であり、非直線3原子分子では、対称伸縮振動、非対称伸縮振動および変角振動の3個である。

原子団の場合、振動の自由度は、その原子団の有する原子の数を  $M$  とすると、一般に  $3(M-1)$  個となる。

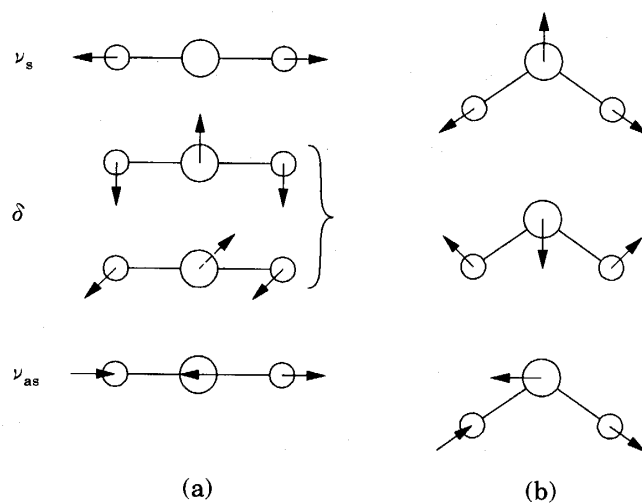


図1 3原子分子の基準振動 (a) 直線3原子分子, (b) 非直線3原子分子,  $\nu_s$  対称伸縮振動,  $\delta$  変角振動,  $\nu_{as}$  非対称伸縮振動

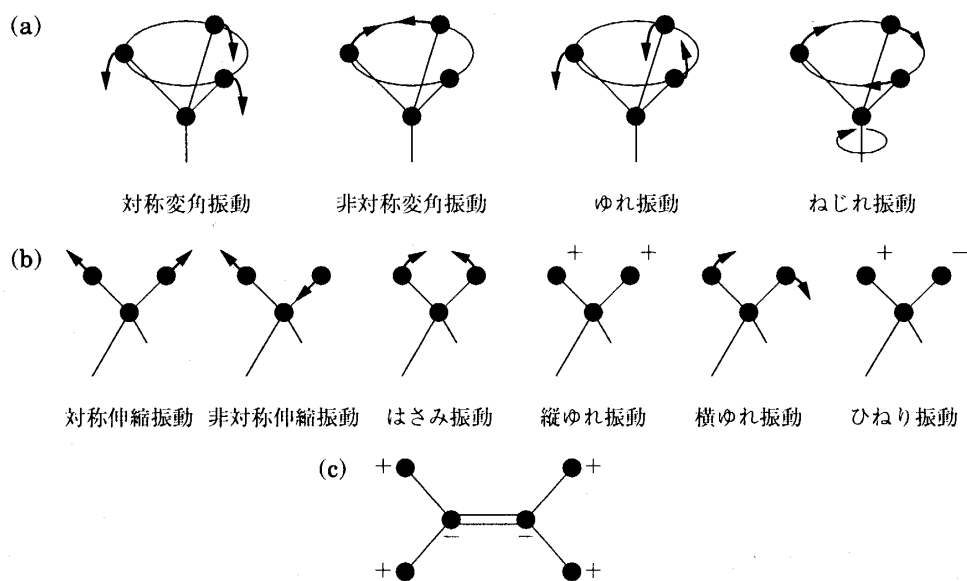


図2 原子団の基準振動

(a) メチル基の変角振動, (b) メチレン基の伸縮振動および変角振動, (c) エチレンの面外変角振動

メチル基 ( $\text{CH}_3$ ) の場合,  $M=4$  であるから基準振動の数は9となる。伸縮振動は, 対称伸縮振動と2つの非称伸縮振動の3個であり, 変角振動は図2(a)に示すように, 対称変角振動, 2つの非対称変角振動, 2つのゆれ振動, ねじれ振動の計6個である。メチレン基 ( $\text{CH}_2$ ) では  $M=3$  で, 基準振動の数は図2(b)に示す6個である。メチン基 ( $\text{CH}$ ) の基準振動は伸縮振動と2つの変角振動の計3個となるが, メチン基の場合, 基準振動の波数は  $\text{CH}$  基に結合する原子団の影響を受けやすい。

表1に, これらの基準振動による吸収位置をまとめ, 波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) で示した。表には, 二

表1 グループ振動の吸収帯  
波数 (cm<sup>-1</sup>)

|  |               |       |
|--|---------------|-------|
| メチル基 CH <sub>3</sub> 基準振動の数 9個                   |               |       |
| 伸縮振動 $\nu$ (C-H)                                 |               |       |
| 対称伸縮振動   | 2870          |       |
| 非対称伸縮振動 (縮重)                                     | 2960          | 2本    |
| 変角振動 $\delta$ (C-H)                              |               |       |
| 対称変角振動   | 1380          |       |
| 非対称変角振動 (縮重)                                     | 1450          | 2本    |
| ゆれ振動 (縮重)  | 1000          | 前後 2本 |
| ねじれ振動  |               |       |
| メチレン基 CH <sub>2</sub> 基準振動の数 6個                  |               |       |
| 伸縮振動 $\nu$ (C-H)                                 |               |       |
| 対称伸縮振動   | 2850          |       |
| 非対称伸縮振動  | 2930          |       |
| 変角振動 $\delta$ (C-H)                              |               |       |
| はさみ振動  | 1400±50       |       |
| 縦ゆれ振動  | 1200~1350     |       |
| 横ゆれ振動  | 720, 730      |       |
| ひねり振動  | 1050~1250     |       |
| メチン基 CH 基準振動の数 3                                 |               |       |
| 飽和炭素 $\nu$ (C-H)                                 | 2890          |       |
| 飽和炭素 $\delta$ (C-H)                              | 1100~1350     | 2本    |
| 二重結合の炭素 (=CH <sub>2</sub> , =CH)                 |               |       |
| 不飽和炭素 二重結合                                       |               |       |
| $\nu$ (CH <sub>2</sub> )                         | 3095~3070     |       |
| $\nu$ (CH)                                       | 3040~3010     |       |
| $\delta$ (CH <sub>2</sub> ) 面内                   | 1420~1410     |       |
| $\delta$ (CH) 面内                                 | 1410~1290     |       |
| $\delta$ (CH <sub>2</sub> ) 面外                   | 915~885       |       |
| $\delta$ (CH) 面外                                 | 995~670       |       |
| $\delta$ (CH <sub>2</sub> ) 面外の倍音                | 1860~1750     |       |
| 芳香環 $\nu$ (CH)                                   | 3030, 3060    |       |
| $\delta$ (CH) 面内                                 | 1250~950      |       |
| $\delta$ (CH) 面外                                 | 900~700       |       |
| $\delta$ (CH) 面外の倍音                              | 2000~1660     |       |
| 炭素-炭素結合 骨格振動                                     |               |       |
| 一重結合 伸縮振動 $\nu$ (C-C)                            |               |       |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH- $\nu$ (C-C)  | 1170~1140     |       |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH- $\nu$ (C-C)  | 1250~1200     |       |
| -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH- $\nu$ (C-C) | 1215, 1195    |       |
| 二重結合   |               |       |
| 芳香環 $\nu$ (C=C)                                  | 1602, 1493    |       |
| $\delta$ (C=C) 面内                                | 1175~1125     |       |
| $\delta$ (C=C) 面外                                | 720~760       |       |
| オレフィン $\nu$ (C=C)                                | 1675~1645     |       |
| $\delta$ (C=C)                                   | 810~840       |       |
| カルボン酸エステル  |               |       |
| 飽和脂肪族 $\nu$ (C=O)                                | 1750~1735     |       |
| $\nu$ (C-O)                                      | 1250~1230     |       |
| 芳香族エステル $\nu$ (C=O)                              | 1720          |       |
| $\delta$ (C-O)                                   | 1300~1250     |       |
| クロライド 伸縮振動 $\nu$ (C-Cl)                          |               |       |
| ポリ塩化ビニル  | 620, 630      |       |
| ポリ塩化ビニリデン  | 657, 603, 531 |       |

重結合, カルボニル基, ハライドによる吸収についても合せ示している. 図2(c)は二重結合の面外変角振動を示す.

簡単な分子の場合は, 以上のように, 吸収スペクトルの理論的解析が可能であるが, 高分子化合物のような複雑な分子では基準振動の数が多くなる上, 倍振動(倍音), 結合振動に基づく吸収も現れ, さらに, 結晶構造など立体構造による吸収スペクトルも加わるので, これらすべての理論的解析は困難である. しかし, そのような場合でもその化合物に特徴的なスペクトルを同定することにより, 定性分析が可能となる.

### フィルム成形について

フィルムを作るには, 高分子物質を加熱溶融または溶媒に溶かして溶液とし, 薄く伸ばした状態で, 冷却あるいは溶媒を蒸発させ, 固化させれば成形されるのであるが, 工業的には, インフレーション成形, Tダイ成形, 溶液法などと呼ばれる方法でフィルム成形が行なわれている. フィルムの用途, 高分子物質が溶媒に可溶か否かなどにより成形法が選ばれるが, いずれの場合も, フィルムに強度を付加するために, 成形の過程で延伸処理がなされる. 延伸法には一軸延伸と二軸延伸とがあるが, これらの延伸操作により, フィルム中の高分子鎖は延伸軸方向へ配向が起り, 結晶化度が高くなり, その結果フィルムの引張り強度が増す. 一軸延伸では結晶部分と非晶部分とが混ざり合った構造となる. 充分強く延伸されたフィルムでは, 結晶部分と非晶部分の屈折率の相違のため, フィル

ムは半透明となる。これらは、繊維や荷造りテープなどに使われる。一方、二軸延伸では高透明度で高強度となり、包装用フィルム、袋などに使われる。延伸を全く行わない場合は、フィルムは軟らかい感触で、引張ると簡単に伸びる柔軟性が特徴となる。

フィルムの原料に用いられる高分子化合物はただ一種の高分子の場合があるが、互いの弱点を補う目的で高分子共重合体、高分子物質の混合物、可塑剤の添加などの方法が行われるほか、何種類かのフィルムを重ね合わせたラミネート構造のフィルムも多く製造されている。

### 試料および測定

試料はビニール袋、包装用などとして製品化され、使用されているフィルム状の高分子物質多数である。さまざまなフィルムの IR 測定をした結果、ポリプロピレンフィルムが非常に多用されていることが分かった。この他、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステルと特定されたが、これらはいずれも汎用高分子である。IR スペクトルの試料としてフィルムが厚すぎる場合は、適当な溶媒に溶かし製膜したキャストフィルムを用いた。ポリ塩化ビニルは比較のため、ゼオン社製の試料についても測定を行った。

赤外線吸収スペクトルは島津社製の赤外分光光度計 IR-430 を用い、試料の透過度を  $5000\text{--}330\text{ cm}^{-1}$  の波数範囲で測定した。測定方式は複光束、光学的ゼロ位法であり、検出器は KRS-5 窓板の高感度真空形熱電対である。単位時間当りのチャート送り量は特に記載しないかぎり  $64.0\text{ mm/min}$  である。

### ポリエチレン

ポリエチレン (PE) はエチレン ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) の重合体であり、石油化学の発展とともに生産は伸びて、今日、世界の生産量は 3000 万 t にも達する代表的な汎用プラスチックである。PE は気体であるエチレンの付加重合反応で製造されるが、その重合条件、すなわち、圧力、触媒などによって、生成物の物性が変わり、剛性のあるものから柔軟なものまで得られ、それが広範な用途を可能にしている。中でも、フィルムは生産量の約 50% にも達し、PE の用途の中で最も多い。

ポリエチレンの化学構造は  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  の繰返しであるが、高圧下の重合の際には副反応で、長鎖あるいは短鎖の分岐を生ずることがしばしばある。分岐が多い PE は結晶化度が低く、柔軟性があり、透明度が良い。一方、低圧下で重合した PE の場合は分岐が少なく結晶性が高いので、柔軟性はなく硬質で、透明度も低い。PE の剛性（または、柔軟性）や透明性のような外見的特徴は結晶化度によって大きく変動するので、結晶化度の指針である密度を用いて PE を分類することが多い。

高密度 PE (HDPE)、高圧法低密度 PE (LDPE)、直鎖状低密度 PE (LLDPE) の 3 種の PE が主に工業的に製造されている。いずれの PE も結晶性で、熱可塑性高分子である。合成法の詳細は省略するが、分子構造の特徴はそれぞれ次のとおりである。HDPE は分岐が少なく高結晶度であり、重合末端は二重結合（ビニル末端）が多い。LDPE は高圧下のラジカル重合により合成されるため、連鎖移動反応による長鎖あるいは短鎖の分岐が多く、結

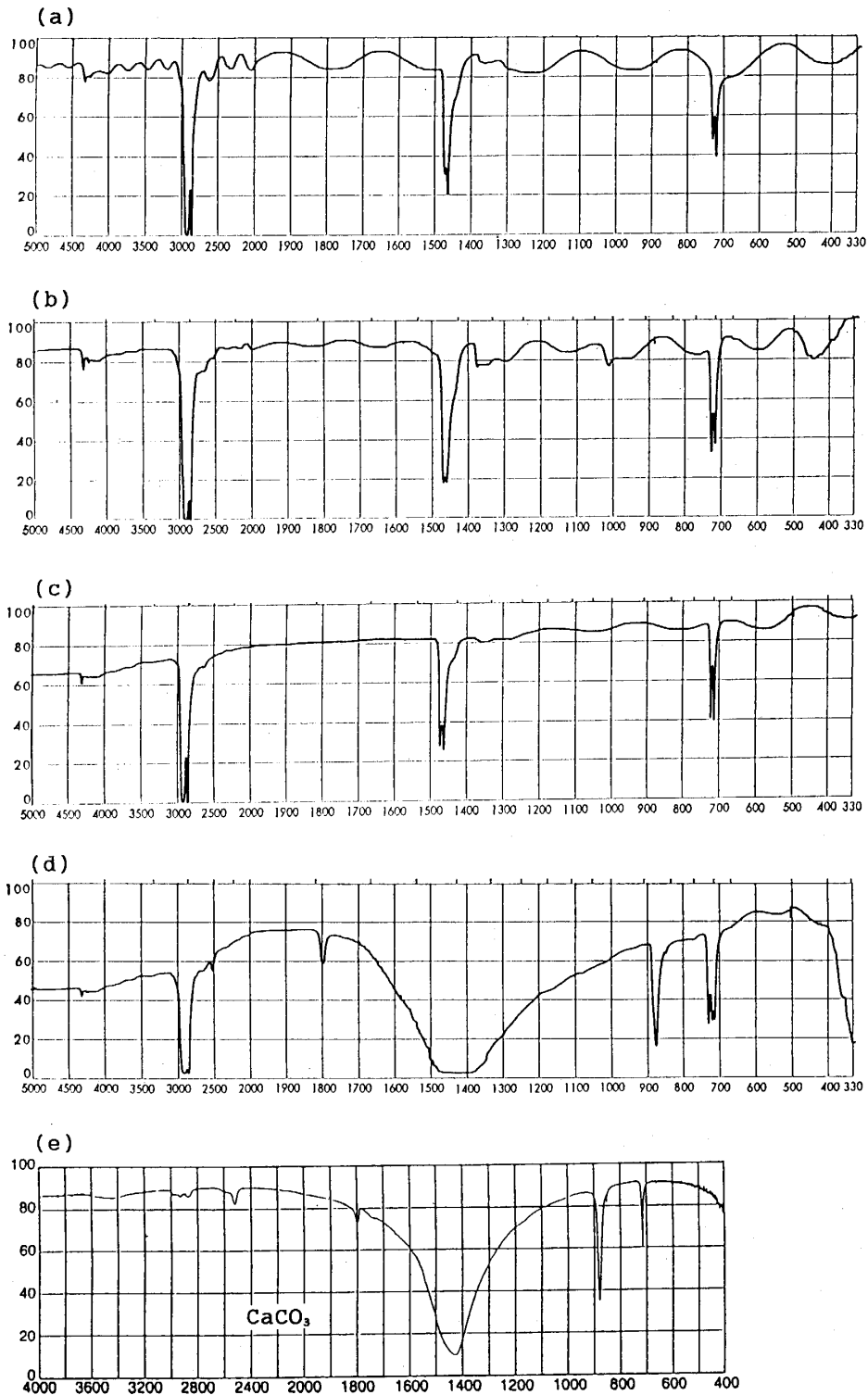


図3 ポリエチレンの赤外吸収スペクトル  
 (a) polyethylene (無添加), (b) low density polyethylene (LDPE), (c) high density polyethylene (HDPE), (d) polyethylene (CaCO<sub>3</sub> 入り) (e) 炭酸カルシウム<sup>8</sup>

晶化度はHDPEにくらべて低い。また、末端の二重結合はビニリデン型が多い。LLDPEはフィルムの性能を飛躍的に向上させるものとして近年注目されているもので、オレフィン（プロピレン、ブテン-1など）を混ぜ、メタロセン触媒によりイオン重合して製造される開発途上のPEである。LLDPEは加えたオレフィン飽和結合鎖の部分が短鎖分岐として多数導入されることになり、結晶化度はLDPEと同程度と低く、成形性が向上し、強度、透明性にも秀れている。

PEがメチレン基の繰返しのみから成るとすると、IRの吸収スペクトルに対応する基準振動はメチレン基の振動が6個とC-C鎖による結合振動とである。

図3はPEフィルムのIRスペクトルであり、a)無添加ポリエチレン、b)低密度ポリエチレン(LDPE)、c)高密度ポリエチレン(HDPE)、d)炭酸カルシウム入り低密度ポリエチレンである。IRの吸収ピークは数少なく、強いピークとしては、 $2950, 2870\text{ cm}^{-1}$ 付近のメチレンのC-H伸縮振動、 $1460\text{ cm}^{-1}$ 付近のCHはさみ振動、 $730, 720\text{ cm}^{-1}$ のCH横ゆれ振動だけである。このうち、 $720\text{ cm}^{-1}$ は結晶、非晶のいずれにも現れる吸収であるが、 $730\text{ cm}^{-1}$ は結晶性のPEに特有のバンドである。a)~d)のフィルムはいずれも、吸収強度に差はあるものの、この二つの吸収が認められる。

これら以外の弱いピークが何本か認められるが、これらの中の多くは前述の異種結合に由来するものである。異種結合としては、分岐により生ずるメチン基、メチル基、二重結合などが考えられる。メチル基の伸縮振動はメチレンのそれと重なり、見分けがたいが、 $1400\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ の領域に、(b)のLDPEフィルムには(a)、(c)のフィルムには認められない吸収が小さく現れている。メチル基の対称変角振動による吸収は $1378\text{ cm}^{-1}$ である。図4はこの波数付近の透過度スケールを5倍に拡大したチャートであるが、(1)LDPEには $1378\text{ cm}^{-1}$ の吸収が大きく現われている。他はメチレン基の縦ゆれ振動による吸収である。これより、低密度PEには、重合の際の副反応により生じる側鎖が存在し、高密度PE(図4(2))ではIRで検出されるほど存在しないことがわかる。(d)の炭酸カルシウム入りPEでは $\text{CaCO}_3$ の吸収(図3(e))が重なって現れる。ことに、 $1380\text{ cm}^{-1}$ 付近は $\text{CaCO}_3$ の強く幅広い吸収と重なり、 $\text{CH}_3$ 基の検出は出来ない。

PEの結晶性をメチレン基の横ゆれ振動からみると、結晶性PEに特徴的なバンドとされる $730\text{ cm}^{-1}$ の吸収は(a)~(d)いずれのフィルムにも認められる。(b)は分岐を持つ低密度PEフィルムであり、分岐のため結晶度は低い筈である。IRで検出される結晶性は、

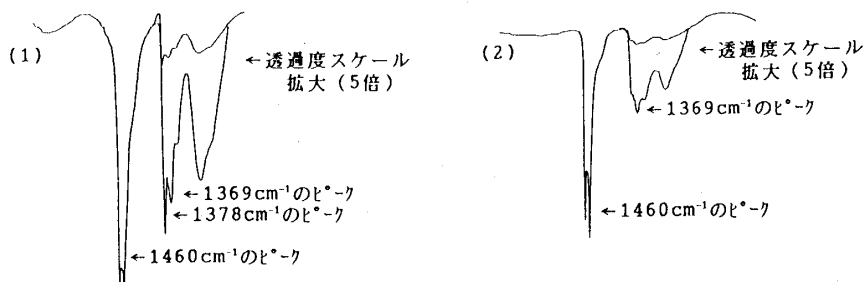


図4 ポリエチレンの赤外吸収スペクトル (1) LDPE, (2) HDPE  
(透過度スケール拡大のチャート送り量は  $16.0\text{ mm/min}$ )

フィルム製造時の延伸操作による分子配向の結果であろう。延伸により分子を延伸軸方向に配向させることで膜の強度、透明度が向上するため、必要に応じて、製造過程でこの操作がなされる。図5(a)のフィルムは薄く、かなり柔軟性に富む。1380 cm<sup>-1</sup>に吸収があり、低密度PEであることは明らかであるが、IRスペクトルはフィルムが結晶性であることを示している。(b)のフィルムはIRよりエチレンと酢酸ビニルの共重合体E/VAcと推定される。VAcの-C=O基による1740 cm<sup>-1</sup>の吸収とC-O基による1240 cm<sup>-1</sup>の吸収の二つが現れているからである。共重合体にすることにより、弾力性、透明性、強靱性、

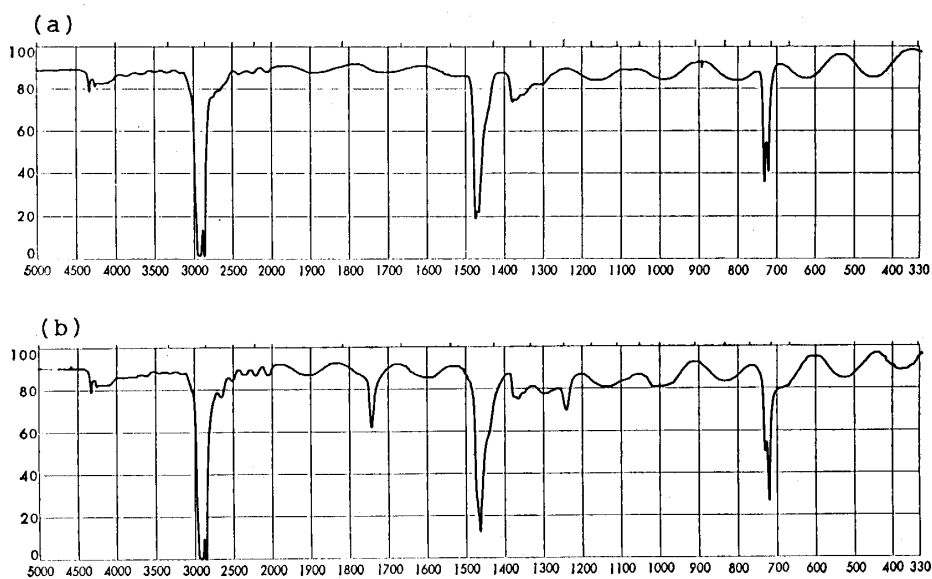


図5 ポリエチレンフィルムの赤外吸収スペクトル  
(a) 包装用フィルム (PE-a), (b) 包装用フィルム (PE-b)

表2 ポリエチレンの赤外吸収、波数とその帰属

| 吸収位置                    | 波数 cm <sup>-1</sup> | 帰属                            |
|-------------------------|---------------------|-------------------------------|
| 2925                    | CH <sub>2</sub>     | 非対称伸縮運動 ν <sub>as</sub> (C-H) |
| 2853                    | CH <sub>2</sub>     | 対称伸縮運動 ν <sub>s</sub> (C-H)   |
| 1470, 1460              | CH <sub>2</sub>     | はさみ振動 δ(C-H)                  |
| 1369, 1353, 1303        | CH <sub>2</sub>     | 縦ゆれ振動 δ(C-H)                  |
| 730                     | CH <sub>2</sub>     | 横ゆれ振動 δ(C-H) (結晶)             |
| 720                     | CH <sub>2</sub>     | 横ゆれ振動 (結晶, 非晶)                |
| -----                   |                     |                               |
| 異種結合                    |                     |                               |
| 2930                    | CH <sub>3</sub>     | 非対称伸縮振動 ν <sub>as</sub> (C-H) |
| 2850                    | CH <sub>3</sub>     | 対称伸縮振動 ν <sub>a</sub> (C-H)   |
| 1378                    | CH <sub>3</sub>     | 対称変角振動 δ <sub>a</sub> (C-H)   |
| 1080, 1065              | C-C 骨格 (分岐)         | ν(C-C)                        |
| -----                   |                     |                               |
| 共重合体 エチレン/酢酸ビニル (E/VAc) |                     |                               |
| 1740                    | VAc                 | ν(C=O)                        |
| 1240                    | VAc                 | δ(C-O)                        |

ヒートシール性などが増すため、共重合体のPEはかなり利用されている。  
表2にポリエチレンのIRの吸収帯をまとめて示す。

### ポリプロピレン

ポリプロピレン(PP)は構造式が  $\text{-(CHCH}_2\text{)}_n$  であり、メチル基の立体的配置の違いに

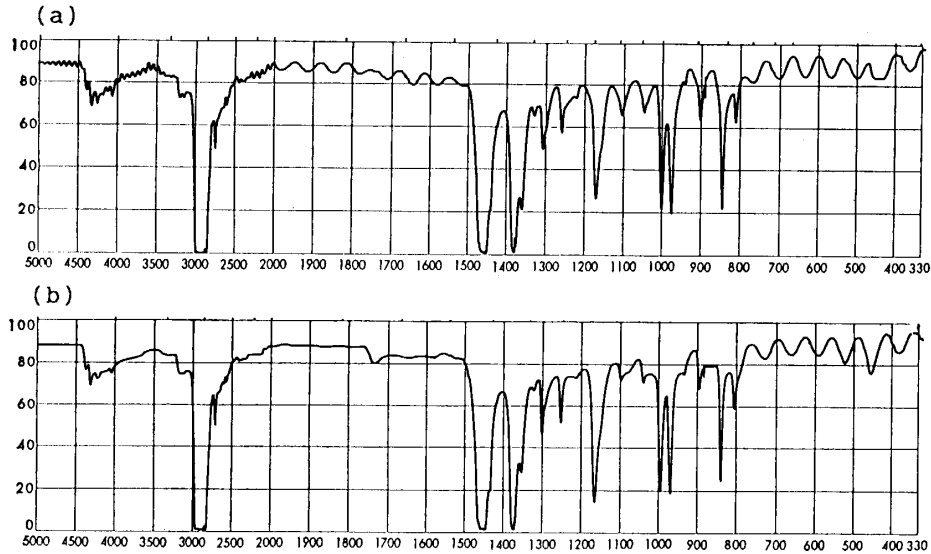


図6 ポリプロピレンの赤外吸収スペクトル  
(a) 包装用フィルム (PP-a), (b) 包装用フィルム (PP-b)

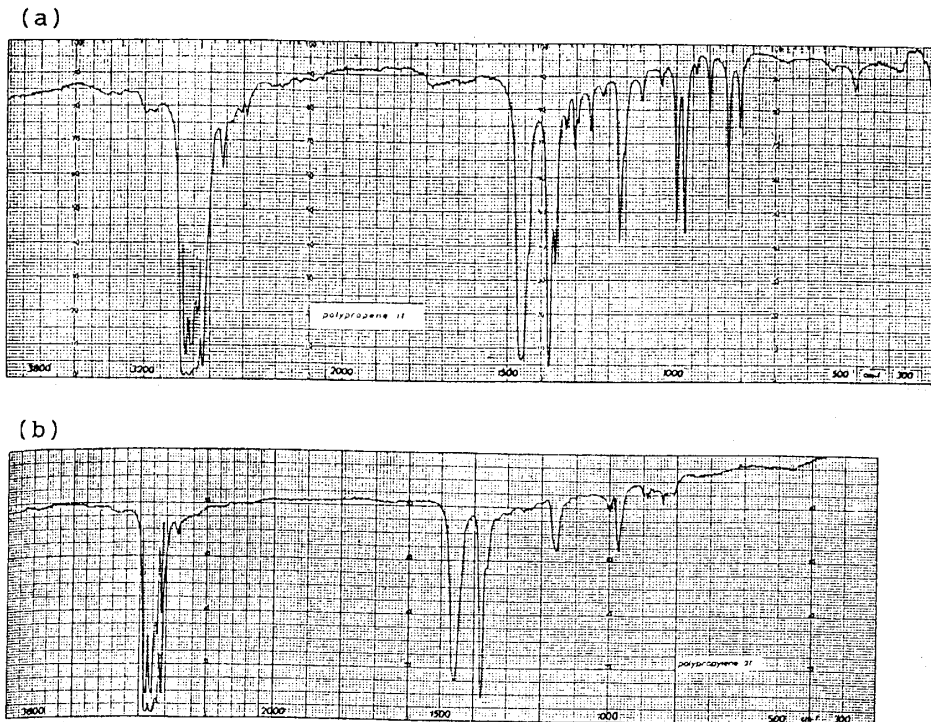


図7 赤外吸収スペクトル  
(a) isotactic polypropylene,<sup>9)</sup> (b) atactic polypropylene<sup>9)</sup>



より, isotactic, syndiotactic および atactic の3種の立体異性体 (iso-PP, syn-PP, a-PP) があるが, 工業的生産は主として isotactic の結晶性ポリプロピレンである. 国内の生産量は年間 200 万トン, 日用雑貨, 包装用フィルムから自動車部品など広範な用途を持つ汎用プラスチックである. PP の欠点は低温で耐衝撃性に劣ることで, その改良のため, エチレンやブチレンとの共重合体が生産され, 主にフィルムに使われている.

ポリエチレンフィルムは, いわゆるビニール袋の感触である引張るとやや伸びる柔軟性と半透明性が特徴であるが, ポリプロピレンフィルムは透明度が高く, 光沢, 剛性が外見的特徴であり, 引張っても伸びない. また, 折ったり, 畳んだ際には特有の音がする. 包装用のフィルムや袋, 例えば, 花束などのラッピング, 透明ポケット, クリアファ

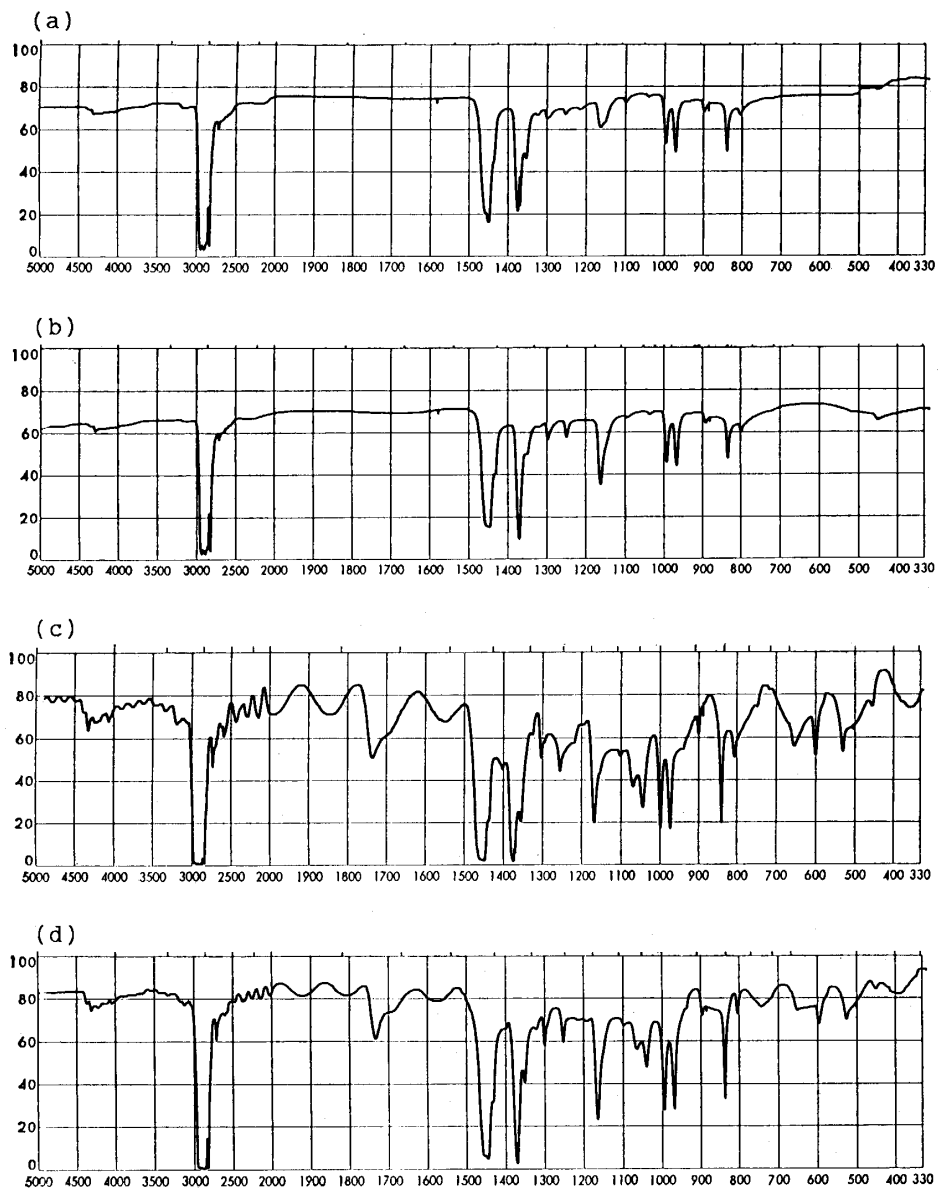


図8 ポリプロピレンの赤外吸収スペクトル  
 (a) 荷造りテープ, (b) 荷造りテープ, (c) 包装用フィルム (PP-c), (d) 包装用フィルム (PP-d)

イルなど、光沢があり、硬質な感触のフィルムのほとんどがポリプロピレンであることが IR 測定からも確認された。一般に、物質の光沢(つや)、透明度はその表面が平滑で反射が一樣であること、内部が均一で光(可視光)の吸収がないことによっている。

図 6(a)~(b) は、PP フィルムの IR スペクトルの一例である。

ポリプロピレンは主鎖に CH<sub>2</sub> 基(メチレン)と CH 基(メチン)、側鎖に CH<sub>3</sub> 基(メチル基)を持つため、それらの吸収が合わさり複雑なスペクトルである。高波数側から、3000 cm<sup>-1</sup> 付近の強い吸収はこれらアルカンの C-H 伸縮振動である。プロピレンの特徴的吸収としては、1460 cm<sup>-1</sup>, 1380 cm<sup>-1</sup>, 強い吸収があり、これは CH<sub>3</sub> 基による変角振動(前者には CH<sub>2</sub> の変角振動も含む)である。また、アルカン C-H の横ゆれ、ねじれ振動などの混成振動による 1168, 1153, 998, 974, 842, 810 cm<sup>-1</sup> の 6 本も PP の特徴的吸収である。1168, 998, 899 および 842 cm<sup>-1</sup> の吸収は結晶性の isotactic-polypropylene に特有のバンドである。図 6 のフィルムはいずれも結晶性 PP に特有の吸収バンドが見られる。参考のため、iso- および atactic-PP の IR スペクトルを図 7 に示した。

荷造りテープの PP フィルムはテープとしての強度を増すために、かなり強く一軸延伸され、白濁部分と透明部分とが延伸軸方向にそって交互に混ざった状態である。図 8(a) は白濁分が多いテープ、(b) は透明部分が多いテープの IR スペクトルである。結晶による吸収である 1168 cm<sup>-1</sup> に大きな強度の差が、また、998 cm にも強度の差が認められ、(b) の方が結晶度が低いことが知れる。図 8(c), (d) はともに包装に用いられている PP フィルムについてである。これらの IR スペクトルには、1740, および 1240 cm<sup>-1</sup> の付近に小さい吸収があり、これは酢酸ビニル(VAc)の存在を示すものである。PP と VAc との共重合体は製造されていないことから、これらのフィルムは、PP と E/VAc のラミネートと推定される。PP は印刷性に優れるが、食品などに印刷インキが直接ふれることがないよう、E/VAc フィルムとのラミネーション成形がしばしば行われる。

表 3 にポリプロピレンの IR の吸収帯をまとめて示した。

表 3 ポリプロピレンの赤外吸収, 波数とその帰属

| 吸収位置                                 | 波数 cm <sup>-1</sup>                          | 帰 属                   |
|--------------------------------------|--|-----------------------|
| 2960~2930                            | CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub>            | ν <sub>as</sub> (C-H) |
| 2890~2850                            | CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> , CH       | ν <sub>s</sub> (C-H)  |
| 1460                                 | CH <sub>3</sub> 非対称変角振動                      | δ <sub>as</sub> (C-H) |
| 1380                                 | CH <sub>3</sub> 対称変角振動                       | δ <sub>s</sub> (C-H)  |
| 混成振動                                 |  |                       |
| 1168, 1153,                          | CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> 横ゆれ振動      |                       |
| 998, 974,                            | CH <sub>3</sub> ねじれ振動                        |                       |
| 842, 810                             | CH-CH <sub>2</sub> , CH-CH <sub>3</sub> 伸縮振動 |                       |
| isotactic polypropylene の結晶構造による特性吸収 |  |                       |
| 1168, 998, 899, 842                  |  |                       |
| 共重合体/ラミネート PP/(E/VAc)                |  |                       |
| 1740                                 | VAc  | ν(C=O)                |
| 1240                                 | VAc  | ν(C-O)                |

ポリスチレン

ポリスチレン (PSt) はスチレン (CH<sub>2</sub>=CH) の重合体であり, 現在生産されているのは,



過酸化物を開始剤とするラジカル重合による非晶性のアタクチック PSt である。熱可塑性高分子で, 食品容器, 各種ケース, フィルムなどに使われる。耐衝撃性にやや劣るため, ブタジエン, メタクリル酸メチルなどとの共重合体として改質された PSt 製品が多く生産されている。

表4 ポリスチレンの赤外吸収, 波数とその帰属

| 吸収位置, 波数 cm <sup>-1</sup>              | 帰 属   |
|--|---|
| 3061, 3027.1                           | 芳香環 C-H 伸縮振動 $\nu(\text{C-H})_{\text{arom}}$  |
| 2930~2850                              | 主鎖 CH <sub>2</sub> , CH $\nu(\text{C-H})$   |
| 1601.4, 1583.1                         | 芳香環, 骨格の  |
| 1494, 1450                             | C=C 伸縮振動 $\nu(\text{C=C})_{\text{arom}}$  |
| —置換ベンゼン環                               |   |
| 1181.4, 1154.3, }<br>1069.1, 1028.0 }  | C-H 面内変角振動 $\delta(\text{C-H})_{\text{arom}}$   |
| 760, 698.9                             | C-H 面外変角振動 $\delta(\text{C-H})_{\text{arom}}$   |
| 1944.0, 1871.0 }<br>1801.6, 1745 }     | C-H 面外変角振動の倍音   |
| tacticity による特性吸収                      |   |
| 1370, 1328, 1306 }<br>1070, 943, 541 } | atactic PSt に特有な吸収  |
| 1364, 1314, 1297 }<br>1075, 1056 }     | isotactic PSt に特有な吸収  |
| 異種結合とその特性吸収                            |   |
| 965                                    | トランス C=C $\begin{matrix} \text{H} \\   \\ -\text{C}=\text{C}- \\   \\ \text{H} \end{matrix}$ $\delta(\text{C-H})$ |
| 990                                    | ビニル末端 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\delta(\text{C-H})$ (CH)  |
| 910                                    | ビニル末端 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\delta(\text{C-H})$ (CH <sub>2</sub> )  |
| 共重合体 スチレン/ブタジエン (SB 樹脂)                |   |
| 724                                    | BD シス C=C 結合 $\delta(\text{C-H})$ (面外)  |
| 967                                    | BD トランス C=C 結合 $\delta(\text{C-H})$ (面外)  |
| 910                                    | BD ビニル構造 $\delta(\text{C-H})$ (面外)  |
| 共重合体 メタクリル酸メチル/ブタジエン/スチレン (MBS)        |   |
| 1730 (960, 910)                        | MMA $\nu(\text{C=O})$   |
| 1300, 1140                             | MMA $\delta(\text{C-O})$  |
| 1028 (960, 910)                        |   |
| 760, 699                               | St 一置換芳香環 $\delta(\text{C-H})_{\text{arom}}$  |
| 960, 910                               | BD トランス C=C 結合 $\delta(\text{C-H})$   |

表4に、PStの吸収スペクトルの帰属をまとめたが、PStには強度が大きい吸収スペクトルが数多く存在するので、PStフィルムはしばしばIRの標準試料として用いられ、そのスペクトルより、測定装置の波数、分解能などの較正がなされる。図9(a)は標準PStフィルムのIRスペクトルである。分解能は $3000\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収が7本検出されることが要求されるが、この測定においても、縮小図のため見にくい、原図では明瞭に7本のピークが確認され、このIR測定装置が所定の分解能を満たしていることがわかる。

$3000\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークのうち、 $3061, 3029\text{ cm}^{-1}$ の強い吸収は芳香環C-Hのそれぞれ非対称および対称伸縮振動である。 $3000\text{ cm}^{-1}$ 付近にはさらに、主鎖メチレン、メチンのC-H伸縮振動が強く現れる。吸収強度が大きいシャープなピーク、 $1600, 1580, 1500, 1450\text{ cm}^{-1}$ の4本は芳香環骨格の伸縮振動(C=C)によるもので、この中、 $1450\text{ cm}^{-1}$ はメチレンの変角振動と重なっている。芳香環による吸収は、この他に、ベンゼン環のC-H面外変角振動があり、 $760, 700\text{ cm}^{-1}$ の幅広く強い吸収が一置換ベンゼン環に特徴的なその吸収である。強い吸収ではないが、芳香環の置換基およびその数によって一定のパターンを示す特有の吸収があり、PStであることの確認あるいは置換状態の判定に使われるものがある。図9(a)に見られるように、 $1944, 1871, 1801, 1745\text{ cm}^{-1}$ の4本のピークがそれぞれであり、波数と共に少しずつ弱くなるのが芳香環の一置換体に特徴的なパターンである。この吸収は一置換ベンゼン環のC-H面外変角振動による吸収の倍音である。 $1181, 1154, 1069, 1028\text{ cm}^{-1}$ は同じく芳香環の一置換体のC-H面内変角振動による吸収である。

アクリックPStに特徴的なピークとして、 $1370, 1328, 1306, 1070, 943\text{ cm}^{-1}$ の吸収がある。また、重合反応の際の副反応で生じる異種結合に起因する吸収として、トランス型二重結合が $965\text{ cm}^{-1}$ に小さく、ビニル末端が $910\text{ cm}^{-1}$ に強く現れている。

図9(b)の試料は包装フィルムのIRである。フィルムの感触はPE、PPと異なり弾力性にとぼしい。(a)の標準フィルムと異なり、 $965\text{ cm}^{-1}$ のトランス形C=Cの吸収が大きく、この包装フィルムは少量のブタジエンを含むPStであると推定される。

(c)は食品容器をベンゼン溶液として成膜したキャストフィルムのIRスペクトルである。このプラスチック容器は、ベンゼンに容易に溶けること、透明であるが、柔軟性がやや乏しいことなど外見上の特徴からPStであると思われたが、IRスペクトルも(a)と同じであり、吸収に関して異なる点は膜の厚さによるもののみである。

(d)も試料は同じくプラスチック(食品容器)のベンゼン溶液からのキャストフィルムであるが、このプラスチック容器は耐熱性がかなり低いものであった。IRスペクトルは芳香環に特徴的の吸収がやや弱く、代わって、 $1730, 1200\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 付近にメタクリル酸メチル(M)による吸収が大きく、また、 $965$ にブタジエン(B)の存在を示す吸収が見られる。よって、このフィルムはメタクリル酸メチル/ブタジエン/スチレン共重合体(MBS)であろうと推定される。いずれにしても、この種の共重合体はスチレンの耐衝撃性を補い、弾性を高める目的で製造され、多く利用されている。

## ポリ塩化ビニル

ポリ塩化ビニル(PVC)の構造式は $-(\text{CH}_2\text{CHCl})_n-$ である。現在製造されているポリ塩化ビニルはアクリックPVCであるが、いくらか混在するシンジオタクチック連鎖のため、

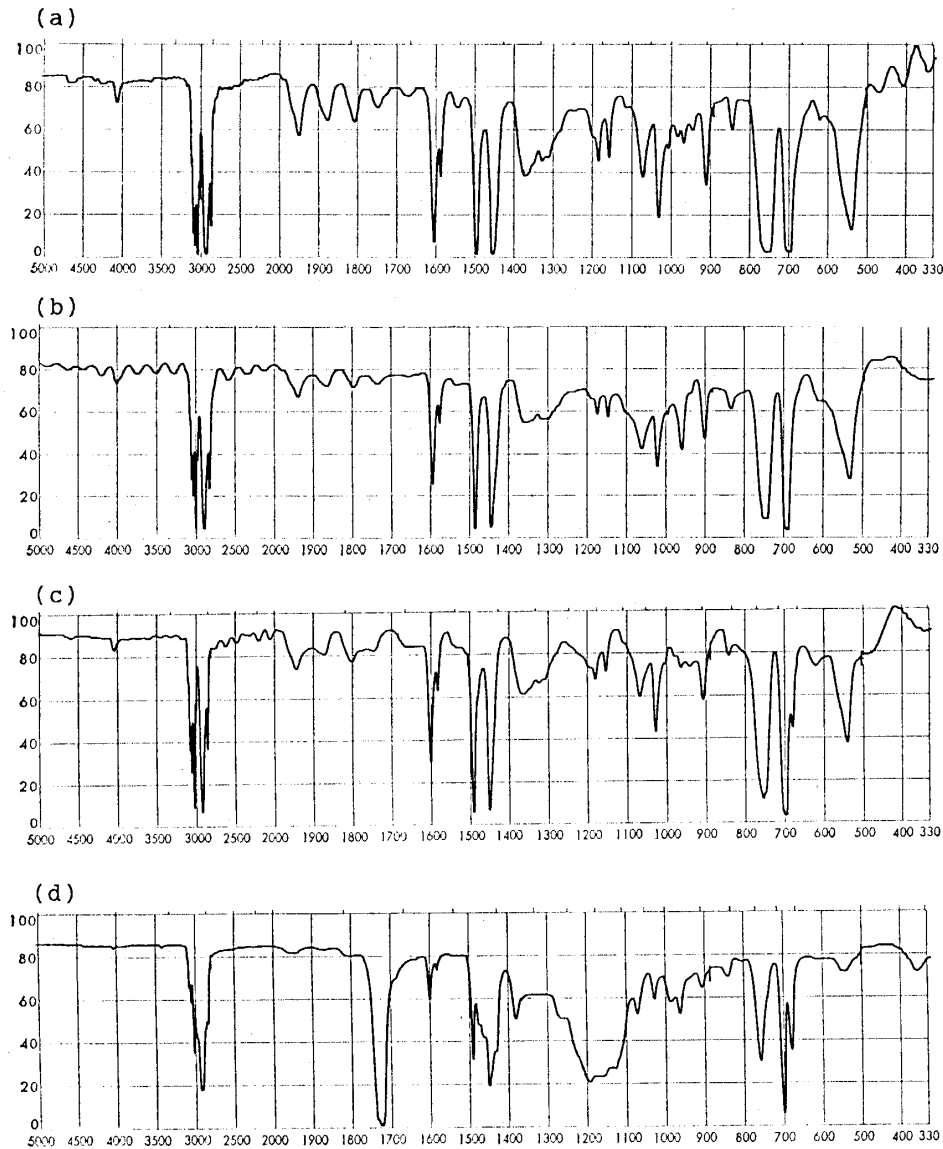


図9 ポリスチレンの赤外吸収スペクトル  
 (a) polystyrene (標準 PSt フィルム), (b) 包装用フィルム (PSt-a), (c) ポリスチレンの食品容器 [キャストフィルム (Bz)] (PSt-b), (d) ポリスチレン食品容器 [キャストフィルム (Bz)] (PSt-c)

10% 程度の結晶性を有する。透明なプラスチックで、ガラス転移温度が 80°C と室温より高いため、通常の使用温度では硬質である。この硬質ポリ塩化ビニルは生産量のほぼ半分がパイプすなわち塩ビ管として使用されている。硬質の PVC を軟質化あるいはゴム状にするために、1) 可塑剤の添加、2) 他種モノマーとの共重合体、の方法がよく用いられる。可塑剤とは、互いにかみあっている高分子鎖の分子運動を容易にするために添加される低分子物質のことである。PVC の可塑剤にはフタル酸エステルがよく用いられ、PVC 100 部に対し 30~100 部程度配合される。可塑剤の量が多いほど軟質の PVC となる。軟質ポリ塩化ビニルの用途は生産量の約半分がフィルムやシートであり、また、塗料としても使

われている。

他種モノマーとの共重合体の例をその特性とともに以下に記す。

塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体 工業化されているものは酢酸ビニル含量が 5~20% のもので、PVC ホモポリマーに比べ成形温度が低い、溶解性、接着性が大きいなどの特徴を持つ。酢酸ビニルが低含量のものはフローリングのシートなど、高含量のものは溶解性を利用して塗料などに用いられる。

塩化ビニル/エチレン共重合体 エチレン含量が数%のものまでの共重合体が工業化さ

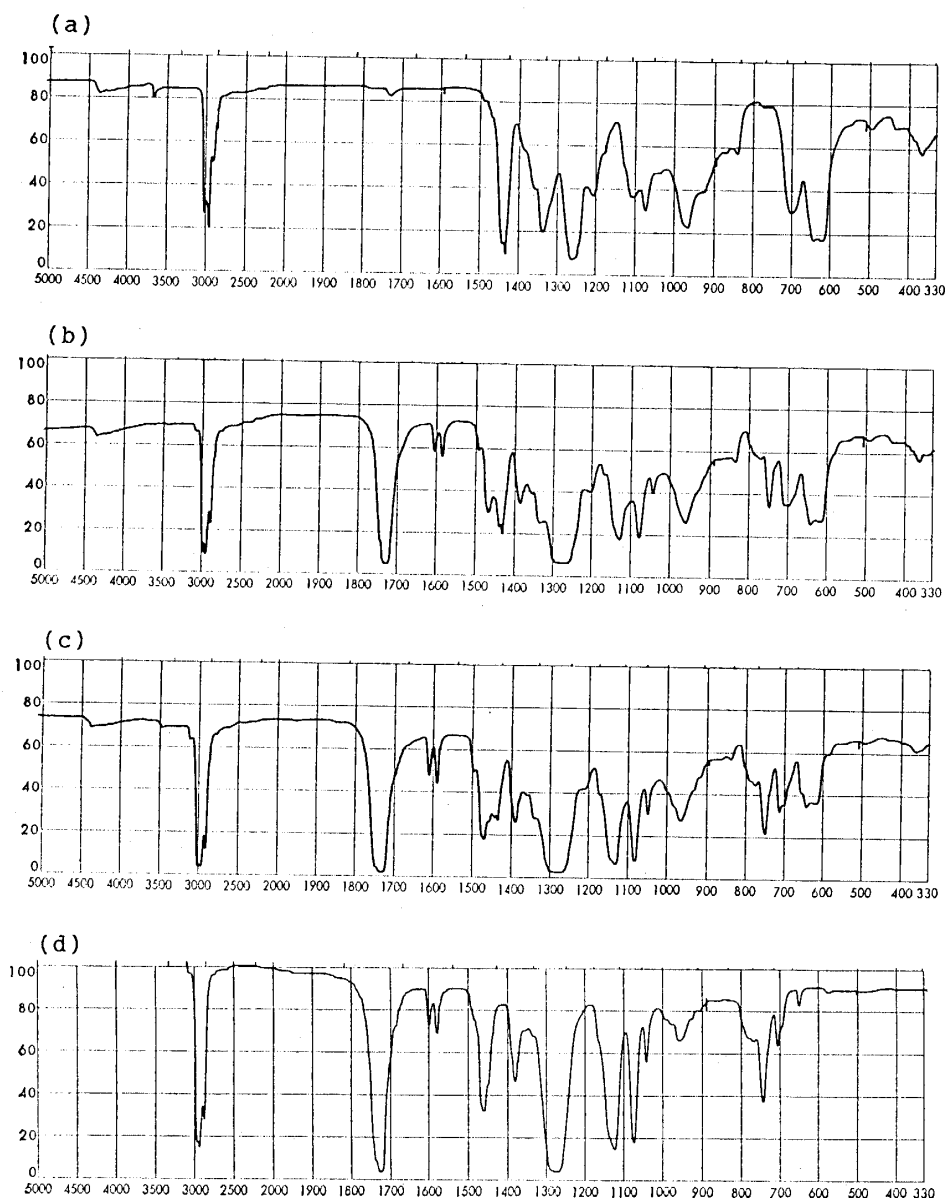


図10 ポリ塩化ビニルの赤外吸収スペクトル

(a) polyvinyl chloride [キャストフィルム (THF)], (b) polyvinyl chloride (PVC/DOP=100/40) [キャストフィルム (THF)], (c) polyvinyl chloride (PVC/DOP=100/100) [キャストフィルム (THF)], (d) dioctyl phthalate (DOP)

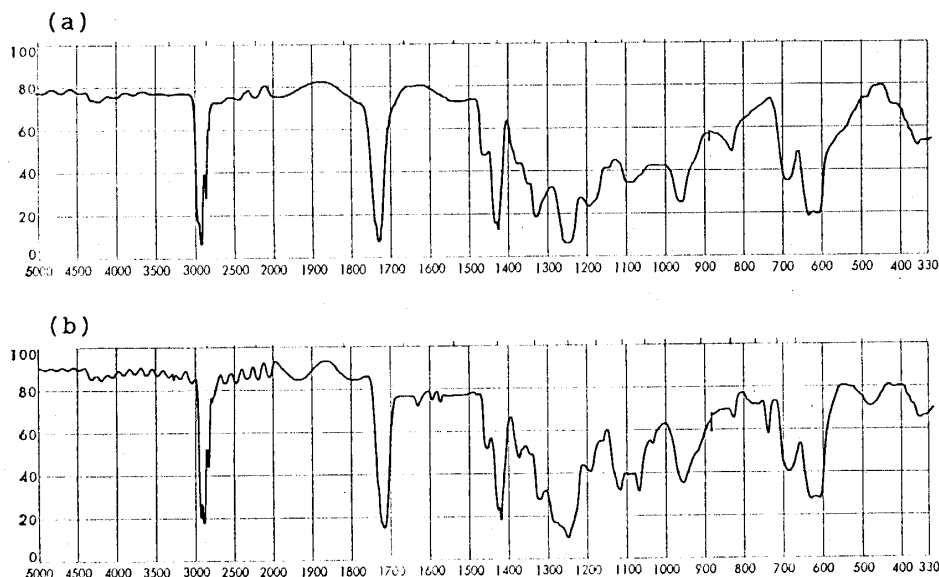


図 11 ポリ塩化ビニルの赤外吸収スペクトル  
 (a) 包装用フィルム (PVC-a), (b) 包装用フィルム (PVC-b)

れている。熱安定性が高く、内部可塑化効果により成型性が向上する。

さて、ポリ塩化ビニルを赤外吸収スペクトルから特定するには、C-Cl 伸縮振動による特性吸収が利用される。図 10 (a) は PVC の IR スペクトルである。試料は粉末状のゼオン社製 PVC (以下 PVC-Z) であり、測定にはそのテトラヒドロフラン (THF) 溶液からのキャストフィルムを用いている。3000  $\text{cm}^{-1}$  付近には主鎖の  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  の伸縮振動、1430  $\text{cm}^{-1}$  付近にそれらの変角振動が見られる。C-Cl の伸縮振動は 693, 630, 620  $\text{cm}^{-1}$  にブロードであるが強い吸収として現れる。PVC であることの確認はこの 620, 630 と 1250  $\text{cm}^{-1}$  の吸収の存在によりなされる。(a) のチャートには 1730  $\text{cm}^{-1}$  付近に極く小さい吸収が見られ、PVC-Z には少量であるが、(C=O) グループを持つ物質が含まれていると推定される。(b) および (c) は PVC-Z に可塑剤としてジオクチルフタレート (DOP) を添加した試料の THF 溶液からのキャストフィルムについてである。混合比は PVC 100 部に対して (b) のフィルムでは DOP 40 部、(c) では 100 部である。

図 10(d) は可塑剤 DOP の IR であるが、DOP は室温で液体であり、IR 測定は KRS-5 窓板を持つ液体セルを用いている。KRS-5 による吸収は測定した波数範囲には無い。図 10(b), (c) には DOP の混合量に比例した大きさの DOP の吸収が見られる。

図 11(a), (b) の試料は PVC の包装用フィルムであるが、(a), (b) 共に PVC の特性吸収を持ち、また、1740  $\text{cm}^{-1}$  付近にエステル基の C=O による大きい吸収が共通してみられる。しかし、1600  $\text{cm}^{-1}$  付近、1300-1200  $\text{cm}^{-1}$ 、1100  $\text{cm}^{-1}$  付近のスペクトルの違いから、(a) は、共重合体 VC/VAc のフィルムであり、(b) は可塑剤 DOP を含む PVC であると推定される。

### ポリ塩化ビニリデン

ポリ塩化ビニリデン (PVDC) は塩化ビニリデン ( $\text{CCl}_2=\text{CH}_2$ ) の重合体であるが、ホモポ

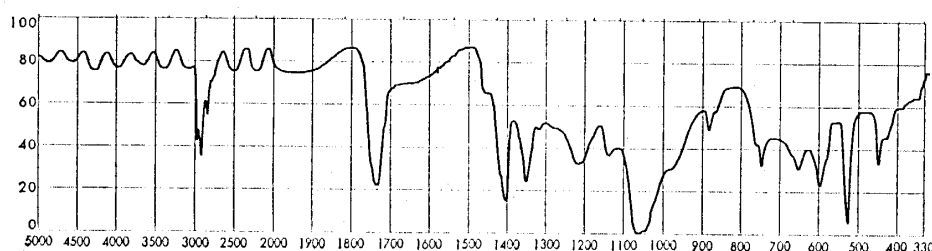


図12 ポリ塩化ビニリデンの赤外吸収スペクトル

表5 ポリ塩化ビニル, ポリ塩化ビニリデンの赤外吸収, 波数とその帰属

| 吸収位置, 波数 $\text{cm}^{-1}$ | 帰属                       |                                     |
|---------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| polyvinyl chloride        |                          |                                     |
| 3000 付近                   | $\text{CH}_2, \text{CH}$ | $\nu(\text{C-H})$                   |
| 1440 付近                   | $\text{CH}_2$            | $\delta(\text{C-H})$                |
| 1250                      | $\text{C-H}$             | $\delta(\text{C-H})$                |
| 693                       | $\text{C-Cl}$            | $\nu(\text{C-Cl})$                  |
| 630, 620                  | $\text{C-Cl}$            | $\nu(\text{C-Cl})$                  |
| 共重合体 酢酸ビニル/塩化ビニル (VAc/VC) |                          |                                     |
| 1750~1730                 | VAc                      | $\nu(\text{C=O})$                   |
| 1430                      | VAc                      | $\delta(\text{C-H}) (\text{CH}_3)$  |
| 1370                      | VAc                      | $\delta(\text{C-H}) (\text{CH}_2)$  |
| 1230, 1020                | VAc                      | $\nu(\text{C-O})$                   |
| 共重合体 エチレン/塩化ビニル (E/VC)    |                          |                                     |
| 750                       | E                        | $\delta(\text{CH-H}) (\text{CH}_2)$ |
| polyvinylidene chloride   |                          |                                     |
| 1071, 1046                | $\text{C-C}$ 骨格          | $\nu(\text{C-C})$                   |
| 657, 603                  | $\text{C-Cl}$ 鉛直         | $\nu_s(\text{C-Cl})$                |
| 531                       | $\text{C-Cl}$ 水平         | $\nu_{as}(\text{C-Cl})$             |

リマーは軟化温度が  $185\text{--}200^\circ\text{C}$  と高く、しかも分解温度に近いので加工が難しく、その上、種々の可塑剤との相溶性もよくないので、ホモポリマーとして実用することはほとんどない。一般的には、塩化ビニル、アクリル酸エステルなどとの共重合体として使用される。図12の試料は食品用のラップのPVDCである。VC/VDC共重合体は  $1071, 1046 \text{ cm}^{-1}$  に  $\text{C-C}$  骨格の伸縮振動による強い吸収が特徴であるが、VCの割合が多くなると分裂が明確でなくなる。また、 $657, 603, 531 \text{ cm}^{-1}$  に現れる  $\text{C-Cl}$  の伸縮振動も特徴的である。フィルムにはVC/VDCの共重合体の特徴のほか、エステル基の存在を示す吸収も認められる。柔軟材として添加されている有機酸誘導体によるものであろう。

表5にポリ塩化ビニル, ポリ塩化ビニリデンのIRの吸収をまとめて示した。

### ポリエステル

熱可塑性ポリエステルはジカルボン酸とジオールの縮重合によってつくられる。テレフタル酸とエチレングリコールから合成されるポリエチレンテレフタレート(PET)はその



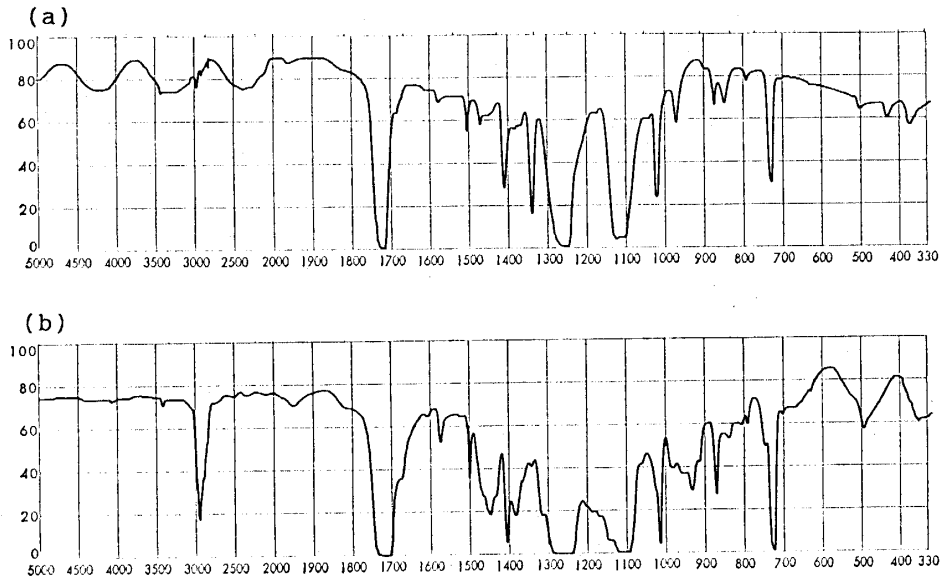
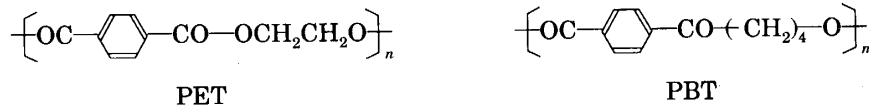


図13 ポリエステルの赤外吸収スペクトル  
(a) polyethylene terephthalate, (b) polybutylene terephthalate

代表であり、繊維、フィルム、ボトルなどとして広く利用されている。汎用エンブラ（エンジニアリングプラスチック）であるポリブチレンテレフタレート（PBT）は耐熱性、耐薬品性に秀れ、フィルムなどとして使われるほか、他のポリマーとブレンド（ポリマーアロイ）して、エンブラとしての利用をさらに広げている。



IR スペクトルは図13(a), (b) に示した。(a)のPET（テトロン 厚さ4μm）では3000 cm<sup>-1</sup>付近の吸収は弱い。芳香環についたエステル基に特徴的な吸収が1720 cm<sup>-1</sup>付近（-C=Oの伸縮振動）、1260 cm<sup>-1</sup>付近（=C-Oの伸縮振動）、1120 cm<sup>-1</sup>付近（C-O伸縮振動）にそれぞれブロードな強い吸収として現れている。その他、芳香環のC-H変角振動による鋭い吸収が1020, 730 cm<sup>-1</sup>に見られる。

これ等の吸収はいずれもテレフタル酸エステルに基づくものであり、(b)のPBTフィルムにも、これらの吸収が共通して認められる。PETとPBTの最も大きい違いは、3000 cm<sup>-1</sup>および1450 cm<sup>-1</sup>付近の吸収の大きさにある。PETではCH<sub>2</sub>による吸収は極く小さいが、CH<sub>2</sub>が四つ連続するPBTでは、2950 cm<sup>-1</sup>にメチレン基によるν(C-H)の、また、1450 cm<sup>-1</sup>に同じくメチレン基によるδ(C-H)のいずれも大きい吸収が現れる。表6にポリエステルのIRの特性吸収をまとめたが、PET, PBTなどのテレフタル酸エステルとVAc, MMAなどのエステル基との識別は、エステル基の特性吸収のわずかな波数の差が利用される。

高分子物質は燃やして見て、燃え方、臭いなどである程度見分けることができる。しかし、共重合体やラミネートとなると、困難である。そのようなときでも、人間の感覚は

表6 ポリエステルの赤外吸収, 波数とその帰属

| 吸収位置    | 波数 $\text{cm}^{-1}$                              | 帰 属                                |
|---------|--|------------------------------------|
| 3000 付近 | PET $\text{CH}_2$ , による吸収無し<br>PBT $\text{CH}_2$ | $\nu(\text{C-H})$                  |
| 1715    | PET, PBT   | $\nu(\text{C=O})$                  |
| 1266    | PET  | $\nu(\text{C-O})$                  |
| 1260    | PBT  | $\nu(\text{C-O})$                  |
| 1100    | PET, PBT   | $\nu(\text{C-O})$                  |
| 1019    | PET 芳香環, 面内                                      | $\delta(\text{C-H})_{\text{arom}}$ |
| 1020    | PBT 芳香環, 面内                                      | $\delta(\text{C-H})_{\text{arom}}$ |
| 730     | PET 芳香環, 面外                                      | $\delta(\text{C-H})_{\text{arom}}$ |
| 725     | PBT 芳香環, 面外                                      | $\delta(\text{C-H})_{\text{arom}}$ |

シャープである。馴れば、外見上の特徴、触感でかなり見分けることができる。

赤外吸収は個々の高分子の分子運動を捉える。フィルムに添加されている可塑剤、柔軟剤などを除けばさらに正確な分析が可能となるであろう。近年、開発された FT-IR はさらに、微細な分子構造の解明を可能にしている。

本研究に用いた赤外分光光度計 (GC-IR ガス測定装置) は理化学研究所より寄付されたものである。その労をお取り下さった坪山セイ、川名政次郎、岩田正彰の緒先生に感謝します。

#### References

- 1) L. J. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules Methuen (1958)
- 2) 坪村 宏 高分子実験学講座 1. 総論 第二章 赤外吸収スペクトル (1959),  
田所宏行 高分子実験学講座 2. 高分子の固体構造 第四章 赤外線吸収 (1958) 共立出版
- 3) 島内武彦 実験化学講座 (続) 10. 赤外吸収スペクトル (1965) 丸善
- 4) 日本分析化学会編 高分子化合物の赤外吸収スペクトル 化学増刊 40 (1969) 化学同人
- 5) 原田一成 新実験化学講座 4. 基礎技術 3 光 第七章 赤外・遠赤外 (1976),  
大野悖吉 新実験化学講座 13. 有機構造 第三章 赤外およびラマンスペクトル (1977) 丸善
- 6) 松原邦雄, 石谷 焔 高分子実験学 16. 高分子の固体構造 I 第三章 赤外およびラマンスペクトル (1984) 共立出版
- 7) 錦田晃一, 岩本令吉 赤外法による材料分析 (1993) 講談社サイエンティフィック
- 8) 日本化学会, 日本分析化学会編 高分子分析ハンドブック (1995) 紀伊國屋書店
- 9) D. O. Hummel, Atlas der Polymer und Kunststoffanalyse (1991) Carl Hanser Verlag

## Infrared Spectroscopy of Polymers

### 1. General-Purpose Polymers

Noriko YAMAGUCHI

#### Synopsis

Infrared (IR) spectroscopy was applied for the analysis of some conventional packaging films. The films were classified by the IR absorption bands specific of polymer constituents as polyethylene, polypropylene, polystyrene, polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride and polyester. It was also indicated that some films are consisted of copolymers such as poly(ethylene-vinyl acetate), poly(vinyl acetate-vinyl chloride) and contain additives e.g. plasticizer or softener.