

## 総 説

# 赤外線吸収スペクトルによる合成高分子化合物の系統的鑑別法

藤田桂一，嶋田 勝，水城勝美\*

赤外線吸収スペクトルによる合成高分子化合物の系統的鑑別法は R . E . Kagarise 及び L . A . Weinberger<sup>1)</sup>によって考案され，その後 M . Tryon 及び E . Horwitz<sup>2)</sup>によって一部改正されたが，それ以後 10 数年を経ている。その間多くの新しい合成高分子化合物が開発され，その鑑別も益々複雑になってきた。このため我々は従来の鑑別法を参考にして，簡単な化学分析を併用した赤外線吸収スペクトルによる合成高分子化合物の系統的鑑別法を新しく作成することを試みた。

この方法は勿論赤外吸収スペクトルによる鑑別を主体にしているが，その他に元素定性分析，酒精カリ溶液による加水分解，ミロン反応，酢酸アニリンによるセルロース誘導体の定性反応等簡単な化学試験を併用し，O.Hummel<sup>3,4)</sup>等によって測定された約 1000 種の合成高分子化合物を参考にして，今迄我々が経験してきた数多くの合成高分子化合物の分析手段をもとにこの系統的鑑別法を作成した。勿論このような簡単な方法で総ての合成高分子化合物が完全に分類，同定できるものとは思っていない。それを行なうためには更に細部にわたるスペクトルの検討と複雑な区分を行なう必要があり，これは今後の研究課題として残されている。今回は鑑別表が余り煩雑にならない程度にできるだけ多くの合成高分子化合物を対象としてこの鑑別方法を検討した。

最近の合成高分子化合物は全く新しい化学構造をもつたものも数多く開発されつつあるが，合成高分子化合物に対する変性剤の種類及び共重合系高分子化合物の共重合单量体の組合わせもまた非常に複雑になってきているので，未知試料の分析に当たっては常に変性剤の存在，共重合单量体の組合わせに注意する必要がある。

また合成高分子化合物には可塑剤，充てん剤等の添加剤が加えられているものが多い。このような試料に対しては，分別沈殿，溶解分別（抽出）を行なって，合成高分子化合物から添加剤を分離する必要がある。この分離を行なうことによって，より容易に合成高分子化合物の種類を確認することができるからである。

この鑑別表の中で用いたそれぞれの区分のための各段階における判定事項は，数多くの合成高分子化合物を分類するため，その区分に当たって考慮しなければならない点も多い。このため，各判定項目について注意すべき事項を別に記載し，できるだけ正しい判定が行なえるようにした。また，判定されたそれぞれの合成高分子化合物の Group の中の個々の高分子化合物については，その赤外線吸収スペクトルの特徴も別に少し詳しく記載した。したがって，鑑別表の中には単に判定項目の表題及びそれによって判定される合成高分子化合物の代表的なものの名前だけしか記載しなかった。またこの鑑別法ではこの中に掲げられているプラスチックのみを対象とし，それ以外のプラスチック及び 2 種以上のプラスチックの混合物は対象としていない。

最初に判定のための官能基の吸収波数及び化学試験について以下に記載する。各ローマ数字は鑑別表の中の〔 〕内の数字を示している。

なお，この系統的鑑別法の中で (+)，(-)の記号は，それぞれの吸収が存在すれば，また反応試験が陽性であれば (+) の方向に検索を進め，その吸収が存在しないとき，また反応試験が陰性であれば (-) の方向に検索を進める事を示している。

## 〔 〕 1850 ~ 1680cm<sup>-1</sup> の (C=O) の吸収

C=O 基を有する合成高分子化合物の中で 1680cm<sup>-1</sup> 以上に (C=O) の第 1 吸収又はそれに近い強い吸収をするポリエステル，ポリカーボネート等と 1680cm<sup>-1</sup> 以下に (C=O) の吸収を有するポリアミド，尿素ホルムアルデヒド樹脂，メラミンホルムアルデヒド樹脂，ポリアクリル酸塩等とを区分した， (C=O) の吸収が第 1 吸収，あるいはそれに近い強い吸収の場合にだけ (+) の方向に進み， (C=O) の吸収が他の吸収に比較して非常に弱い場合には (-) の方向に進める方が主たる合成高分子化合物を確認するためにには適当と考えられる。多量の油脂，脂肪酸，ロジン等が変性剤として使用されている場合には (C=O) の吸収が著しく強く，これ等のものは (+) の方向に区分されている。

\*大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

[ ] 芳香環の吸収 ( $3060\text{cm}^{-1}$ ,  $1600\text{cm}^{-1}$ ,  $1500\text{cm}^{-1}$  等)

分子中に芳香環を含む合成高分子化合物と脂肪族系の合成高分子化合物とを区別する。

芳香環の確認には、通常  $1600\text{cm}^{-1}$ ,  $1500\text{cm}^{-1}$  の吸収を確認するが、この吸収はそれ程強くない場合も多いので、アミノ基、酸アミド基を含むような場合には、この吸収だけでは芳香環の確認が難しい場合がある。このためには  $3060\text{cm}^{-1}$  の芳香環 (CH),  $900\sim 650\text{cm}^{-1}$  の芳香環の面外振動吸収の存在も合わせて考慮し、芳香環の存在の有無を判定すべきである。

一方、芳香環を有する合成高分子化合物はハロゲン元素を分子中に含まなければ一般に自燃性であり、多量のすすを発生して燃焼するので、合成高分子化合物の燃焼状態の観察もまた重要である。また、熱分解その他の化学的処理を行なった後の反応生成物の赤外線吸収スペクトルから芳香環の確認をするのも有用な一つの方法である。

合成高分子化合物中にフタル酸エステル系又はその他の芳香族系の可塑剤が含まれていると、合成高分子化合物中の芳香環と誤認しやすい、特にフタル酸エステルはフタル酸系ポリエ斯特と赤外線吸収スペクトルが近似しているので、可塑剤はできるだけアセトン、エチルエーテル等によって抽出分離した後、高分子化合物の判別を行なつた方がよい。

[ ]  $760\text{cm}^{-1}$ ,  $700\text{cm}^{-1}$  のベンゼン環モノ置換による吸収

ポリスチレン又はその共重合物及び混合物の区分に使用されるもので、比較的強度も大きく明りょうな吸収を示す。

[ IV ] 元素定性分析 (N, S, Cl, F, )

N, S, Cl, F の元素を一種又は数種含む合成高分子化合物と、これ等の元素を含まないものを区分する。この定性分析は試料を金属ナトリウムと熔融分解する通常の有機化合物元素定性分析法<sup>18), 23)</sup> によって行なえばよい。F 元素については金属ナトリウムと共に試料を熔融分解した後、熱水抽出を行ない、その抽出液からアリザリンジルコニウム溶液によって検出<sup>18)</sup>するか又は少し濃厚な分解液を調製して、濃硫酸を静かに添加し、発生するふつ化水素ガスを時計ざらに接触させて、ふつ化水素による腐蝕状況を検出することによって確認することができる。

N, S 元素は重合の際の添加剤又は安定剤、充てん剤、

着色剤等の中に含まれることもあるので、注意すべきである。

ニトロセルロースは、金属ナトリウムと熔融する際、分解して  $\text{N}_2$  ガスとなって逃げるので検出感度は非常に悪い。また、試料が多いと爆発の危険があるので注意を要する。このためニトロセルロースの疑いのある場合は、ジフェニルアミンの濃硫酸溶液による呈色反応<sup>23)</sup>により前もって確認しておく方がよい。ニトロセルロースは、この呈色反応によって鮮かな青色を呈する非常に鋭敏な反応である。

[ V ]  $1770\text{cm}^{-1}$  付近の (C=O) の吸収

ポリカーボネートと他の C=O 基を含む合成高分子化合物を区分するものである。ポリカーボネートの (C=O) は、通常のエステルの (C=O) よりも高波数に吸収を示す。

無水マレイン酸の共重合物も酸無水物の形である場合には、この付近及びより高波数側に (C=O) に関係する 2 本の吸収を示す。しかし、この場合には水を反応させると通常のカルボン酸となって低波数側に移る所以区別することができる。

[ VI ] 酒精カリによる加水分解

エステル基を有する合成高分子化合物を加水分解して、分解生成物の性状から区分を行なうものであり、加水分後も高分子物質が残るもの (+)、低分子化合物に分解するものを (-) とする。

ポリエ斯特類は構成成分であるカルボン酸とアルコール单量体に分解し<sup>7), 8)</sup> 高分子化合物を残さない。ポリアクリル酸エ斯特、ポリ酢酸ビニル等は加水分解されてポリアクリル酸塩、ポリビニルアルコールになるが、依然として高分子化合物であり、分解液を濃縮すると糊状の高分子化合物を確認することができる。また、ポリメタクリル酸等は通常の加水分解では分解しないのでもとの高分子のまま残存する。

[ ] 酢酸アニリンによる呈色反応<sup>23)</sup>

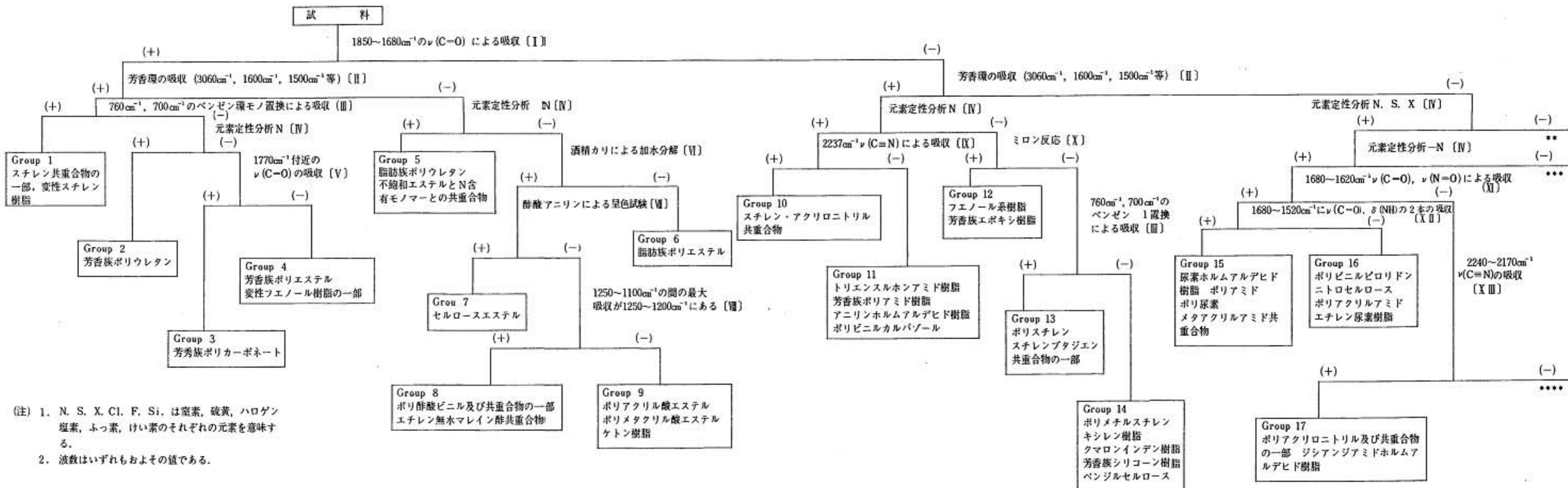
セルロース誘導体を他の高分子化合物から区分する呈色反応である。

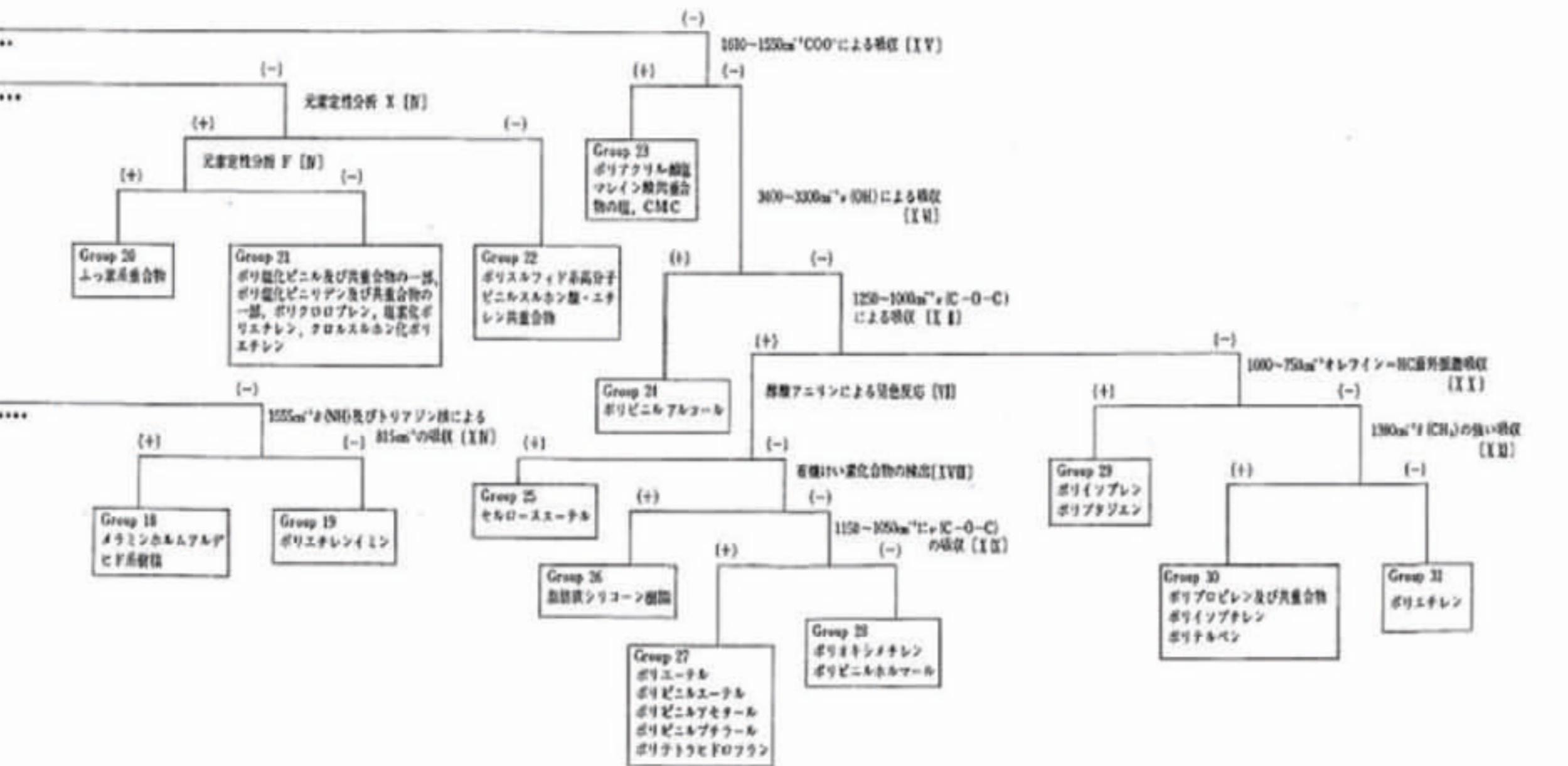
試料をりん酸中で加熱分解し、酢酸アニリンを浸み込ませたろ紙に発生ガスを接触させて、その呈色を観察する。セルロース系の高分子化合物は鮮紅色を呈する。鋭敏を呈色反応である。

[ ]  $1250\sim 1100\text{cm}^{-1}$  の間の最大吸収が  $1250\sim 1200\text{cm}^{-1}$  にある。

ポリ酢酸ビニル及びその共重合物を、(C=O) の吸

## 合成高分子化合物の系統的鑑別表





吸によってポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ケトン樹脂から区別する。

ポリアクリル酸エステル、ケトン樹脂等の多くは、その最大吸収が $1200\sim1100\text{cm}^{-1}$ に存在する。

#### [ ] $2237\text{cm}^{-1}$ の (C N) の吸収

アクリロニトリル系の合成高分子化合物の一部が区分される。

ジイソシアネート基を有する芳香族ポリウレタンプレポリマーもウレタン結合が弱い場合には、この Group に区分されてくる。

#### [ ] ミロン反応<sup>24)</sup>

試料の熱分解生成ガスをミロン試液中に通すことにより、フェノール系樹脂、ビスフェノール系エポキシ樹脂は、フェノール類の生成により赤色を呈するので、他の合成高分子化合物と区別することができる。

#### [ ] $1680\sim1620\text{cm}^{-1}$ の (C = O), (N = O)による吸収

ポリアミド、尿素樹脂等の - CO - NH - 基、ニトロセルロースの - N = O 基及びメラミン樹脂等のアミノ基を有する合成高分子化合物を他の合成高分子化合物から区分する。この吸収は第 1 吸収又はそれに近い吸収でなければならない。勿論、他の樹脂と混合されている場合にはその混合割合によって弱くなる。

オレフィンの (C = C) の吸収もこの範囲に存在するが、この吸収は (C = O), (N = O) に比べて著しく弱く、また一般にシャープな吸収であるので容易に判別できる。

#### [ ] $1680\sim1520\text{cm}^{-1}$ に (C = O), (NH) の 2 本の吸収

分子中に - CO - NH - 結合をもつ合成高分子化合物を区分している。2 本のうち 1 本は [ ] の (C = O) 又はアミド の吸収であり、他の 1 本はそれより低波数側にある (NH) 又はアミド の吸収で、通常は [ ] (C = O) の吸収より弱い。また、この 2 本の吸収は (C = C) 又はベンゼン核の  $1600\text{cm}$ ,  $1500\text{cm}$  の吸収より一般に強く、また幅広いので普通は区別することができる。また、(NH) が存在するときは必ず  $3400\text{cm}^{-1}$  付近に (NH) の吸収が存在しなくてはならない。

#### [ ] $2240\sim2170\text{cm}^{-1}$ の (C N) による吸収

$2237\text{cm}^{-1}$  に (C N) の吸収を有するポリアクリロニトリル系高分子化合物及び  $2170\text{cm}^{-1}$  に (C N) の吸収

を有するジシアヌニアミドーホルムアルデヒド樹脂と他の高分子化合物を区別している。あまり他の吸収があらわれない領域であるので、吸収の確認は容易である。

#### [ ] $1550\text{cm}^{-1}$ の (NH) 及び $815\text{cm}^{-1}$ のトリアジン核による吸収

この吸収によってメラミンホルムアルデヒド樹脂を区分している。

$815\text{cm}^{-1}$  吸収は、それ程大きい吸収ではないがシャープな吸収であるので特徴吸収としては確認しやすい。また、アミノ基を有するので  $3400\text{cm}^{-1}$  付近に (NH) による吸収が存在しなければならない。

#### [ ] $1610\sim1550\text{cm}^{-1}$ の COO<sup>-</sup> による吸収

第 1 吸収に近いプロードな強い吸収で、ポリアクリル酸、マレイン酸共重合物及びカルボキシメルセルロース等のアルカリ塩を区分する。これ等の合成高分子化合物は酸性にするとカルボン酸基を有するようになり (C = O) の吸収が  $1700\text{cm}^{-1}$  付近に移るので確認ができる。

#### [ ] $3400\sim3300\text{cm}^{-1}$ の (OH) による吸収

ポリビニルアルコールをその特徴的な (OH) の吸収によって区分する。

#### [ ] $1250\sim1000\text{cm}^{-1}$ の (C - O - C) による吸収

エーテル結合を有する合成高分子化合物は、この領域に非常に強い比較的幅広い吸収を有する。通常は第 1 吸収となる。

#### [ ] 有機けい素化合物の検出

試料を磁製るつぼ中で燃焼させると SiO<sub>2</sub> の白煙を生じながら燃焼し、るつぼの内壁に SiO<sub>2</sub> の微粉末を付着することによって確認される。また、有機けい素系の高分子化合物は減摩性、撥水性を有するので確認のための手がかりとなる。

#### [ ] $1150\sim1050\text{cm}^{-1}$ の第 1 吸収又はそれに近い幅広い吸収

エーテル基を含む合成高分子化合物のうち、この領域に強い (C - O - C) の吸収を有するものを区分する。

#### [ ] $1000\sim750\text{cm}^{-1}$ のオレフィン = CH 面外振動吸収

オレフィン系不飽和結合を有する合成高分子化合物を飽和な合成高分子化合物から区分する。

通常比較的強い吸収で確認しやすい。共重合物の場合

はその比率が少ないと吸収が弱くなり、確認が困難な場合もあるが、その吸収波数がオレフィン系重合物の種類によって定まっているので、これを参考にして判別することができる。

#### [ ] 1380cm<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub>) の強い吸収

CH<sub>2</sub>連鎖からなるポリエチレンと分子中に多数の CH<sub>3</sub>側鎖を有するポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリテルペン等を区分する。

ポリプロピレンの共重合物でプロピレンの比率が少ない場合には、判定がむずかしいので、指紋領域におけるポリプロピレンの特性吸収を確認する必要がある。

ポリイソブチレン又はポリテルペンでは、強度も大きく枝分れメチル基のために 2 本に分裂するので判定やすい。

次に、この系統的鑑別法において、著者等が Group ごとに分類したそれぞれの合成高分子化合物の特性吸収について記述する。ただし吸収波数はおよその値を示している。

#### [ Group 1 ]

スチレンとビニルエステル又は不飽和脂肪酸との共重合物及びスチレン変性の合成高分子化合物が、この Group に区分されている。

次の合成高分子化合物についてはスチレン成分の吸収 (Group 13 参照) 以外の他の共重合成分の特徴的吸収をあげた。

##### スチレン・メタクリル酸メチルエステル共重合物

1250 ~ 1100cm<sup>-1</sup> にメタクリル酸メチルエステル成分による (C - O) の 2 本の強い吸収が特徴的である。

##### スチレン・酢酸ビニル共重合物

酢酸ビニル成分による 1365cm<sup>-1</sup> の (CH<sub>3</sub>) の吸収と 1235cm<sup>-1</sup> (C - O) の吸収がその共重合を示している。

##### スチレン・無水マレイン酸共重合物

無水マレイン酸成分の多くはマレイン酸成分の形になっており、カルボキシル基による (OH) が 3300 ~ 2500cm<sup>-1</sup> に、また (C - O) が 1710cm<sup>-1</sup> にあり、その他酸無水物による吸収が 1852cm<sup>-1</sup>, 1785cm<sup>-1</sup> にみられる。

##### スチレン・アクリル酸エステル・アクリルアミド三元重合物

アクリル酸エステル成分による 1727cm<sup>-1</sup>, 1160cm<sup>-1</sup> 付近の吸収、アクリルアミド成分による 1630cm<sup>-1</sup> のやや幅広い吸収が判定のための特徴的な吸収である。

##### スチレン・アクリル酸エチル共重合物とメラミン樹脂、エポキシ樹脂混合物

アクリル酸エチル成分による吸収が 1727cm<sup>-1</sup>, 1250cm<sup>-1</sup>

1175cm<sup>-1</sup> にみられ、エポキシ樹脂のビスフェニル A による 830cm<sup>-1</sup>, メラミン樹脂による 1650cm<sup>-1</sup> の (NH), トリアミン環による 815cm<sup>-1</sup> の吸収が特徴的である。

##### スチレン・ブタジエン・アクリロニトリル・メタクリル酸四元共重合物

ブタジエンの trans 1 - 4 結合による 967cm<sup>-1</sup> の吸収、アクリロニトリルの (C - N) による 2237cm<sup>-1</sup>, メタクリル酸のカルボキシル基による 3400 ~ 2500cm<sup>-1</sup> の幅広い吸収、1659cm<sup>-1</sup> の (C - O), 1210cm<sup>-1</sup> 付近の幅広い吸収が特徴的である。

##### スチレン変性アルキド樹脂

アルキド樹脂のフタル酸エステルによる 1730cm<sup>-1</sup>, 1275cm<sup>-1</sup>, 1122cm<sup>-1</sup>, 1070cm<sup>-1</sup> の吸収が特徴的である。フタル酸エステル系可塑剤も同じ吸収を示すので注意が必要である。

#### [ Group 2 ]

芳香族ポリウレタンがこの Group に区分される。アミドによる 1540cm<sup>-1</sup> の吸収が特徴的である。また、アミドバンドの吸収は 1700cm<sup>-1</sup> 付近で、ポリエステルの (C = O) の 1730cm<sup>-1</sup> に比較すると少し低波数側にあり、酸アミドの (C = O) に比較すると少し高波数側にある - N = C = O 基を末端に有するポリウレタンプレポリマーでは 2270cm<sup>-1</sup> に - N = C = O の吸収を示す。

ポリウレタンは濃厚な酒精カリ又は水酸化カリと共に熔融することによって構成成分のアミン及びフェノール又はアルコール類に分解し、それぞれの成分を確認することができる。

油脂変性ポリエステルウレタンでは 1730 ~ 1740cm<sup>-1</sup> のエステルの (C = O) の吸収が顕著になる。

#### [ Group 3 ]

芳香族系のポリカーボネートがこの Group に区分される。この場合の (C = O) 吸収はエステルの (C = O) の吸収と比較して顕著に高波数で、1770 ~ 1780cm<sup>-1</sup> に吸収を示すので容易に判別できる。しかし、スチレン無水マレイン酸共重合物でカルボキシル基が酸無水物の状態にあるときは 1852cm<sup>-1</sup>, 1785cm<sup>-1</sup> に 2 本の吸収を示す。

#### [ Group 4 ]

芳香族ポリエステル、アルキド樹脂、変性フェノール樹脂がこの Group に区分される。芳香族ポリエステルはいずれも (C = O) の 1730cm<sup>-1</sup> の強い吸収と (C - O) の顕著な吸収が 1250 ~ 1280cm<sup>-1</sup> に認められる。脂肪族ポリエステルの場合は 1160 ~ 1200cm<sup>-1</sup> で、芳香族ポリエステルの場合より低波数にあり、通常は明りょうに区分さ

れる。芳香族ポリエステルで、ジカルボン酸として o - フタル酸を使用したポリエステルは  $740\text{cm}^{-1}$  に o - 置換ベンゼン環の面外振動による吸収をかなり明りょうに示し、イソ(m-)、テレ(p-)フタル酸では  $725\text{cm}^{-1}$  付近に吸収を示す。変性されたポリエステルには種々のものがある。それ等はポリエステルの吸収以外に次のような吸収を示す。

#### 油脂変性アルキド樹脂

変性剤の油脂のために (CH), (CH) の吸収が強くなり、 $1170\text{cm}^{-1}$  に (C - O) の吸収があらわれ、ポリエステルの (C - O) の吸収と重なって  $1170\text{cm}^{-1}$  付近の吸収が幅広くなる。

#### エポキシ樹脂変性アルキド樹脂

ピスフェノール A による  $830\text{cm}^{-1}$  の吸収が明りょうにあらわれる。

#### シリコーン変性アルキド樹脂

シリコーンによる  $1100\text{cm}^{-1}$  付近の (Si - O - Si) の吸収が強くなる。また、燃焼して  $\text{SiO}_2$  を生成する。

#### ビニルトルエン変性アルキド樹脂

ビニルトルエンによる  $782\text{cm}^{-1}$ ,  $704\text{cm}^{-1}$  のベンゼン環面外振動による吸収が強く認められる。

#### メラミン樹脂変性アルキド樹脂

$1550\text{cm}^{-1}$  付近にメラミン樹脂による (NH), また、 $815\text{cm}^{-1}$  にトリアジン環による吸収がみられる。ポリエステル樹脂は、そのカルボン酸の一部にテトラクロロフタル酸又は HET 酸を使用したものがある。HET 酸を多く使用したものは (C - O) の吸収が  $1190\text{cm}^{-1}$  にあらわれる。

変性フェノール樹脂には次のようなものがあり、フェノール樹脂による (OH) ( $3350\text{cm}^{-1}$ ), (C - O) ( $1250\text{cm}^{-1}$ ), ベンゼン環による  $1600\text{cm}^{-1}$ ,  $1500\text{cm}^{-1}$ ,  $1450\text{cm}^{-1}$  及びベンゼン環面外振動による吸収以外に変性剤による次のような吸収を示す。

#### 油脂変性フェノール樹脂

$1737\text{cm}^{-1}$  に油脂による (C = O) の吸収が認められる。これは、通常ポリエステルの (C = O) の吸収よりはわずかに数  $\text{cm}^{-1}$  高波数である。また、長鎖  $\text{CH}_2$  による  $720\text{cm}^{-1}$  の吸収もみられる。

#### ロジン変性フェノール樹脂

$1690\text{cm}^{-1}$  のロジン酸による (C = O) の吸収を示し、またリーベルマン反応によって紫色を呈することから容易に確認することができる。

#### フタル酸ポリエステル変性フェノール樹脂

フタル酸エステルによる (C = O) の吸収が  $1725\text{cm}^{-1}$  に、(C - O) による吸収が  $1275\text{cm}^{-1}$ , o - フタル酸エステルによる面外振動の吸収が  $740\text{cm}^{-1}$  にみられる。

#### [ Group 5 ]

脂肪族ポリウレタン、アクリル酸エステル又は酢酸ビニルと他の N 含有単量体との共重合物及びエチレン尿素ホルムアルデヒド樹脂がこの Group に含まれる。エチレン尿素ホルムアルデヒド樹脂は C = O の吸収が  $1680\text{cm}^{-1}$  付近にあるので Group 16 にも記載した。また脂肪族ポリエステルと N 含有高分子化合物との混合物もこの Group に区分される。

#### 脂肪族ポリウレタン

$1540\text{cm}^{-1}$  のアミドの吸収が特徴的である。また、アミドの吸収は、通常の酸アミドの吸収よりは高波数で  $1700 \sim 1690\text{cm}^{-1}$  にあらわれる。(C - O) の吸収は  $1260\text{cm}^{-1}$  付近にある。

#### アクリル酸エステル・アクリロニトリル・ブタジエン三元共重合物

アクリル酸エステル成分による (C = O) の  $1727\text{cm}^{-1}$ , アクリロニトリル成分による  $2237\text{cm}^{-1}$ , ブタジエン成分による不飽和 CH の面外振動吸収が  $967\text{cm}^{-1}$  に確認することができる。

#### 酢酸ビニル・ビニリデンクロライド・アクリロニトリル三元共重合物

酢酸ビニル成分による (C = O)  $1725\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3$   $1370\text{cm}^{-1}$ , ビニリデンクロライド成分による  $1075\text{cm}^{-1}$  の強い吸収, アクリロニトリル成分による (C - N) の  $2270\text{cm}^{-1}$  の吸収が特徴的である。

#### エチレン尿素ホルムアルデヒド樹脂

$1680\text{cm}^{-1}$ ,  $1265\text{cm}^{-1}$  に特徴吸収があり、メチロル基を有するものは  $1010\text{cm}^{-1}$  に水酸基の (C - O) による強い吸収が認められる。

#### [ Group 6 ]

脂肪族ポリエステル類がこの Group に区分される。脂肪族ポリエステルはエステル基による強い (C - O) の吸収が  $1175\text{cm}^{-1}$  付近にみられ、芳香族ポリエステル系のものにみられる  $1250\text{cm}^{-1}$  付近の吸収よりかなり低波数側である。脂肪族ポリエステルは酒精カリで加水分解することにより、構成成分であるカルボン酸、アルコール類を分離確認することができる。<sup>7), 8)</sup>

#### [ Group 7 ]

セルロースエステル類がこの Group に区分される。セルロースエステルの (C = O) は  $1740\text{cm}^{-1}$  付近で、他のエステル (C = O) に比較すると数  $\text{cm}^{-1}$  高波数に吸収を示している。また、アセテートは他のプロピオネート、ブチレートとは (C - O) による吸収の位置が異なる。アセテートでは  $1230\text{cm}^{-1}$  と  $1155\text{cm}^{-1}$  であり、プロピオネート

トは  $1170\text{cm}^{-1}$ ,  $1075\text{cm}^{-1}$ , プチレートは  $1170\text{cm}^{-1}$ ,  $1080\text{cm}^{-1}$ である。また、低波数側では、プロピオネートは  $885\text{cm}^{-1}$ ,  $806\text{cm}^{-1}$ に吸収を有するがブチレートは  $800\text{cm}^{-1}$ ,  $752\text{cm}^{-1}$ である。

#### [ Group 8 ]

ポリ酢酸ビニル及びその共重合物の一部並びにエチレン・無水マレイン酸共重合物が区分される。その他のポリ酢酸ビニル以外のポリビニルエステルもこの Group に分類される。

##### ポリ酢酸ビニル

$1739\text{cm}^{-1}$  の  $(\text{C}=\text{O})$ ,  $1374\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ),  $1240\text{cm}^{-1}$  の  $(\text{C}-\text{O})$ ,  $1022\text{cm}^{-1}$  の  $(\text{C}-\text{C}-\text{O})$ の吸収が特徴的である。

##### ポリビニルプロピオネート

$(\text{C}-\text{O})$ の吸収が  $1185\text{cm}^{-1}$ 付近であり、ポリ酢酸ビニルの  $1240\text{cm}^{-1}$ よりはかなり低い。

酢酸ビニル共重合体としては次のようなものがある。

##### 酢酸ビニル・塩化ビニル共重合物

塩化ビニル成分による  $1425\text{cm}^{-1}$  の  $(\text{CH}_2)$ ,  $960\text{cm}^{-1}$  の  $\text{CH}_2$ 横ゆれ振動がかなり強く、特徴的な吸収である。

##### 酢酸ビニル・ビニルラウレート共重合物

ポリ酢酸ビニルに比較して  $\text{CH}$  の吸収が強くなり、 $1460\text{cm}^{-1}$  にビニルラウレート成分による  $(\text{CH}_2)$ の吸収がみられるようになる。

##### 酢酸ビニル・ジブチルフマレート共重合物

$1170\text{cm}^{-1}$  にジブチルフマレート成分による  $(\text{C}-\text{O})$ の吸収がみられる。

##### 酢酸ビニル・ビニルピロリドン共重合物

ビニルピロリドンによる  $(\text{C}=\text{O})$ の吸収が  $1680\text{cm}^{-1}$ 付近にみられる。

##### 酢酸ビニル・塩化ビニル。セミエステルマレイン酸三元共重合物

酢酸ビニル成分の吸収のほかに  $1700\text{cm}^{-1}$  にマレイン酸成分によるカルボン酸の  $(\text{C}=\text{O})$ の吸収及び  $960\text{cm}^{-1}$ ,  $695\text{cm}^{-1}$ ,  $613\text{cm}^{-1}$  に塩化ビニル成分による特徴的な吸収がみられる。

##### エチレン・酢酸ビニル共重合物

酢酸ビニル成分の吸収の他にエチレン成分による  $(\text{CH}_2)$ ,  $(\text{CH}_2)$ の吸収が強くなり、 $720\text{cm}^{-1}$  の  $\text{CH}_2$ 横ゆれ振動による吸収が特徴的である。

##### エチレン・無水マレイン酸共重合物

無水マイレン酸成分の多くはマレイン酸成分の形になっており、カルボン酸による  $3300\sim2500\text{cm}^{-1}$ ,  $1710\text{cm}^{-1}$   $950\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収、また、残存する無水マレイン酸による  $1852\text{cm}^{-1}$ ,  $1785\text{cm}^{-1}$ の吸収が特徴的である。

#### [ Group 9 ]

ポリアクリル酸エステル及びアクリル酸エステル系の合成高分子化合物及びケトン樹脂がこの Group に区分される。

##### ポリアクリル酸エステル及びポリメタアクリル酸エステル

$1730\text{cm}^{-1}$ 付近に  $(\text{C}=\text{O})$ の吸収及び  $1280\sim1100\text{cm}^{-1}$  に  $(\text{C}-\text{O})$ の吸収が数本みられ、 $1200\sim1100\text{cm}^{-1}$ の吸収が特に強いのが特徴である。ポリアクリル酸イソプロピルエステルは  $1100\text{cm}^{-1}$ に強い吸収がみられる。またポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステルの種類によって  $1000\text{cm}^{-1}$ 付近以降に次のような特徴的吸収が認められる。

ポリアクリル酸メチル  $975\text{cm}^{-1}$ ,  $825\text{cm}^{-1}$

ポリアクリル酸エチル  $1020\text{cm}^{-1}$ ,  $850\text{cm}^{-1}$

ポリアクリル酸n-ブチル  $945\text{cm}^{-1}$ ,  $840\text{cm}^{-1}$ ,  $740\text{cm}^{-1}$

ポリメタクリル酸メチル  $993\text{cm}^{-1}$ ,  $840\text{cm}^{-1}$ ,  $750\text{cm}^{-1}$

ポリメタクリル酸エチル  $1030\text{cm}^{-1}$ ,  $965\text{cm}^{-1}$ ,  $860\text{cm}^{-1}$ ,  $750\text{cm}^{-1}$

ポリメタクリル酸n-ブチル  $1020\text{cm}^{-1}$ ,  $1000\text{cm}^{-1}$ ,  $948\text{cm}^{-1}$ ,  $755\text{cm}^{-1}$

ポリメタクリル酸イソブチル  $995\text{cm}^{-1}$ ,  $745\text{cm}^{-1}$

ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステルには次のような共重合物があり、アクリル酸エステルによる吸収以外の特徴ある吸収は次のようにある。

##### エチレン・アクリル酸エチル共重合物

$720\text{cm}^{-1}$ の  $\text{CH}_2$ 横ゆれ振動による吸収が特徴であり、 $(\text{CH}_2)$ ,  $(\text{CH}_2)$ の吸収がエチレン成分の増加と共に相対的に強くなってくる。

##### エチレン・アクリル酸共重合物

$720\text{cm}^{-1}$ の  $\text{CH}_2$ の横ゆれ振動、また、カルボン酸基による  $3250\sim2500\text{cm}^{-1}$ の  $(\text{OH})$ ,  $1250\text{cm}^{-1}$ の  $(\text{C}-\text{O})$ ,  $935\text{cm}^{-1}$ のカルボン酸基の  $\text{CH}$ 面外振動が特徴的である。

##### メチルメタクリル酸エステル・ブタジエン共重合物

ブタジエン成分の不飽和  $\text{CH}$ 面外振動による吸収(*trans* 1-4)が  $970\text{cm}^{-1}$ にみられる。

##### アクリル酸エステル・ビニリデンクロライド共重合物

ビニリデンクロライドの  $1042\text{cm}^{-1}$ の吸収がかなり強く、またビニリデンクロライド成分による  $(\text{CH}_2)$   $1405\text{cm}^{-1}$ の吸収も特徴的である。

##### アクリル酸エステル・酢酸ビニル共重合物

酢酸ビニルによる  $(\text{C}-\text{O})1240\text{cm}^{-1}$ ,  $(\text{C}-\text{C}-\text{O})1020\text{cm}^{-1}$ ,  $(\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{O})644\text{cm}^{-1}$ の吸収に特徴がある。

##### ポリアクリル酸

$3400\sim2500\text{cm}^{-1}$ のカルボン酸による  $(\text{OH})$ ,  $1710\text{cm}^{-1}$

の ( $C=O$ ) の吸収が特徴的であり , 一般にブロードで單調なスペクトルとなる。

アクリル酸 , アクリル酸エステル共重合物のスペクトルもこれとよく似ている。

#### ケトン樹脂

ここに区分されるケトン樹脂には次のようなものがある。

アセトンホルムアルデヒド樹脂

ブタノンホルムアルデヒド樹脂

シクロヘキサンホルムアルデヒド樹脂

いずれも  $1680 \sim 1020\text{cm}^{-1}$  にケトン基による , ( $C=O$ ) の吸収がみられ , 使用されたケトンの種類により , 次のような強い ( $C-O-C$ ) の特性吸収を示す。

アセトン .....  $1117\text{cm}^{-1}$  ,  $1036\text{cm}^{-1}$

ブタノン .....  $1099\text{cm}^{-1}$

シクロヘキサン .....  $1130\text{cm}^{-1}$  ,  $1064\text{cm}^{-1}$

#### [ Group 10 ]

この Group にはスチレン。アクリロニトリル系共重合物が区分される。

#### スチレン・ブタジエン・アクリロニトリル三元共重合物

スチレン成分のベンゼン環モノ置換による CH 面外振動による吸収が  $760\text{cm}^{-1}$  ,  $700\text{cm}^{-1}$  , ブタジエン成分による  $970\text{cm}^{-1}$  ,  $912\text{cm}^{-1}$  の吸収 , アクリロニトリル成分による  $2237\text{cm}^{-1}$  の吸収が特徴的である。

#### スチレン・塩化ビニル・アクリロニトリル三元共重合物

スチレン成分による , ベンゼン環モノ置換の CH 面外振動吸収 , アクリロニトリル成分による ( $C-N$ ) の吸収のほかに , 塩化ビニル成分による  $1253\text{cm}^{-1}$  と  $640\text{cm}^{-1}$  ,  $613\text{cm}^{-1}$  の吸収が認められる。

#### - メチルスチレン・アクリロニトリル共重合物

スチレン , アクリロニトリル共重合物のスペクトルと近似しており ,  $1389\text{cm}^{-1}$  の ( $CH_3$ ) の吸収に特徴がある。

#### [ Group 11 ]

この Group には  $C=O$  基を持たないで , N 元素を含有している芳香族系の合成高分子化合物を区分している。

#### 芳香族スルホンアミド樹脂

$3300\text{cm}^{-1}$  に ( $NH$ ) ,  $1333\text{cm}^{-1}$  と  $1163\text{cm}^{-1}$  に  $SO_2$  基による対称 , 非対称伸縮振動の吸収がみられる。

#### 芳香族ポリアミド

$3300\text{cm}^{-1}$  付近に ( $NH$ ) ,  $1640\text{cm}^{-1}$  耐付近にアミド第 1 吸収 ,  $1535\text{cm}^{-1}$  付近にアミド第 2 吸収等がみられる。芳香族ポリウレタンのアミド第 2 吸収は  $1690 \sim 1700\text{cm}^{-1}$  付近

であるので , この 2 つは区別することができる。

#### ポリビニルピリジン<sup>16)</sup>

$1587\text{cm}^{-1}$  ,  $1149\text{cm}^{-1}$  ,  $1049\text{cm}^{-1}$  ,  $993\text{cm}^{-1}$  ,  $787\text{cm}^{-1}$  ,  $746\text{cm}^{-1}$  ,  $625\text{cm}^{-1}$  にそれぞれ特性吸収を有する。

#### ベンゾグアニジンホルムアルデヒド樹脂

$782\text{cm}^{-1}$  ,  $704\text{cm}^{-1}$  のベンゼン環モノ置換の吸収が特徴であり , その他  $3330\text{cm}^{-1}$  の ( $NH$ ) ,  $1540\text{cm}^{-1}$  付近の ( $C=N$ ) , ( $NH$ ) 等の吸収及び  $827\text{cm}^{-1}$  のトリアジン環と推定されるシャープな吸収が特徴的である。

#### ポリビニルカルバゾール

$746\text{cm}^{-1}$  ,  $719\text{cm}^{-1}$  の面外振動吸収が特徴的である。

#### アニリン・ホルムアルデヒド樹脂

$3350\text{cm}^{-1}$  の ( $NH$ ) 及び  $1515\text{cm}^{-1}$  のベンゼン核による吸収 ,  $820\text{cm}^{-1}$  のベンゼン環面外振動吸収が特徴的である。

#### [ Group 12 ]

フェノール樹脂 , 芳香族エポキシ樹脂及びこれ等の変性樹脂がこの Group に含まれる。

#### フェノール樹脂

フェノール樹脂は一般的に ( $OH$ ) の吸収が  $3350\text{cm}^{-1}$  付近に強く認められるが , テルペン変性されたものは他の吸収に比較して弱くなることがある。

フェノール , クレゾールを用いた樹脂は水酸基の ( $C-O$ ) の吸収が  $1250 \sim 1200\text{cm}^{-1}$  にみられ , レゾルシノールを用いたものは  $1295\text{cm}^{-1}$  ,  $1149\text{cm}^{-1}$  に特徴的な強い吸収がみられる。t - プチルフェノールを使用したものでは  $CH_3$  枝分れによる  $1400\text{cm}^{-1}$  ,  $1370\text{cm}^{-1}$  の吸収及び  $878\text{cm}^{-1}$  ,  $820\text{cm}^{-1}$  にベンゼン環の CH 面外振動による吸収が 2 本平行してみられるのが特徴的である。p - フェニルフェノール樹脂では , このベンゼン環 CH 面外振動による吸収が  $759\text{cm}^{-1}$  ,  $697\text{cm}^{-1}$  にみられる。

#### テルペン変性フェノール樹脂

( $CH_2$ ) , ( $CH_3$ ) , ( $CH_2$ ) , ( $CH_3$ ) の吸収が強くなり , ( $CH_3$ ) による  $1380\text{cm}^{-1}$  の  $CH_3$  枝分れ吸収が顕著にみられる。この枝分れ吸収の 2 本の間隔は t - プチルフェノール基の 2 本の枝分れ吸収の間隔よりも狭い。

#### ビスフェノール系エポキシ樹脂

$917\text{cm}^{-1}$  にエポキシ基による吸収 , また  $830\text{cm}^{-1}$  にビスフェノールの P - 置換による吸収がみられる。

#### [ Group 13 ]

ポリスチレン及びその共重合物の一部がこの Group に区分される。

#### ポリスチレン

$3050\text{cm}^{-1}$  ,  $1600\text{cm}^{-1}$  ,  $1500\text{cm}^{-1}$  付近のベンゼン環及びその CH による吸収 ,  $2000 \sim 1700\text{cm}^{-1}$  のベンゼン環モノ

置換の倍音吸収， $760\text{cm}^{-1}$ ， $700\text{cm}^{-1}$ の面外振動による吸収が特徴的である。

#### ポリ - メチルスチレン

ポリスチレンに極めて近似したスペクトルを示す。 $2900\text{cm}^{-1}$ 付近の  $(\text{CH}_3)$ ， $(\text{CH}_2)$ の吸収が  $3060\text{cm}^{-1}$  のベンゼン環  $(\text{CH})$  の吸収に比較してかなり強くなっているのが特徴であり，この点がポリエチレンと少し異なる。

#### スチレン・ブタジエン共重合物

ブタジエン成分によるオレフィン  $\text{CH}$  の面外振動吸収として  $967\text{cm}^{-1}$  及び  $910\text{cm}^{-1}$  の吸収，スチレン成分による  $760\text{cm}^{-1}$ ， $700\text{cm}^{-1}$  の吸収が特徴的である。

#### スチレン・塩化ビニル共重合物

塩化ビニル成分による  $1425\text{cm}^{-1}$ ， $1253\text{cm}^{-1}$ ， $960\text{cm}^{-1}$ ， $613\text{cm}^{-1}$  の吸収がポリスチレン以外の吸収としてみられる。

#### スチレン・無水マレイン酸共重合物のアルカリ塩

$1585\text{cm}^{-1}$  付近のカルボキシレートによる  $(\text{C}=\text{O})$  の吸収が特徴的である。また， $760\text{cm}^{-1}$ ， $700\text{cm}^{-1}$  にスチレンによるベンゼン環のモノ置換の面外振動による吸収がみられる。

#### [ Group 14 ]

この Group にはスチレン基， $\text{C}=\text{O}$  基及び  $\text{N}$  元素を含まない次のような芳香族合成高分子化合物が区分される。

#### ポリP - メチルスチレン

$813\text{cm}^{-1}$  のベンゼン環  $\text{CH}$  面外振動の吸収が特徴的である。

#### ポリ P - イソプロピルスチレン

$826\text{cm}^{-1}$  にベンゼン環  $\text{CH}$  面外振動の吸収がある。 $1385\text{cm}^{-1}$ ， $1363\text{cm}^{-1}$  に  $(\text{CH}_3)$  の枝分れメチル基の吸収が特徴的である。

#### ポリパラキシレン

$818\text{cm}^{-1}$  にベンゼン環  $\text{CH}$  面外振動による吸収がある。ポリフェニルメチルシロキサン及びポリジフェニルジメチルシロキサン

いずれも  $\text{Si}-\text{O}$  による幅広い強い吸収が  $1100 \sim 1000\text{cm}^{-1}$  の間にみられ， $1590\text{cm}^{-1}$ ， $1435\text{cm}^{-1}$  にフェニル環による吸収， $1255\text{cm}^{-1}$  に  $\text{CH}_3$  による吸収がそれぞれシャープな吸収として確認される。

#### ポリインデン樹脂

$(\text{CH})$ ， $(\text{CH})$  及び  $750\text{cm}^{-1}$  に強いベンゼン環  $\text{C}-\text{H}$  面外振動がみられ，他の吸収は比較的弱く単調なスペクトルである。

#### ベンジルセルロース

ベンゼン核による  $1600\text{cm}^{-1}$ ， $1500\text{cm}^{-1}$  の吸収，ベンゼ

ン環モノ置換による  $735\text{cm}^{-1}$ ， $700\text{cm}^{-1}$  の面外振動の吸収及びセルロースの  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ， $\text{OH}$  基による  $1100\text{cm}^{-1}$  付近のプロードな強い吸収が特徴的である。また酢酸アミニンによる呈色反応によってセルロース誘導体であることが確認できる。

#### [ Group 15 ]

この Group には尿素ホルムアルデヒド系樹脂，ポリ尿素，脂肪族ポリアミド及びメタクリルアミド共重合物が含まれる。

#### 尿素ホルムアルデヒド樹脂

$1640\text{cm}^{-1}$ ， $1560\text{cm}^{-1}$  に  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$  基による  $(\text{C}=\text{O})$ ， $(\text{N}-\text{C}-\text{N})$  の吸収及び  $3330\text{cm}^{-1}$  の  $(\text{NH})$  の吸収に特徴があり，また  $1010\text{cm}^{-1}$  にはメチロール基による  $(\text{C}-\text{O})$  の吸収がみられる。この吸収はエーテル化するとメチロールによる吸収が弱くなり，エーテル結合による  $1090\text{cm}^{-1}$  付近の吸収が強くなる。

#### ポリ尿素

$1626\text{cm}^{-1}$ ， $1570\text{cm}^{-1}$  の  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$  結合によるアミド第1，第2吸収及び  $(\text{NH})$  の  $3330\text{cm}^{-1}$  の吸収， $1250\text{cm}^{-1}$  の  $(\text{C}-\text{N})$  の吸収以外は単調なスペクトルで他に特徴的な強い吸収はない。

#### メタクリルアミド・アクリロニトリル共重合物

ポリアクリルアミドと異なりアミド第1吸収( $1515\text{cm}^{-1}$ )と第2吸収( $1540\text{cm}^{-1}$ )が明りょうに2つの吸収として確認される。また，アクリロニトリル成分による  $(\text{C}-\text{N})$  の吸収が  $2237\text{cm}^{-1}$  にみられる。

#### 脂肪族ポリアミド

$3290\text{cm}^{-1}$  の  $(\text{NH})$ ， $1640\text{cm}^{-1}$  のアミド第1吸収  $1550\text{cm}^{-1}$  のアミド第2吸収の吸収以外は特に強い特徴的な吸収はみられない。

#### [ Group 16 ]

この Group にはポリアクリルアミド，ニトロセルロース，ポリビニルピロリドン，エチレン尿素が区分される。エチレン尿素の  $(\text{C}=\text{O})$  は  $1680\text{cm}^{-1}$  付近であり，Group5 にも記載した。

#### ポリアクリルアミド

$3350\text{cm}^{-1}$  の  $(\text{NH})$ ， $1660\text{cm}^{-1}$  の  $(\text{C}=\text{O})$  の吸収が特徴的であり， $(\text{NH})$  の吸収がショルダーのような形で  $(\text{C}=\text{O})$  と重なってあらわれる。

#### ニトロセルロース

$(\text{N}-\text{O})$  による吸収が  $1660\text{cm}^{-1}$ ， $1280\text{cm}^{-1}$  にみられ，また， $1100 \sim 1000\text{cm}^{-1}$  にはセルロース特有の幅広い吸収があり， $840\text{cm}^{-1}$  には  $\text{NO}_2$  基に関係すると推定される強い吸収が特徴的である。

ポリビニルピロリドン

$1670\text{cm}^{-1}$  に  $(\text{C} = \text{O})$  の吸収がみられ、 $1493\text{cm}^{-1}$ 、 $1285\text{cm}^{-1}$ 、 $845\text{cm}^{-1}$ 、 $649\text{cm}^{-1}$  に特徴的な吸収がみられる。

エチレン尿素ホルムアルデヒド樹脂

$1678\text{cm}^{-1}$  の  $(\text{C} = \text{O})$  による吸収及び  $1266\text{cm}^{-1}$  の  $(\text{C} - \text{N})$  による吸収が特徴的である。メチロール基を多く有するものは  $1010\text{cm}^{-1}$  付近に水酸基による  $(\text{C} - \text{O})$  の強い吸収を示す。

## 〔 Group 17 〕

この Group にはポリアクリロニトリルの共重合物の一部及びジシアソニアミドホルムアルデヒド樹脂が区分される。

ポリアクリロニトリル

$2237\text{cm}^{-1}$  の  $(\text{C} = \text{N})$ 、 $1447\text{cm}^{-1}$  の  $(\text{CH}_2)$ 、その他  $1073\text{cm}^{-1}$  に  $\text{C} - \text{C} - \text{CN}$  等に関係する特殊吸収がみられる。

アクリロニトリル・イソブレン共重合物

アクリロニトリル成分による吸収のほかに、イソブレン成分によるオレフィン CH 面外振動吸収が  $855\text{cm}^{-1}$  にみられる。また、ポリイソブレン成分の存在のため、 $1387\text{cm}^{-1}$  の  $\text{CH}_3$  の吸収が比較的強く現れるようになる。

アクリロニトリル・ブタジエン共重合物

$(\text{C} = \text{N})$  による  $2237\text{cm}^{-1}$  の吸収、ブタジエン成分(*trans* 1 - 4) によるオレフィン CH 面外振動吸収が  $970\text{cm}^{-1}$  に確認される。

ジシアソニアミド・ホルムアルデヒド樹脂

$2180\text{cm}^{-1}$  に  $(\text{C} = \text{N})$  による吸収がみられる。これはアクリロニトリルの  $2237\text{cm}^{-1}$  と少し異なる。 $1572\text{cm}^{-1}$  に  $(\text{C} = \text{N})$ 、 $(\text{NH})$  等による強い吸収、また  $818\text{cm}^{-1}$  に鋭い特徴のある吸収がみられる。

## 〔 Group 18 〕

メラミンホルムアルデヒド樹脂が区分される。

メラミンホルムアルデヒド樹脂

$1555\text{cm}^{-1}$  の強い  $(\text{C} = \text{N})$  による吸収及び  $814\text{cm}^{-1}$  のトリアジン環による吸収は、この樹脂の特徴である。 $1000\text{cm}^{-1}$  付近の吸収はメチロール基によるものと考えられ、エーテル化されるとこの吸収は減少し、 $1080\text{cm}^{-1}$  付近に吸収が現れるようになる。

## 〔 Group 19 〕

ここではポリエチレンイミンが区分される。ポリエチレンイミンは  $(\text{NH})3226\text{cm}^{-1}$ 、 $(\text{NH})1590\text{cm}^{-1}$  の吸収がみられ、その他  $1120\text{cm}^{-1}$ 、 $862\text{cm}^{-1}$ 、 $770\text{cm}^{-1}$  にも特性吸収が観察される。

ポリエチレンイミン

$1385\text{cm}^{-1}$  に  $(\text{CH}_3)$  の吸収が強くあらわれるのが特徴的であり、その他  $3330\text{cm}^{-1}$  に  $(\text{NH})$  の吸収、 $1600\text{cm}^{-1}$  に  $(\text{NH})$  の吸収が認められる。

## 〔 Group 20 〕

この Group にはふつ化炭化水素系重合物が区分される。  
ポリふつ化ビニル<sup>4)</sup>

$(\text{CH}_2)$  による  $1408\text{cm}^{-1}$ 、 $w(\text{CH}_2)$  による  $1370\text{cm}^{-1}$  の吸収及び  $w(\text{CH})$  による  $1235\text{cm}^{-1}$  の強い吸収がみられ、他に比較的弱いが  $1110\text{cm}^{-1}$ 、 $1042\text{cm}^{-1}$  に  $(\text{C} - \text{F})$  の吸収及び  $r(\text{CH}_2)$  による  $833\text{cm}^{-1}$  の吸収も特性吸収である。

ポリふつ化ビニリデン

$1183\text{cm}^{-1}$  に強い  $\text{CF}_2$  による吸収が認められ、その他  $\text{CH}_2$  による  $1404\text{cm}^{-1}$  のほか、 $882\text{cm}^{-1}$ 、 $840\text{cm}^{-1}$  に特性吸収が認められる。

ポリ四ふつ化エチレン

$1250 \sim 1205\text{cm}^{-1}$  に  $(\text{CF}_2)$  による強い 2 本の吸収がみられる。

ポリ塩化三ふつ化エチレン

$1285\text{cm}^{-1}$ 、 $1194\text{cm}^{-1}$  の  $(\text{CF})$ 、 $(\text{CF}_2)$  の吸収及び  $972\text{cm}^{-1}$  の  $(\text{CCl})$  の吸収が特性吸収である。

六ふつ化プロピレン・ビニリデンフルオライド共重合物

$1400\text{cm}^{-1}$ 、 $1350\text{cm}^{-1}$ 、 $1205\text{cm}^{-1}$ 、 $885\text{cm}^{-1}$ 、 $833\text{cm}^{-1}$  に特性吸収がみられる。

ふつ化ビニリデン・六化ふつ化プロピレン共重合物

$1430\text{cm}^{-1}$ 、 $1390\text{cm}^{-1}$ 、 $1265\text{cm}^{-1}$ 、 $1265\text{cm}^{-1}$ 、 $1125\text{cm}^{-1}$ 、 $975\text{cm}^{-1}$  に特性吸収を有する。

## 〔 Group 21 〕

この Group には塩素化炭化水素系合成高分子化合物及び合成ゴムとして使用されるクロロスルホン化ポリエチレンを区分している。

ポリ塩化ビニル

$1425\text{cm}^{-1}$  の  $(\text{CH}_2)$ 、 $1334\text{cm}^{-1}$  の  $(\text{CH})$ 、 $1253\text{cm}^{-1}$  の  $(\text{CH})$ 、 $960\text{cm}^{-1}$  の  $\text{CH}_2$  横ゆれ振動、 $613\text{cm}^{-1}$ 、 $603\text{cm}^{-1}$  の  $\text{C} - \text{Cl}$  による強い吸収が特徴的である。

塩素化ポリ塩化ビニル

ポリ塩化ビニルの  $1334\text{cm}^{-1}$ 、 $1102\text{cm}^{-1}$  の吸収が弱くなり、 $790\text{cm}^{-1}$ 、 $757\text{cm}^{-1}$  に吸収があらわれる。

塩素化ポリエチレン

塩素化の程度によってスペクトルが異なってくる。通常  $1260\text{cm}^{-1}$  付近及び  $660\text{cm}^{-1}$  付近に強い吸収を示す。

ポリ塩化ビニルとエチレン・酢酸ビニル共重合物の混合物

ポリ塩化ビニルの吸収のほかに酢酸ビニル成分による  $1724\text{cm}^{-1}$ 、 $1374\text{cm}^{-1}$ 、 $1022\text{cm}^{-1}$  の特性吸収がみられる。

酢酸ビニル成分の多いときは Group 8 に区分される。

#### ポリ塩化ビニルと塩素化ポリエチレンの混合物

ポリ塩化ビニルの吸収のほかに  $720\text{cm}^{-1}$  に枝分れした  $\text{CH}_2$  の横ゆれ振動がみられる。しかし塩素化の吸収が高くなるとこの吸収は不明りようとなる。

#### 塩化ビニル・ビニルイソブチルエーテル共重合物

ポリ塩化ビニル成分による吸収のほかにイソブチル基による  $1380\text{cm}^{-1}$  の枝分れ吸収及び  $1094\text{cm}^{-1}$  の (C - O - C) の吸収が特徴的である。

#### ポリビニリデンクロライド

( $\text{CH}_2$ ) の吸収は  $1410\text{cm}^{-1}$  に下がり、 $1070\text{cm}^{-1}$ 、 $1046\text{cm}^{-1}$  に (C - C) による強い吸収が認められ、(C - Cl) の吸収が  $657\text{cm}^{-1}$ 、 $603\text{cm}^{-1}$  に認められる。

#### 塩化ビニリデン・塩化ビニル共重合物

ポリ塩化ビニルとポリ塩化ビニリデンのスペクトルを重ね合わせたようなスペクトルを示すが、ポリ塩化ビニルにみられる  $1253\text{cm}^{-1}$  の吸収はみられず、 $1205\text{cm}^{-1}$  付近に新しく吸収がみられるようになる。

#### ポリ 2 - 塩化ブタジエン

$1450\text{cm}^{-1}$  に ( $\text{CH}_2$ )、 $826\text{cm}^{-1}$  にオレフィン不飽和結合による面外振動の吸収がみられる。

#### クロルスルホン化ポリエチレン

クロルスルホン基による吸収が  $1166\text{cm}^{-1}$  にみられる。また、元素定性分析によって S を検出する。

### [ Group 22 ]

この Group にはポリスルフィド系合成高分子化合物及びビニルスルホン酸の共重合物が区分される。

#### ポリスルフィド系合成高分子化合物

分子中にエーテル結合を有するものは  $1110 \sim 1000\text{cm}^{-1}$  に (C - O - C) による強い吸収が認められる。

#### エチレン・ビニルスルホン酸共重合物

強い ( $\text{CH}_2$ )、( $\text{CH}_2$ ) 及び  $720\text{cm}^{-1}$  の  $\text{CH}_2$  連鎖による吸収のほかに、 $1205\text{cm}^{-1}$  のスルホン基による吸収がみられる。

### [ Group 23 ]

この Group には、カルボキシレート基 (アルカリ塩) を構造単位中に有する合成高分子化合物が区分される。

#### ポリアクリル酸のナトリウム塩

$1575\text{cm}^{-1}$ 、 $1408\text{cm}^{-1}$  にカルボキシレート基の (C = O) による吸収が認められる。

#### ポリメタクリル酸のナトリウム酸

$1389\text{cm}^{-1}$  に ( $\text{CH}_3$ )、 $1563\text{cm}^{-1}$ 、 $1350\text{cm}^{-1}$  にカルボキシレートの (C = O) の吸収がみられる。

#### カルボキシメチルセルロース

$1587\text{cm}^{-1}$ 、 $1408\text{cm}^{-1}$  にカルボキシレート基による吸収、 $1110\text{cm}^{-1}$  付近にセルロースのエーテル結合による吸収が、また  $1055\text{cm}^{-1}$  にアセタル基、水酸基による吸収がみられる。

### [ Group 24 ]

ポリビニルアルコールがこの Group に区分される。水酸基による  $3330\text{cm}^{-1}$  付近の (OH)、 $1100\text{cm}^{-1}$  付近 (C - O) の吸収がそれぞれ確認される。

製造原料であるポリ酢酸ビニルの酢酸ビニル成分が残存するものもあり、この場合には  $1735\text{cm}^{-1}$  にこれによる (C = O) の吸収がみられる。

### [ Group 25 ]

この Group にはセルロース類が区分される。

#### メチルセルロース

セルロースのエーテル及びアセタル基による  $1150 \sim 1000\text{cm}^{-1}$  ( $1110\text{cm}^{-1}$ 、 $1075\text{cm}^{-1}$ 、 $1031\text{cm}^{-1}$ ) 及び  $952\text{cm}^{-1}$  の吸収、並びに  $1380\text{cm}^{-1}$  には ( $\text{CH}_3$ ) による吸収がみられる。

#### エチルセルロース

セルロースのエーテルとアセタル基による  $1150 \sim 1000\text{cm}^{-1}$  ( $1235\text{cm}^{-1}$ 、 $1110 \sim 1100\text{cm}^{-1}$ 、 $1065 \sim 1055\text{cm}^{-1}$ ) 及び少し弱いが  $922\text{cm}^{-1}$ 、 $885\text{cm}^{-1}$  の吸収が特徴的であり、その他  $1383\text{cm}^{-1}$  に ( $\text{CH}_3$ ) による吸収があらわれる。

### [ Group 26 ]

脂肪族シリコーン樹脂がこの Group に区分される。変性されたもの、あるいはシリコーン樹脂で変性したもののは、その組成によってそれぞれの Group に区分される。

#### ポリジメチルシリコサン

$1265\text{cm}^{-1}$  の Si -  $\text{CH}_3$  による ( $\text{CH}_3$ ) の吸収、 $1100 \sim 1000\text{cm}^{-1}$  付近の Si - O による強い吸収、及び  $800\text{cm}^{-1}$  の Si ( $\text{CH}_3$ )  $_2$  の骨格振動による吸収が特徴的である。

#### ビニル置換ポリジメチルシリコサン

$1595\text{cm}^{-1}$  に末端ビニル基による (C = C) の吸収、 $1266\text{cm}^{-1}$  に ( $\text{CH}_3$ )、 $1010\text{cm}^{-1}$  に Si - CH =  $\text{CH}_2$  による吸収、 $956\text{cm}^{-1}$  に Si - CH =  $\text{CH}_2$  による面外振動吸収がみられる。

#### ポリメチルハイドロシリランシリコサン

$2174\text{cm}^{-1}$  の (Si - H) による吸収が特徴的である。また、 $893\text{cm}^{-1}$  にも (Si - H) による吸収がみられる。

### [ Group 27 ]

この Group には分子中にエーテル基を含み、 $1150 \sim 1050\text{cm}^{-1}$  に (C - O - C) の強い吸収が認められるもの

を区分している。

#### ポリエチレンギリコール

1180~1050cm<sup>-1</sup>にエーテル結合による (C-O-C), (C-C)の吸収, その他 952cm<sup>-1</sup>, 840cm<sup>-1</sup> の CH<sub>2</sub> 横ゆれ振動による吸収が特徴的である。

#### ポリプロピレングリコール<sup>14)</sup>

1180~1050cm<sup>-1</sup>にエーテル結合による (C-O-C), (C-C)の吸収, 1375cm<sup>-1</sup>の (CH<sub>3</sub>)による吸収 925cm<sup>-1</sup> の CH<sub>3</sub> 横ゆれ振動吸収が特徴的である。

#### ポリビニルメチルエーテル

1385cm<sup>-1</sup>に (C-O-C) による吸収がみられる。1190cm<sup>-1</sup>の吸収も特徴的な吸収である。

#### ポリテトラハイドロフラン

1370cm<sup>-1</sup>にシャープな CH<sub>2</sub> たてゆれ振動による吸収と 746cm<sup>-1</sup>に CH<sub>2</sub> の横ゆれ振動による吸収がみられる。その他, 971cm<sup>-1</sup>, 746cm<sup>-1</sup>, 564cm<sup>-1</sup>の吸収も特徴的である。

#### ポリビニルアセタール

1135cm<sup>-1</sup>に (C-O-C)の吸収及び 1340cm<sup>-1</sup>, 1242cm<sup>-1</sup>, 946cm<sup>-1</sup>にアセタール環による吸収を示す。酢酸ビニル単位が残存すると 1735cm<sup>-1</sup>, 1380cm<sup>-1</sup>に (C-O) (CH<sub>3</sub>) による吸収が認められる。

#### ポリビニルブチラール

1136cm<sup>-1</sup>と 1000cm<sup>-1</sup>に 1-3 ジオキサン環による強い吸収がみられる。その他 1383cm<sup>-1</sup>, 1053cm<sup>-1</sup>, 971cm<sup>-1</sup> に特性吸収を示す。

#### ポリビニルイソブチルエーテル

1380cm<sup>-1</sup>付近に CH<sub>3</sub> の枝分れによる 2 本の (CH<sub>3</sub>) の吸収と 1100cm<sup>-1</sup>付近に (C-O-C)の吸収, その他, 1230cm<sup>-1</sup>, 970cm<sup>-1</sup>, 840cm<sup>-1</sup>付近にそれぞれ特性吸収を示す。

### [Group 28]

この Group には 1050~1150cm<sup>-1</sup>の範囲外に C-O-C 結合に関係する第 1 吸収を有する合成高分子化合物を区分している。

#### ポリオキシメチレン

1090cm<sup>-1</sup>に C-O-C の非対称伸縮振動と CH<sub>2</sub> の横ゆれ振動に関係する吸収, 910cm<sup>-1</sup>に CH<sub>2</sub> 横ゆれ振動と C-O-C の非対称伸縮振動に関係する吸収が見られ, これが第 1 吸収となっている。934cm<sup>-1</sup>には C-O-C の対称伸縮振動と CH<sub>2</sub> の横ゆれ振動に関する吸収がみられる。1238cm<sup>-1</sup>に CH<sub>2</sub> 横ゆれと, C-O-C の対称伸縮振動及び変角振動に関係する吸収がある。

#### ポリビニルホルマール

1020cm<sup>-1</sup>にみられるジオキサン環による強い吸収が特

徴的である。その他, 1240cm<sup>-1</sup>, 1176cm<sup>-1</sup>, 1136cm<sup>-1</sup> に特徴的吸収を示す。酢酸ビニル単位が残っていることがあり, その場合は 1735cm<sup>-1</sup>に (C=O)による吸収がみられる。

### [Group 29]

この Group には構造単位中に不飽和基を含む重合系高分子化合物が区分される。

#### ポリイソブレン

(cis 1-4 ポリイソブレン)

1665cm<sup>-1</sup>の (C=C), 1377cm<sup>-1</sup>の (CH<sub>3</sub>), 1130cm<sup>-1</sup>, 1087cm<sup>-1</sup> 及び 1040cm<sup>-1</sup>の小吸収群, 891cm<sup>-1</sup>, 1087cm<sup>-1</sup> 及び 1040cm<sup>-1</sup>の小吸収群 891cm<sup>-1</sup>の CH<sub>3</sub> たてゆれ振動による吸収, 837cm<sup>-1</sup>=CH 面外振動吸収が特徴的である。

(trans 1-4 ポリイソブレン)

1665cm<sup>-1</sup>の (C=C), 1380cm<sup>-1</sup>の (CH<sub>3</sub>), 880cm<sup>-1</sup> 付近の CH<sub>3</sub> によるたてゆれ振動吸収, 862cm<sup>-1</sup>, 844cm<sup>-1</sup> の=CH 面外振動吸収, その他 1250~950cm<sup>-1</sup>の小吸収群, 862cm<sup>-1</sup>, 801cm<sup>-1</sup>のシャープを吸収が特徴的である。

#### ポリブタジエン

(cis 1-4 ポリブタジエン)

1656cm<sup>-1</sup>の (C=C) による吸収, 741cm<sup>-1</sup>の=CH 面外振動による吸収が特徴的である。

(trans 1-4 ポリブタジエン)

(C=C) の吸収はみられない。

966cm<sup>-1</sup>に=CH の面外振動吸収がみられる。

(1-2 ポリブタジエン)

1630cm<sup>-1</sup>に (C=C)による吸収及び 909cm<sup>-1</sup>に C=CH<sub>2</sub> の面外振動吸収がみられる。

### [Group 30]

この Group には, オレフィン系炭化水素重合物で CH<sub>3</sub> 基を多く有するものが区分されてくる。

#### ポリプロピレン

結晶性のものと非結晶性のものでは, スペクトルの形が少し異なっている。いずれも (CH<sub>3</sub>)による吸収が著しく強い。

結晶性のものでは, 1382cm<sup>-1</sup>, 1354cm<sup>-1</sup>の CH<sub>3</sub> 枝分れによる吸収が明らかにみられ, この吸収間隔はポリイソブチレンよりも狭い。1170cm<sup>-1</sup>, 998cm<sup>-1</sup>, 975cm<sup>-1</sup>, 842cm<sup>-1</sup>, 808cm<sup>-1</sup>の骨格振動がシャープで特徴ある吸収としてみられ, エチレンとの共重合物はこれ等の吸収が, 共重合の程度の目安となる。また, この場合にはエチレン連鎖による 720cm<sup>-1</sup>の吸収が現れる。

非結晶性のものでは, 1160cm<sup>-1</sup>, 975cm<sup>-1</sup>, 800~860

$\text{cm}^{-1}$  に吸収がみられ、結晶性のものよりは幅広い吸収となっている。

#### ポリイソブテン

結晶性のものと無定形のものではスペクトルが相当異なる。非結晶のものについては  $1387\text{cm}^{-1}$ ,  $1364\text{cm}^{-1}$  の  $\text{CH}_3$  枝分れ吸収が特徴的であり、その 2 本の間隔はポリプロピレンの場合よりも広く、約  $25\text{cm}^{-1}$  である。また、 $1230\text{cm}^{-1}$  に骨格振動がみられ、その他  $952\text{cm}^{-1}$ ,  $923\text{cm}^{-1}$  の吸収が特徴的である。

ポリブテンにはその他にポリブテン - 1<sup>6)15)</sup>、ポリブテン - 2 がある。

#### ポリテルペン

$1380\text{cm}^{-1}$  の  $\text{CH}_3$  枝分れ吸収が明らかに認められ、その他  $2900\text{cm}^{-1}$  付近の (CH),  $1460\text{cm}^{-1}$  付近の ( $\text{CH}_2$ ) の他には特徴的な強い吸収が認められないのがポリプロピレン、ポリイソブテン等と異なる点である。

#### [ Group 31 ]

この Group にはポリエチレンが区分される。数%のわずかなブテンあるいはプロピレンが共重合したものについては、その共重合の判定がむずかしい場合がある。

石油樹脂で芳香環成分が少ないものも、この Group に区分されるかも知れない。

以上約 150 種の合成高分子化合物をあげ、赤外線吸収スペクトルによる系統的な鑑別表を作成したが、昨今の合成高分子化合物は極めて多種多様であり、ここに例示しなかった有用なものもまだ数多く残っているものと思われる。これ等については、今後もこの鑑別法の中への組入れを検討し、できるだけ多くの合成高分子化合物が、この鑑別表によって同定できるようにしてゆきたいと思っている。

### 文 献

- 1) R.E.Kagarise, L.A.Weinberger : " Infrared Spectra of Plastics and Resins " ( 1954 ).
- 2) M.Tryon E.Horowitz : " Analytical Chemistry of Polymers , " Molecular Structure and Chemical Groups. , XII , 320 ( 1962 ).
- 3) D.O.Hummel : " Atlas der Kunststoff-Analyse ", Band Hochpolymere und Harze , ( 1968 ).
- 4) D.O.Hummel : " Infrared Spectra of Polymers in the medium and long wavelength regions " ( 1966 )
- 5) J.L.Koenig, J.J .Mannion : *J.Polymer Sci.*,Part A - 2, 4,401 ~ 414 ( 1966 ).
- 6) J.P.Lnongo, R.Salovey : *J.Polymer Sci.*, Part B,3, 513 ~ 515 ( 1965 ).
- 7) J.F.Shay : *Anal. Chem.*,26 , ( 4 ), 656 ( 1954 ).
- 8) John L. Binder : *Anal.Chem.* , 26 , ( 12 ), 1877 ( 1954 ).
- 9) L.J.Bellamy : " The Infrared Spectroscopy of Complex Molecules " ( 1966 ).
- 10) 日本分析化学会 高分子分析研究懇談会赤外法部会編：化学増刊 40 “ 高分子化合物の赤外吸収スペクトル ” 化学同人 ( 1969 ).
- 11) 島内, 益子, 中西 : 化学の領域増刊 37 号 “ 赤外線吸収スペクトル第 7 集 ” 南江堂 ( 1963 ).
- 12) 島内, 益子, 中西 : 化学の領域増刊 41 号 “ 赤外線吸収スペクトル第 10 集 ” 南江堂 ( 1965 ).
- 13) 井本英二 ( 他 5 名 ) : 化学増刊 13 “ 新しい高分子合成化学 ” 化学同人 ( 1964 ).
- 14) 川崎, 古川, 鶴田, 三枝, 加古川, 坂田 : 工化, 63 , 865 ~ 868 ( 1960 ).
- 15) 安田, 丹田, 高柳 : 工化, 69 , 304 ~ 309 ( 1966 ).
- 16) 井上, 喜田, 山本, 大河原, 井本 : 化工, 69 , 774 ~ 776 ( 1966 ).
- 17) 神原, 藤原 : “ 高分子分析ハンドブック ” 朝倉書店 ( 1969 ).
- 18) 高分子刊行会編 : “ 接着剤便覧 ” , 高分子刊行会 ( 1969 ).
- 19) 井本稔 : “ 新しい合成樹脂 ” 共立出版 ( 1964 ).
- 20) 岩田敬治 : ポリウレタン樹脂, 日刊工業新聞社 ( 1969 ).
- 21) 村橋, 小田, 井本 : “ プラスチックハンドブック ” 朝倉書店 ( 1963 ).
- 22) 鎌田仁 : 高分子実験学講座, 7 , “ 高分子材料試験法 ” 189 ~ 292, 共立出版 ( 1958 ).
- 23) F . ファイグル : “ 有機ハン点分析 ” 共立出版 ( 1958 ).
- 24) 合成樹脂工業技術研究会編 : “ 合成樹脂便覧 ” P . 484 , 産業図書 ( 1958 ).

**Systematic Identification of Synthetic High Polymers by Infrared Spectra**

Keiichi FUJITA, Masaru SHIMADA and Katsumi MIZUKI

Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,

531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, Japan.

Received June 30, 1973