
プラスチック・エラストマーの定性 レベルアップのための 赤外・ラマンの併用ガイド： ラマンの効果的活用法

赤外スペクトルでプラスチックやエラストマーの定性を行う場合、ラマンスペクトルを併用すると細かい識別が楽になる場合がある。ある種の構造（成分）に関しては、赤外では弱いがラマンでは強いピークが出るという特徴があるためである。

ラマンのこのような特徴が活かせる実例を網羅した実践ガイドである。
ラマンをお持ちなら活用されることをお勧めする。

■Takayama ライブラリーの構成

ポリマーに関しては次の2シリーズがある。

●スペクトルデータ集

「プラスチック・エラストマーの赤外スペクトル集」（透過版・ATR版・補正ATR版）

「プラスチック・エラストマーのラマンスペクトル集」

「プラスチック・エラストマーの赤外&ラマン：統合スペクトル集」（上下）

●スペクトルの読み方

「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)：マーカーピークによる構造類縁体の識別

「赤外・ラマンの併用ガイド：ラマンの効果的活用法」

■本書の制作動機

上記のデータ集制作の過程で、620種以上のポリマーの赤外とラマンスペクトルを診た。

構造の僅かな違いがスペクトルの微妙な差として反映される赤外スペクトルの精緻さに感激し、そういう知見も織り込んで「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」を制作した。

同時に、ある種の構造に関しては、並外れて強いピークを示すラマンの型破りな特徴にも驚嘆した。

従って、このような構造を含む共重合ポリマーの場合、この構造が低濃度であってもこれに由来するピークが明快に現れる。赤外だけで判断するよりも、単純明快に識別が出来ることに気づいた。

ラマンのこのような応用法も面白いと考え、このような小冊子にまとめて、上記のラマン関連のデータ集の付録とした。

一部の方から付録だけの提供を要望されたのをきっかけに、同じ内容で、独立書籍としても刊行。

各種官能基のグループ振動について、赤外とラマンの波数を並べて示している解説書は何冊もあるが、ラマンの特徴が判りやすい形にはなっていない。基盤知識の習得には有用であるが、定性への応用ガイドとしては間接的である。

本書は、ラマンの特徴を前面に出した構成にしたので、ラマンの特徴がストレート伝わるはずである。

ラマンを使っておられる分析技術者の皆さんへの、ラマンは ポリマーの定性という素朴な応用にも有効活用できますよ というメッセージのつもりである。

■本書のスタンス

<基本>

対象をプラスチックとエラストマーに限定、分析目的を定性（特に構造類縁体の識別）に限定、その上で、赤外に加えてラマンも併用すると識別が単純明快な例を具体的に示す。

<内容>

どのような構造が強いピークを示すか というラマンの特徴を先ず示し、次に このような特徴がプラスチックとエラストマーの定性（識別）にどのように役立つか 実例を列挙して説明する。

ガイドとしては具体的であるが、内容はかなり限定的である。

- ・赤外の併用を前提としており、ラマンだけで定性する場合のガイドとしては役に立たない。
すなわち 赤外で大筋の定性を行い、ラマンで類縁体の識別を行うという前提での説明である。
- ・ラマンの併用が有効なポリマーだけを取り上げ、併用効果のないポリマー、つまり、赤外だけで十分に識別が出来るポリマーのラマンについては、ほとんど触れていない。
- ・ラマン分光の原理や他の特徴（共鳴ラマン等）については、一切、触れていない。

■構成

どんな構造が強いピークを示すかというラマンの特徴（たとえば環の等方的膨張振動が強い）を理解しやすいように、全体としてはラマンスペクトルの特徴別に章を立てて、その特徴がポリマーの定性・識別にどのように活用できるかを具体的に示している。

この構成は、ラマンの特徴を理解する上では効果的であるが、ポリマーの定性のガイドとしてはやや基盤的であり直接的ではない。

このため、最後の「結び」で、各ポリマー別に ラマンがどう活かせるか、ポリマーを前に出している指針を示して、この弱点を補っている。

■掲載スペクトル

赤外とラマンの併用を前提としているので、ポリマーのスペクトルは赤外とラマンのペアを掲載している（赤外は透過スペクトルで、ラマンは励起光 532nm でのスペクトル）。

全てスペクトラ・フォーラム刊行のデータ集掲載のものと同じ（ただしサイズは縮小）。

■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 横・長辺リング綴じ、片面印刷、78 頁

部分カラー、

掲載スペクトル数：赤外/ラマン ペア 135 組、ラマン 7 点

価格（税前）：10,000 円



<参考>

本書の特長をご理解いただけるように、目次と頁見本 8 点を次頁以下に示します。

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

【目次による内容紹介】

赤外・ラマンの併用ガイド：ラマンの効果的応用法

< 目次 >

序論	1
A ラマンの特徴別応用法-1：環の膨脹振動	5
1章 環の膨脹振動：基本	6
2章 1000 cm ⁻¹ バンドによる定性：モノ置換ベンゼン環系	8
3章 1000 cm ⁻¹ バンドによる定性： <i>m</i> -置換ベンゼン環系	11
4章 1000 cm ⁻¹ バンドによる定性： <i>o</i> -置換ベンゼン環系	16
5章 1000 cm ⁻¹ バンドによる定性：複合タイプ：不飽和ポリエステル	17
6章 1000 cm ⁻¹ バンドによる定性：まとめと問題点	18
7章 1000 cm ⁻¹ バンドによる定性：トリアジン環	20
8章 環状オレフィンポリマーの識別	22
B 特徴別応用法-2：等核（準等核）多重結合の伸縮	26
9章 シアノ基（ニトリル等）伸縮振動	27
10章 C=C成分の分析：C=C伸縮振動	30
C ラマンの特徴別応用法-3：等核単結合の伸縮振動	40
11章 C-C伸縮振動：ビフェニル	41
12章 S-S伸縮振動：多硫化ゴム	47
D ラマンの特徴別応用法-4：ベンゼン環の伸縮&まとめ	48
13章 ベンゼン環の伸縮振動	49
14章 ナフタレン環の特性振動	58
15章 ベンゼン環の総まとめ	59
E ラマンの特徴別応用法-5：対になったC=O基の伸縮	60
16章 環状イミドのC=O伸縮振動	61
F ラマンの特徴別応用法-6：立体規則性 & 結晶性	66
17章 立体規則性ポリマーの識別	67
18章 脂肪族エステル系の識別：アクリル <i>vs</i> ポリエステル	71
まとめ&結び	73
19章 まとめ：ラマンの特徴的振動一覧	74
20章 結び：ラマンの定性への応用法：ポリマー別の指針	75

註：赤字の章については、次頁以下に頁見本を示している。

【7 頁見本】 ラマンの非常な特報の説明の例。ベンゼン置換体の場合、特定の 3 タイプの 1000cm^{-1} 付近に強いピークが現れる（ラジアル振動）

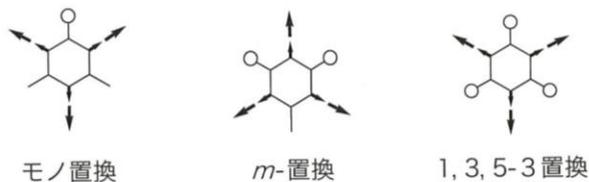
(2) ベンゼン置換体の場合：ラジアル振動他

1000cm^{-1} 付近に強いピーク（「 1000cm^{-1} バンド」と呼ぶ）を示すタイプがある。

(a) 「 1000cm^{-1} バンド」の主体：ラジアル振動

次の 3 タイプでは 1000cm^{-1} 付近に非常に強いピークが出る。これは 1 個置きの 3 個のカーボンが同位相で放射方向に伸びる環の振動で、「ラジアル振動」と呼ばれている。

前述のベンゼンの呼吸振動と面内変角振動の混合モードである。



以下、実例で、モノ置換体と m-置換体がどのように特徴的であるかを説明する。

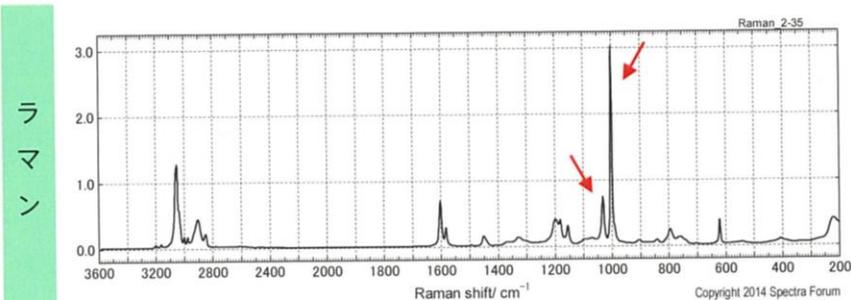


図-4 モノ置換体：ポリスチレン（構造式：前頁左下に記載）
 1002cm^{-1} がラジアル振動、 1030cm^{-1} は CH 面内変角

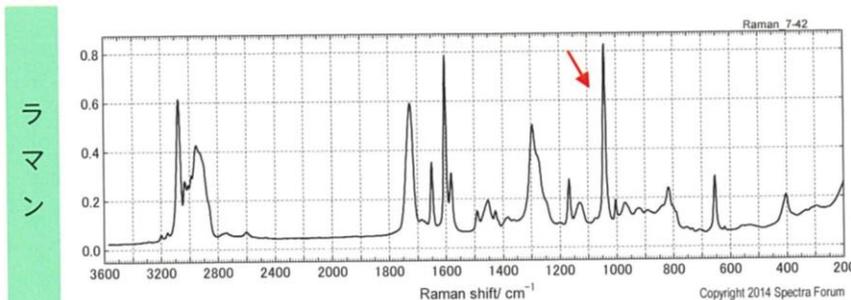


図-5 o-置換体：ジアリルフタレート樹脂硬化物（構造式：前頁左下）
 1040cm^{-1} は CH 面内変角振動のピーク

■モノ置換体および m-置換体の例

図-4 および 図-6 で、 1000cm^{-1} 付近に出ている非常に強いピークが ラジアル振動によるものである。ラジアル振動のピークがない p-置換体（図-7）と比較してみると、その特徴が良く理解できる。

<参考>

モノ置換体（図-4）の 1030cm^{-1} の小さいピークは ベンゼン環の CH 面内変角振動（前頁下段参照）に由来するもので、これを伴うのがモノ置換タイプの特徴である。

(b) その他の「 1000cm^{-1} バンド」

o-置換体（図-5）でも 1040cm^{-1} 付近に強いピークが目立つが、これもラジアル振動ではなく、ベンゼン環の CH 面内変角振動由来である（前頁左下参照）。

尚、1, 3, 5-置換体は該当例が見当たらないが、第 6 章のトリアジン環が同等である。

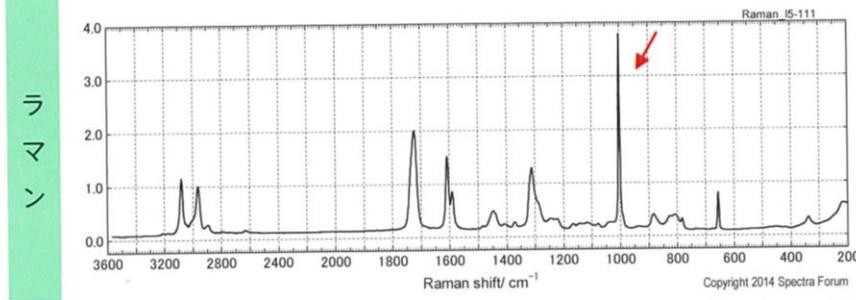


図-6 m-置換体：ポリエチレンイソフタレート（構造式：前頁左下に記載）
 1003cm^{-1} がラジアル振動のピーク

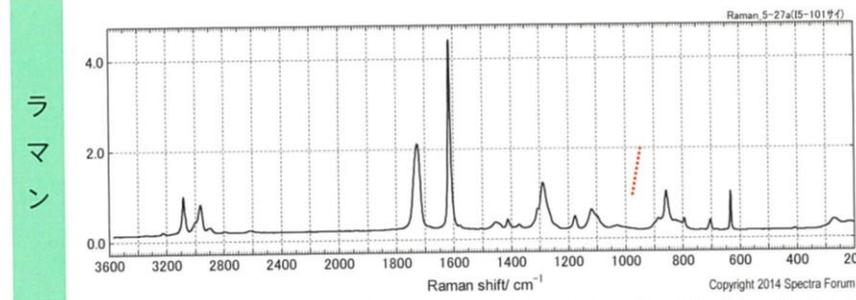


図-7 対照：p-置換体：ポリエチレンテレフタレート（構造式：前頁左下）

【13 頁見本】 前頁で説明した 1000cm^{-1} バンドの応用例。共重合している低濃度のイソフタル酸の検出が赤外よりも容易。

第3章 1000cm^{-1} バンドによる定性： m -置換ベンゼン系 2. 共重合体の識別

p -置換構造のポリマー中の 共重合 m -置換成分検出は、ラマンの方が赤外よりも単純明快である。

(1) イソフタル酸変性ポリエチレンテレフタレート系

ポリエチレンテレフタレート (PET) には共重合体が多い。物性の改良のためであり、代表がイソフタル酸の少量共重合である。

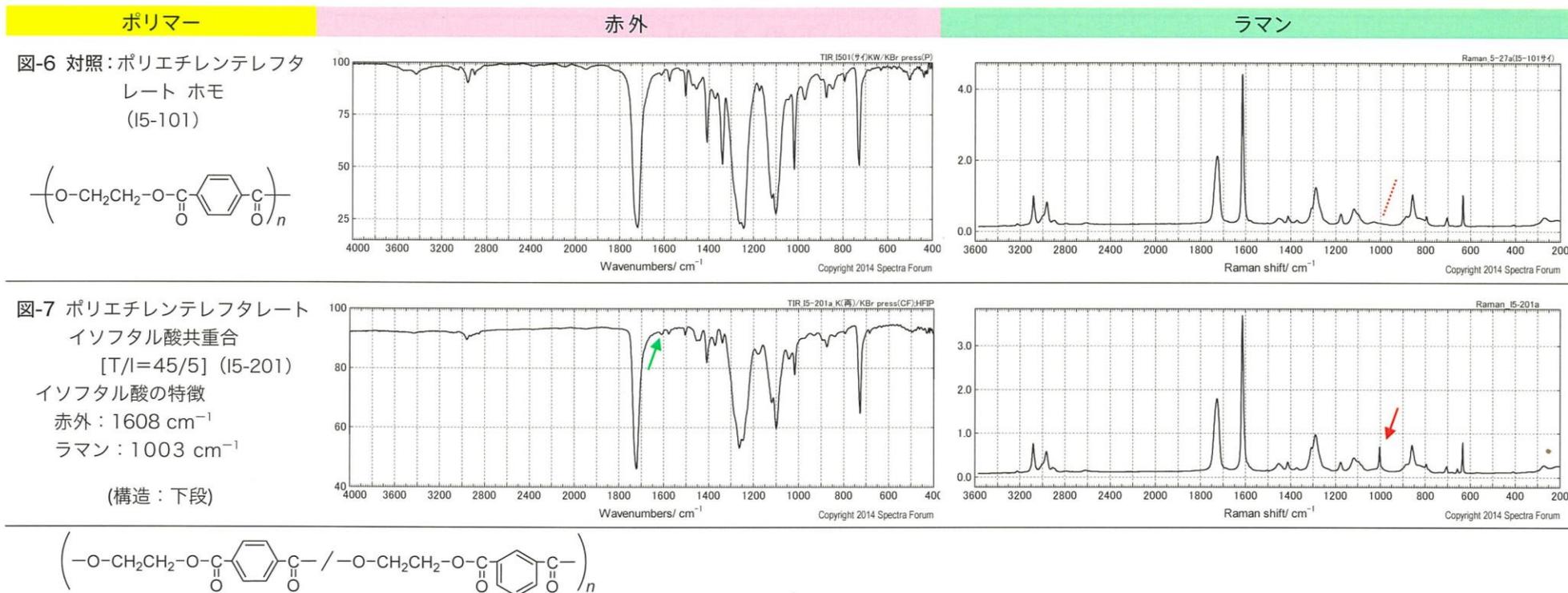
■赤外

イソフタル酸の特徴は、 1608cm^{-1} 付近のベンゼン環のピークがやや強いことである (11 頁の図-1 参照)。

下の図-7 のスペクトルを綿密に眺めれば、 1608cm^{-1} 付近のピークがホモ PET (図-6) よりも僅かに強いことから、イソフタル酸の存在が確認できる。

■ラマン

図-7 のラマンでは、 m -置換ベンゼン環のラジアル振動のピークが 1000cm^{-1} 付近に明かに認められることから、考えるまでもなくイソフタル酸の共重合体であると判る。



[27 頁見本] シアノ基 (ニトリル) の検出。赤外では C≡N 伸縮が分子内環境によっては弱い場合もあるが、ラマンでは変わらずに強い

9章 シアノ基 (ニトリル) の分析 1. 定性・識別への応用

(1) 一般的シアノ基：赤外もラマンも強く出る

通常のニトリルやシアノ化合物の場合、シアノ基の C≡N 伸縮振動に由来するピークが 2245cm⁻¹ 付近に現れ、一目で判る特徴となる。

一例を図-1 に示す。

赤外もラマンも C≡N 伸縮ピークは明快である (2240 cm⁻¹ 付近)。

(2) 赤外は弱くラマンは強いシアノ基

●シアノアクリレート硬化物 (図-2)

C≡N 基/ C=O 基の比率は図-1 と同じく 1/1 であるが、赤外では C≡N 伸縮の強度は C=O 伸縮と比較すると大幅に低下している。

赤外の場合、C≡N 基に対する α-炭素に、C=O 基、フェニル基、ハロゲンが結合すると強度が低下するためである。

ただし、ラマンでは変わらずに強いので、C≡N 基を見落とすことはない。

尚、図-2 の赤外は、透過スペクトルなので辛うじて検出できるが、ATR ではもっとピークが弱くなり検出しにくいので注意が必要である。

(3) 参考

シアネート樹脂プレポリマーでは、逆に赤外が強くラマンは弱い (図は省略)

ポリマー

赤外

ラマン

図-1 アクリロニトリル/
アクリル酸メチル共重合体
[1/1 by mol] (F1-201b)

C≡N 伸縮

赤外：2241 cm⁻¹

ラマン：2239 cm⁻¹

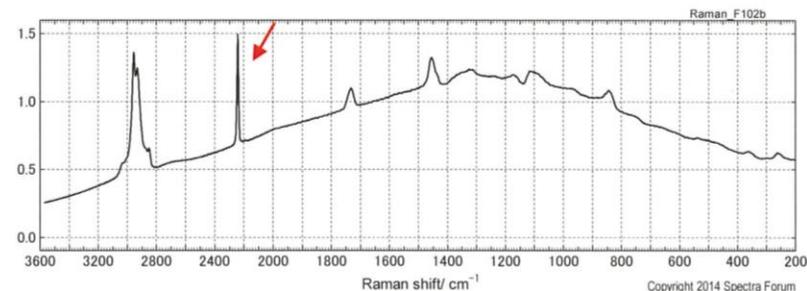
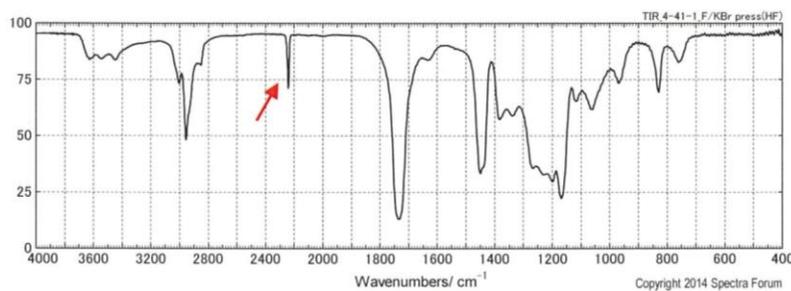
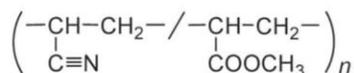
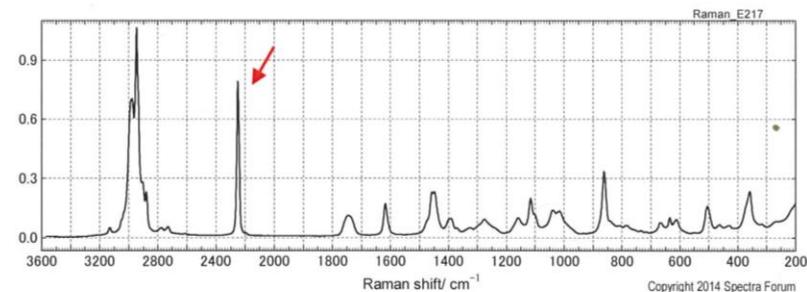
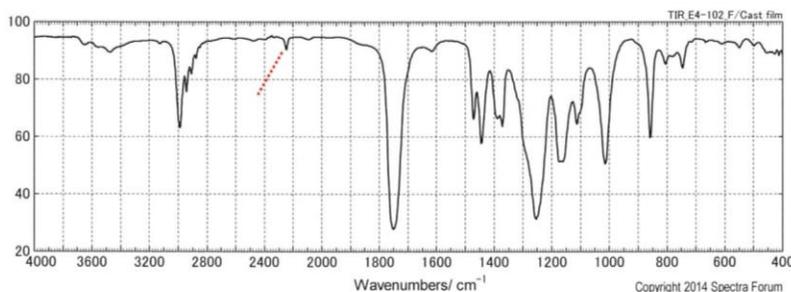
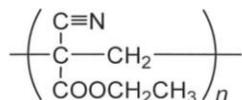


図-2 シアノアクリレート
硬化物 (E4-102)

C≡N 伸縮

赤外：2245 cm⁻¹ 微弱

ラマン：2250 cm⁻¹ 強い



【頁見本】 ラマンでは C=C 伸縮振動が赤外よりも強いので、微量の C=C 成分を検出しやすい。

(第 10 章 C=C 結合 3. 微量 C=C)

(3) ニトリルゴム変性アクリロニトリル/アクリル酸メチル共重合体

図-14 のアクリロニトリル/アクリル酸メチル共重合体は 塗料用樹脂であり、
図-15 のニトリルゴム変性アクリロニトリル/アクリル酸メチル (アクリロニトリルとアクリル酸メチルをゴムへ共グラフト、Barex[®]) は成形用材料である。

両者の成分的な違いは、後者にはニトリルゴム由来ののブタジエンがあるという
ことしかない。

識別は、ブタジエンを検出できるかがポイントになる。

■赤外

図-15 では、C=C 伸縮は検出できない。

CH 面外変角由来のピークが 969cm^{-1} に出ているが、アクリル酸メチルの
ピークと重なるので、簡単には識別できない。

■ラマン

図-15 では、C=C 伸縮由来のピークが強くないけれど 1669cm^{-1} に明確に
認められるので、図-14 との識別は容易である。

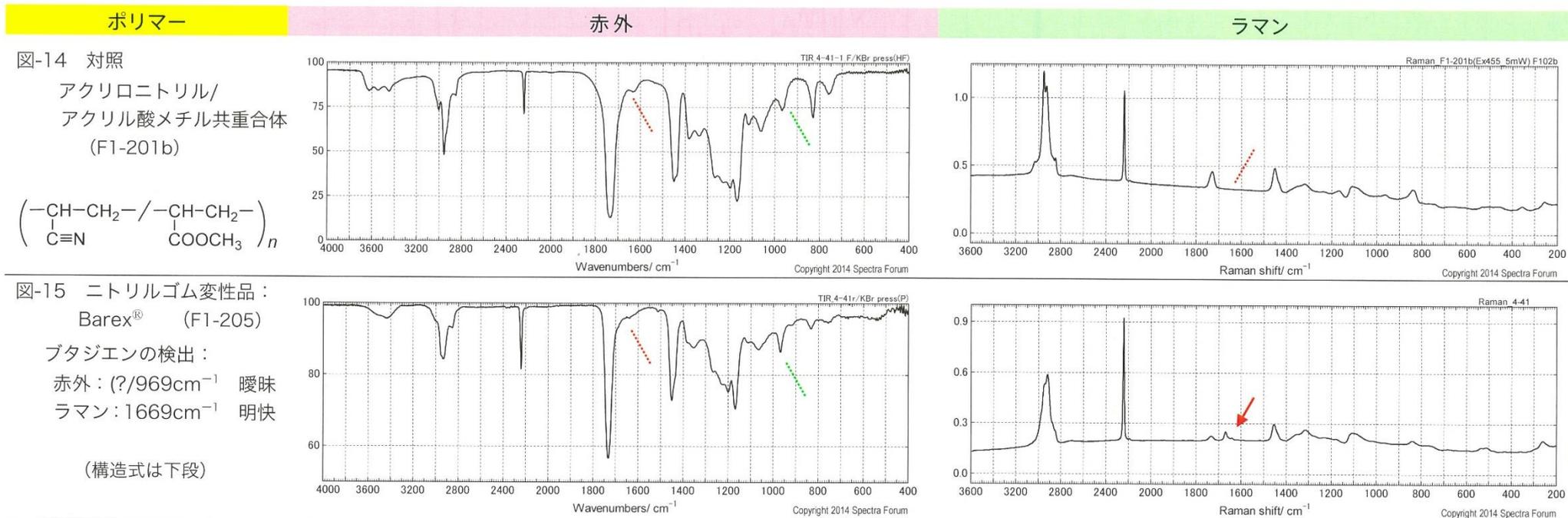
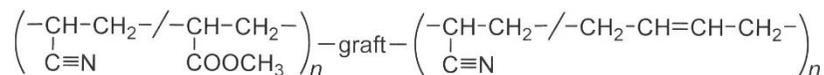


図-15 の構造：商品名：Barex ブタジエン濃度：6.4%



【42 頁見本】 ラマンでも、C—C 伸縮振動は目立たない。例外的にビフェニルの C—C ブリッジの伸縮振動は明快で、ビフェニルの確認に有効。

(第 11 章 C—C 伸縮振動：ビフェニル)

(2) ポリサルホン

下に示す 3 種類が代表的である。

■赤外

ポリサルホン類という判断は容易であるが、グループ内の識別はやや面倒。

CH₃ 基がある図-4 は、2980cm⁻¹ 付近の CH₃ 伸縮のピークで識別できるが、

図-5 の場合、ビフェニルを示唆するピークは無いので識別はやや面倒である。

■ラマン

図-5 の場合、ビフェニルの C—C ブリッジの伸縮振動が 1289cm⁻¹ に強く出ているので、単純明快に識別できる。

ただし、それ以前に、ポリサルホン類であるという全体像は連想しにくいので赤外との併用が有効である。

ポリマー

赤外

ラマン

図-3 対照：

ポリエーテルサルホン
(M1-101)

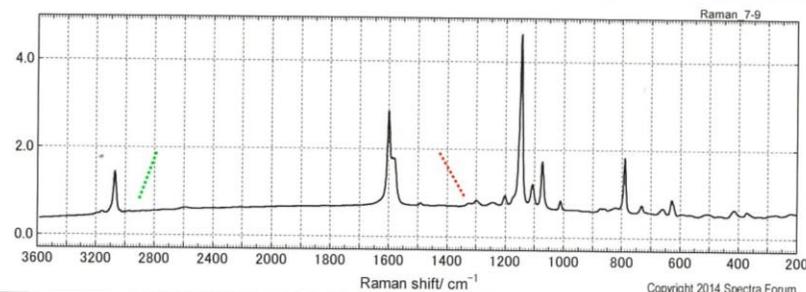
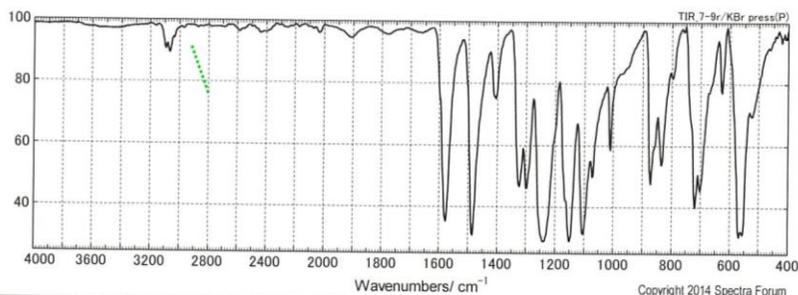
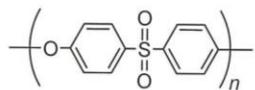


図-4 対照：ポリサルホン
(M1-103)

特徴：CH₃ 基

赤外：2980/1363 cm⁻¹

ラマン：cm⁻¹2980 付近

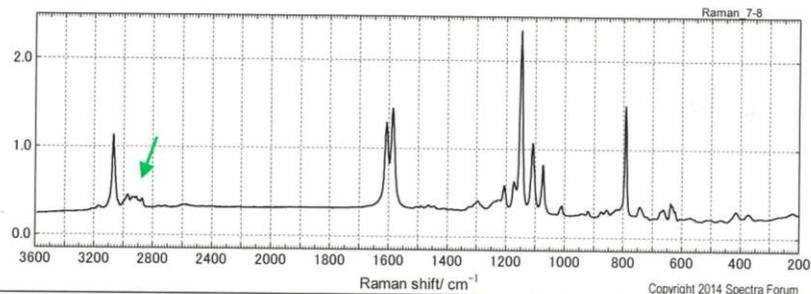
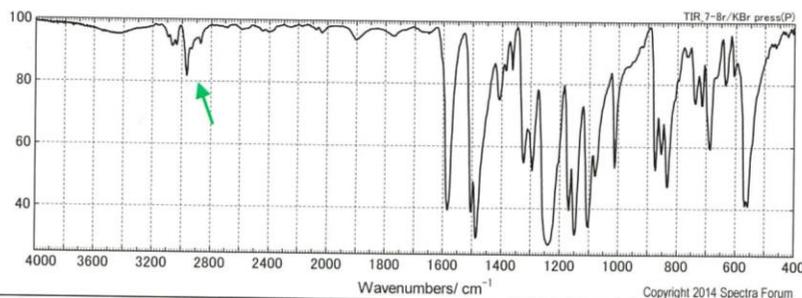
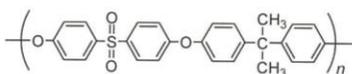
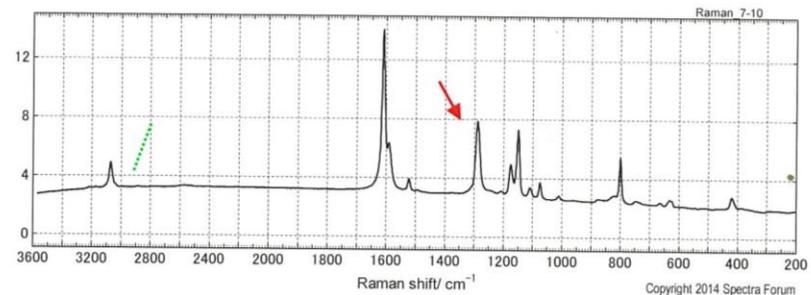
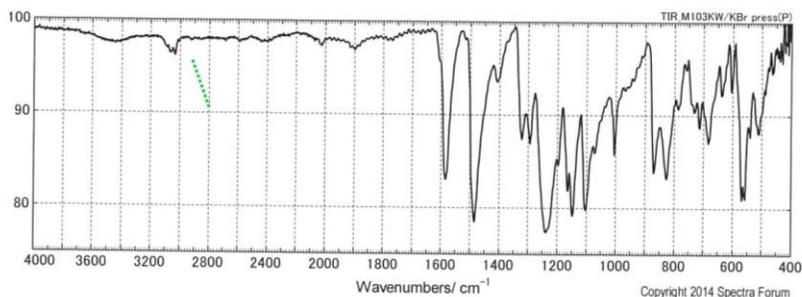
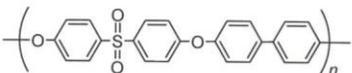


図-5 ポリフェニルサルホン
(M1-105)

特徴：ビフェニル C—C 伸縮

ラマン：1289cm⁻¹



【58 頁見本】 赤外ではベンゼン環の存在は示唆されるがナフタレン環であると示唆されない。ラマンではナフタレン環の特徴が現れる。

第 14 章 ナフタレン環の特性振動

芳香族系のポリエステルやポリウレタンであるという全体像把握は赤外が優れ、ナフタレン環の確認はラマンが単純明快。

(1) 2,6-ナフタレン系

半芳香族系および全芳香族系ポリエステルがある。前者の例を図-1 に示す。

■赤外

次のピークからベンゼン環が確認できる。

ベンゼン環の伸縮： $1600/1500\text{ cm}^{-1}$ の 2 本

位置は普通のベンゼン環であるが、強度が、 1600 cm^{-1} は中程度で 1500 cm^{-1} は弱い という組合せは、2,6-ナフタレンに特徴的。

■ラマン

次の 2 点が特徴的でありナフタレン環が単純明快に示唆される。

①環の伸縮： 1635 cm^{-1} 。通常のベンゼン環よりも高波数

② 1390 cm^{-1} ：素性不明であるが、ナフタレン環の特徴

(2) 1,5-ナフタレン系

ナフチレンジイソシアネート (NDI) 系ポリウレタンがある (図-2)。

■赤外

次のピークからベンゼン環は確認できるがナフタレン環は連想困難。

環の伸縮： 1600 (弱) / 1500 cm^{-1} の 2 本。

■ラマン

次の 2 点が特徴的でありナフタレン環が示唆される。

①環の伸縮： 1589 cm^{-1} 。通常のベンゼン環より僅かに低波数

② 1374 cm^{-1} ：素性不明であるが、ナフタレン環の特徴

ただし、図-2 はモデルポリマーであり、いわばハードセグメント 100%。ソフトセグメントが加わると、組成比に従いピークは弱くなる。

ポリマー

赤外

ラマン

図-1 ポリエチレンナフタレート

(I7-101)

ベンゼン環伸縮

赤外： $1601/1502\text{ cm}^{-1}$

ラマン： $1635/1390\text{ cm}^{-1}$

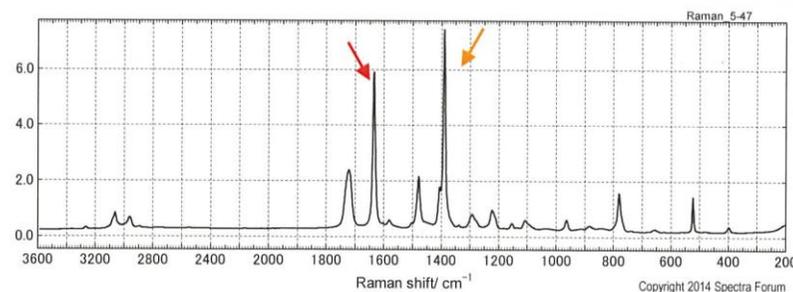
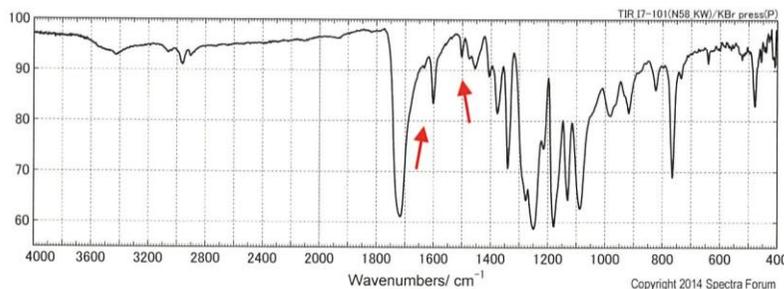
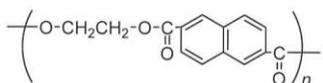


図-2 規則性ポリウレタン：

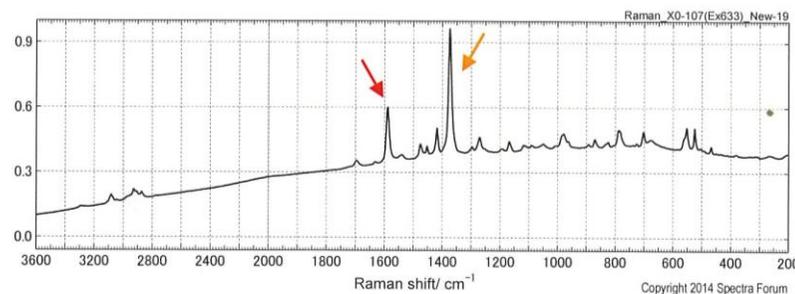
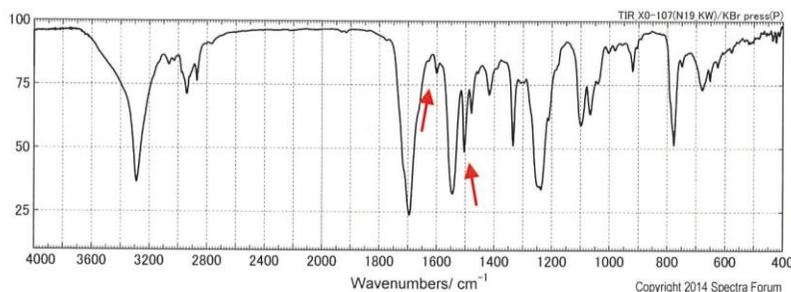
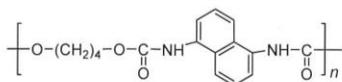
NDI/1,4-ブタンジオール系

(X0-107)

ベンゼン環伸縮

赤外： $1602/1504\text{ cm}^{-1}$

ラマン： $1589/1374\text{ cm}^{-1}$



【67 頁見本】 ポリスチレンやポリ乳酸には、結晶性と非晶性タイプがある。ラマンでは結晶特有のピークが出るので識別容易。赤外はピーク幅の違いのみ

第 17 章 立体規則性ポリマーの識別 1. ポリスチレン

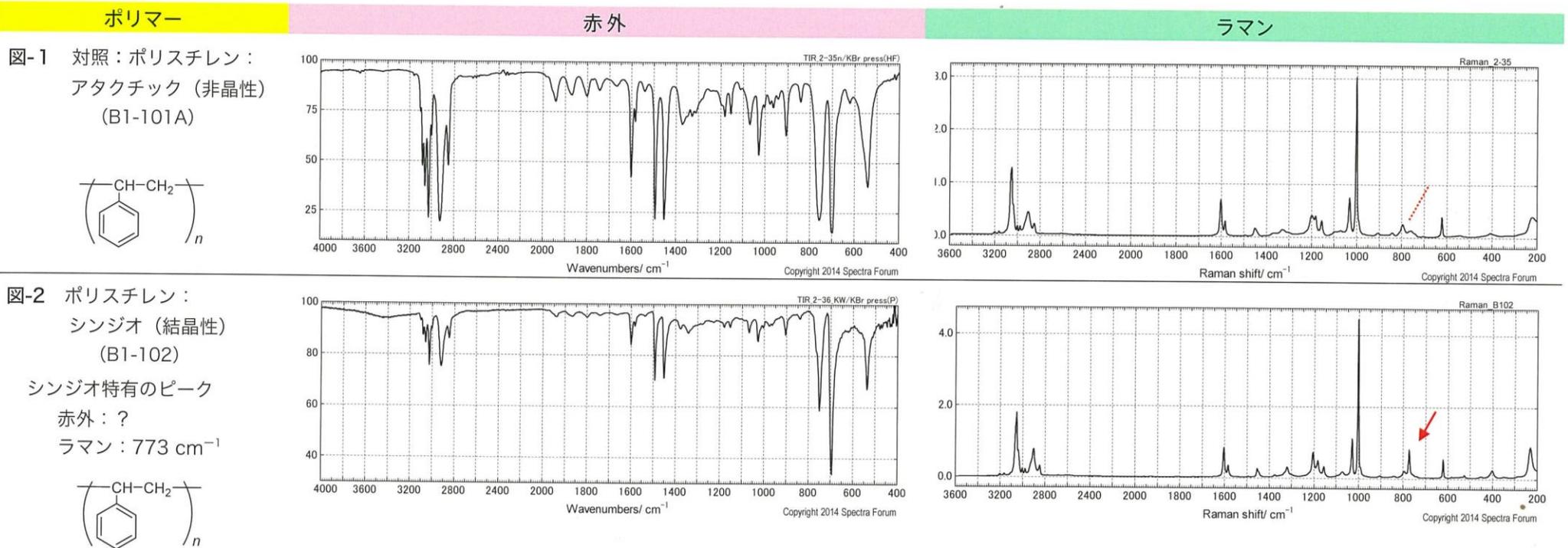
以前からあるポリスチレンは非晶性のアタクチックであるが、近年は結晶性のシンジオタクチックポリスチレンも製造されている（ザレック：出光興産）。

■赤外

シンジオだからといって特有のピークが出ることはない（熱処理すれば別）。ただしピーク幅に着目すれば両者を識別できる。すなわち、シンジオタクチック（図-2）はピークがシャープである（特に、750、695、536 cm^{-1} ）。

■ラマン

ピーク幅にはほとんど差は見られない。ただし、シンジオタクチックでは、773 cm^{-1} に特有のピークが出るので、赤外よりは単純明快に識別できる。かつ、他のポリマーと複合された場合にも識別しやすい。



【75 頁見本】 結びとして、併用すればラマンの特徴が活かして、定性・識別が楽になるプラスチックとエラストマーをリストアップしている

第 20 章 まとめ：ラマンの定性への応用法：ポリマー別の指針

熱可塑性プラスチック

ポリマーグループ		ラマン利用の効果	頁	該当ポリマー
A1	ポリエチレン系			
A2	ポリプロピレン			
A3	ポリブテン等			
A4	環状オレフィンポリマー	△識別	23	環状オレフィンポリマー (A4-)
B1	スチレン系	シンジオの識別	67	シンジオタクチックポリスチレン (B1-102A)
		ジエンゴムの検出	35	耐衝撃性ポリスチレン (B1-201)、MBS 樹脂 (B1-231)
B3	ポリ(<i>p</i> -キシリレン)系	▲意味不明 1000cm ⁻¹ バンド	19	ポリ(<i>p</i> -キシリレン)系 (B3-101)、ポリ(クロロ- <i>p</i> -キシリレン) (B3-105)
		ベンゼン環が判りやすい	57	ポリ(α -パーフルオロ- <i>p</i> -キシリレン) (B3-107)
C1	ポリ塩化ビニル			
C2	ポリ塩化ビニリデン			
C3	フッ素樹脂			
D1	ビニルアルコール			
D2	ビニルアセタール			
D3	ポリ酢酸ビニル			
E	ポリアクリル酸エステル	△脂肪族ポリエステルと識別	71	ポリアクリル酸エステル系 (E1-)、ポリメタクリル酸エステル系 (E2-)、
E4	硬化型アクリレート	シアノ基の検出	27	シアノアクリレート硬化物 (E4-102)
F	ポリアクリロニトリル	ジエンゴムの検出	36	ニトリルゴム変性アクリロニトリル/メタクリル酸メチル共重合体 (F1-205)
G	セルロース系			
H	ポリエーテル			
I1	ポリカーボネート			
I4	脂肪族ポリエステル	△アクリル酸エステルと識別	73	脂肪族ポリエステルの大半 (I3-)
I5	半芳香族ポリエステル	共重合イソフタル酸検出	13	イソフタル酸変性ポリエチレンテレフタレート (I5-201)、イソフタル酸変性 PCT (I6-211)
		ナフタレートの確認	58	ポリエチレンナフタレート (I7-101)、ポリブチレンナフタレート (I7-103)
		フルオレン環の確認	46	フルオレン系ポリエステル (I7-201)
I9	全芳香族ポリエステル	ビフェニルの確認	44	液晶ポリエステル エコノール (I9-201)、液晶ポリエステル Xydar (I9-201a)
		ナフタレン環の確認	58	液晶ポリエステル Vectra (I9-202)
		イソフタル酸の確認	13	ポリアリレート U ポリマー (I9-211)、ポリアリレート ユニファイナー (I19-221、I9-225)
J1	芳香族ポリケトン	<i>m</i> -置換体の確認	11	ポリエーテルケトンケトン (J1-105)
J2	脂肪族ポリケトン			