
「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.2

実践マニュアル (1)：逆引き式 未知スペクトルの定性法

■ シリーズの構成

スペクトルデータ集の活用編として、赤外スペクトルの読み方に関する具体的な指針を4冊で提供。

「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 赤外スペクトルの読み方：基盤編

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

Vol.4 主要ポリマーのピークの帰属集

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書であり、定性に必須ということではない。

■ 本書が提唱する定性のスキーム

<章の構成>

ポリマーのスペクトルを基本的な特徴から12タイプに分類、各タイプに1章ずつ割り当て、各章にはそのような特徴があるスペクトルを集めてある。

<定性手順>

- ① サンプルのスペクトルを眺めて「基本的な「特徴」を把握、その特徴に合致する章に直行
- ② 各章では、第二の特徴に従って頁がレイアウトされているので、第二の特徴が一致する頁に直行
- ③ その頁には、そのような第二の特徴を持つスペクトルが並べられており、各スペクトルには相互識別の指標になる特徴が付記されているので、順番に眺めて特徴が一致するものを探す

<Vol.3 との連携>

基本的手順は以上である。

構造類縁体が余り多くないポリマーについては、最終レベルの答えが Vol.2 内に用意されている。

ただし、類縁体が多いグループについては（たとえばポリアミドは、40種類もの類縁体がある）、本書では「ポリアミドである」という中間の答えの提示にとどめ、その先の、グループ内の細かい識別は、Vol.3 のポリアミドの章に移って、更に細かい特徴（マーカーピーク）に注目して行う仕組みである。

従って、ポリアミドであることが最初から分かっている場合には、本書はスルーして、Vol.3 内のポリアミドの章へ直行する使用法を想定している。

■ 本書の狙い

● 一義的：未知スペクトルの定性

特別な知識を必要とせず、手順に従うだけでそのスペクトルが何であるか、正解に辿り着くこと。

● 副次的：スペクトル読解力の涵養

機械的な「検索」ではなく、スペクトルを眺めて「特徴を読み取る」という能動的な要素があるので、繰り返し使っている内に、赤外スペクトルを読む力が自然に身に着くことが期待できる。

データベースにないポリマーについても、ポイントとなる構造を推定することができる。

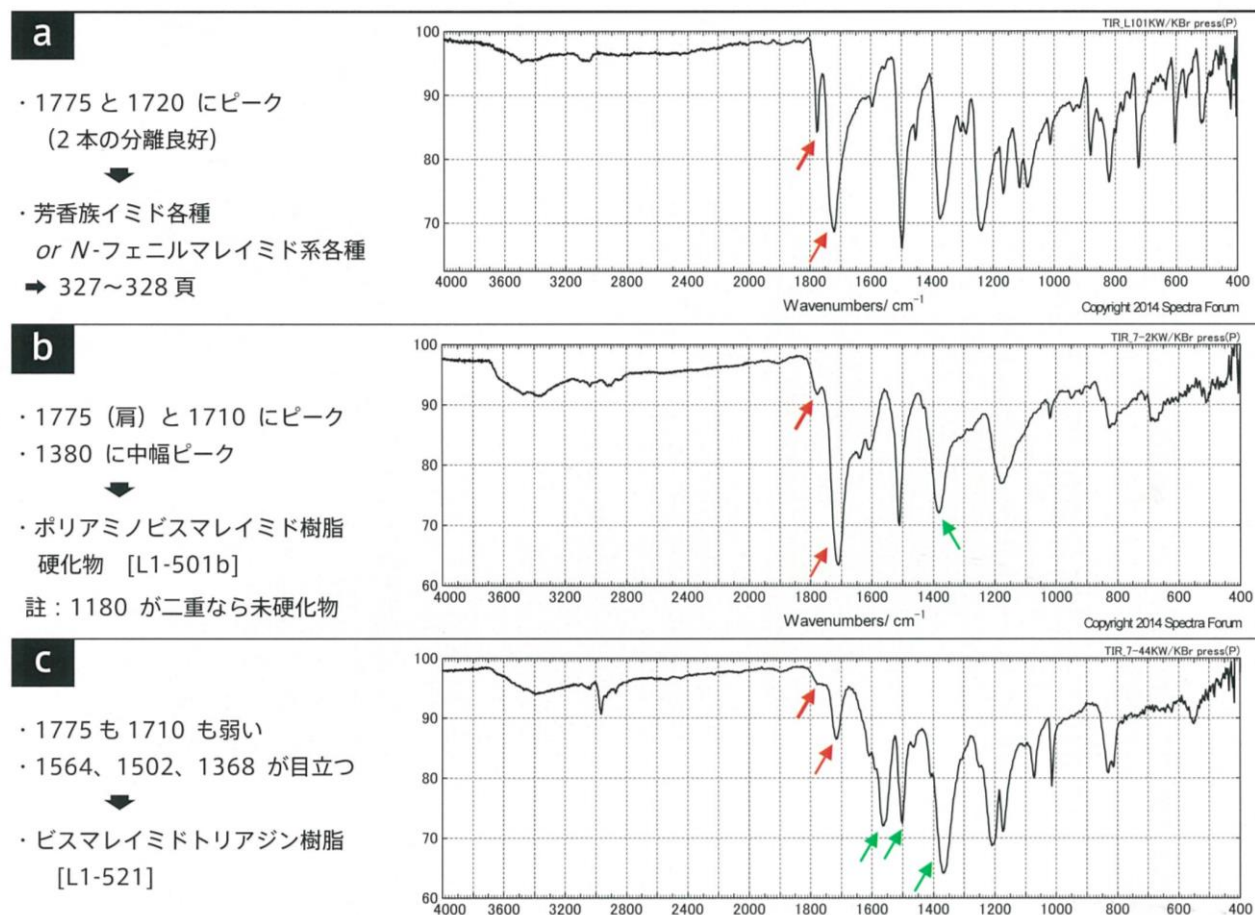
■ 本書の思想等 次頁を参照願う

■ 頁のイメージ見本

最上段（「6章」という見出し）が、基本的な特徴を表し、その下の2行が、第二の特徴を表す。これらタイトルゾーンに記載された特徴は、その頁に共通である。

a、b、c・・・：上の特徴を持つスペクトル群。個々の特徴が付されているので識別は容易。

6章	C _h 領域（2000～1760 cm ⁻¹ ）にピークあり。強度は問わず	
3	1775 と 1740～1710 cm ⁻¹ のペア。前者は弱く 後者は強い	
(1)	1380 cm ⁻¹ 付近に中幅ピークあり	註：5員環イミド系



■ 仕様等

著者：高山 森（スペクトラ・フォーラム、元三菱化学）

本体：A4、130 頁、リング製本、部分カラー印刷、収載スペクトル数：433 個

付録 CD：構造式（本文中の各スペクトルに対応）、各種索引（紙版は別売り）

単価（税前）：35,000 円

セット価格：Vol.1～3（3冊）：85,000 円 Vol.1 & 2：58,000 円 Vol.2 & 3：67,000 円

（一括購入でなく、分割でのセット購入でも構いません）

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

その他の参考事項

■ 「逆引き式」の意味

既存の赤外解説書に書かれているのは、専ら、「こういう構造では、ここにピークが出る」というような構造が先に来る説明である。基礎としては不可欠であるが、定性の直接的な指針にはならない。

定性に必要なのは、「こういうピークなら、このポリマーである」というようなピークが先に来る指針であり、構造が先に来る指針に対して、辞書でいう「逆引き」の関係になる。

本書は、このような「逆引き」の指針を前面に出している。

■ 高山式定性スキームの基本

「逆引きの指針」で定性するとはいうものの、数多くのポリマーが各 1 個の指針で識別できるはずがない。こことここにピークがある というように「複数」の指針が必要である。

複数の指針に合致するスペクトルを選び出すために、Decision Tree 法（決定木法）として昔から知られている解析法を採用した。

たとえば、「 1740 cm^{-1} にピークがあるか？ Yes or No」というような設問に答えることを繰り返して正解に辿り着く解析法である。

結論として、本書が提供する定性マニュアルの基本は、Decision Tree 法を用いて、複数の「逆引き指針」を設問にして、合致するものを選び抜くやり方 ということになる。

■ 本書の独自性

ただし一般的な Decision Tree 法ではなく、独自方式を考案した。

① 「並列式 Decision Tree 法」の考案

Decision Tree 法が適切であるとしても、1 本の Tree で数多くのポリマーの照合を行える訳がない。「Yes or No」の繰り返し回数が余りに多くなり、実行する気にならないためである。

本書では、旗印が異なる 11 本の Tree を設け、各 Tree 内での「Yes or No」の回数を減らした。

サンプルスペクトルの特徴を読んで、その特徴に合致する Tree を最初に選択する方式である。

前頁の例でいうならば、6 章が 6 本目の Tree に相当する。

② Tree の旗印の定め方：「波数領域の格差」に立脚

「並列式 Decision Tree 法」では、どういう旗印の Tree を立てるかが決定的に重要であるが、本書では、波数領域を分割した上で、「この波数領域にピークがある」ということを旗印にしている。

波数領域を次頁に示すように 12 の領域に分割する。小さいピークでも特徴になる領域があれば、強いピークでなければ特徴にならない領域もある。このような格差を考慮して、旗印を定めている。

③ スタイルは「テーブル式」

Decision Tree 法でありながら、前頁に示したように外観は「テーブル式」を採用。

標準スペクトルが掲載できるので、サンプルスペクトルと一致しているかどうか、即座に判断可能。

■ スペクトルのスタイル

掲載しているスペクトルは、透過法で測定した透過率表示のスペクトルである。

ただし、提示している特徴は ATR スペクトルでも共通なので、ATR スペクトルユーザーも使用可能。

■ 制作の動機

現役時代、著者にとって、赤外スペクトルの定性は 謎解きにも似て知的な楽しい作業であり、これをコンピュータに任せるのは勿体ないという思いで、自分なりのやり方でスペクトルを読んでいた。

10 年以上前から、著者流のアナログな定性法をセミナーで講義してきた。

幸いにも高い評価をいただいたことに力を得て、内容を充実させた上で刊行することにした。

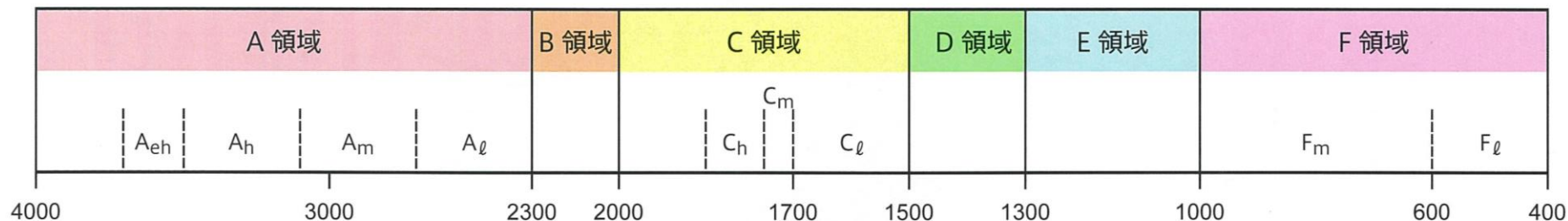
定性に関しては世間に手引書が皆無なことと、赤外の解説書にも色々あるが、スペクトルの定性法に関しては、スペクトルを沢山眺めた経験者がノウハウに基づいて書くべきであるという思いが後押しした。

【頁見本】 高山式定性法のポイント-1：波数領域の分割

下図のように分割して、どの領域にピークが出ているかを眺めると、スペクトルの基本的な特徴が把握しやすい。

小さくてもピークが出れば特徴になる領域（スペクトルの過疎領域）、強いピークしか特徴にならない領域（過密領域）、ピークが出て当たり前の領域（共通領域）があるという、波数領域の格差の認識がスペクトルの定性の基盤。

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 エステルの 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

【頁見本】 高山式定性法のポイント-2：スペクトルを眺めて基本的特徴を掴む
 掴んだら、その基本的特徴に合致するスペクトルを集めた章へ直行、一致するものを探す。
 「基本的特徴」の把握法の根幹は、前述の「分割波数領域」のどれにピークがあるかということ。

1. 定性・識別の手順：全体のフロー

(1) 全く未知スペクトルの場合

スペクトルを眺めて基本的な特徴（集団の特徴）を掴みこれに該当する章（1～12章）へ直行する。

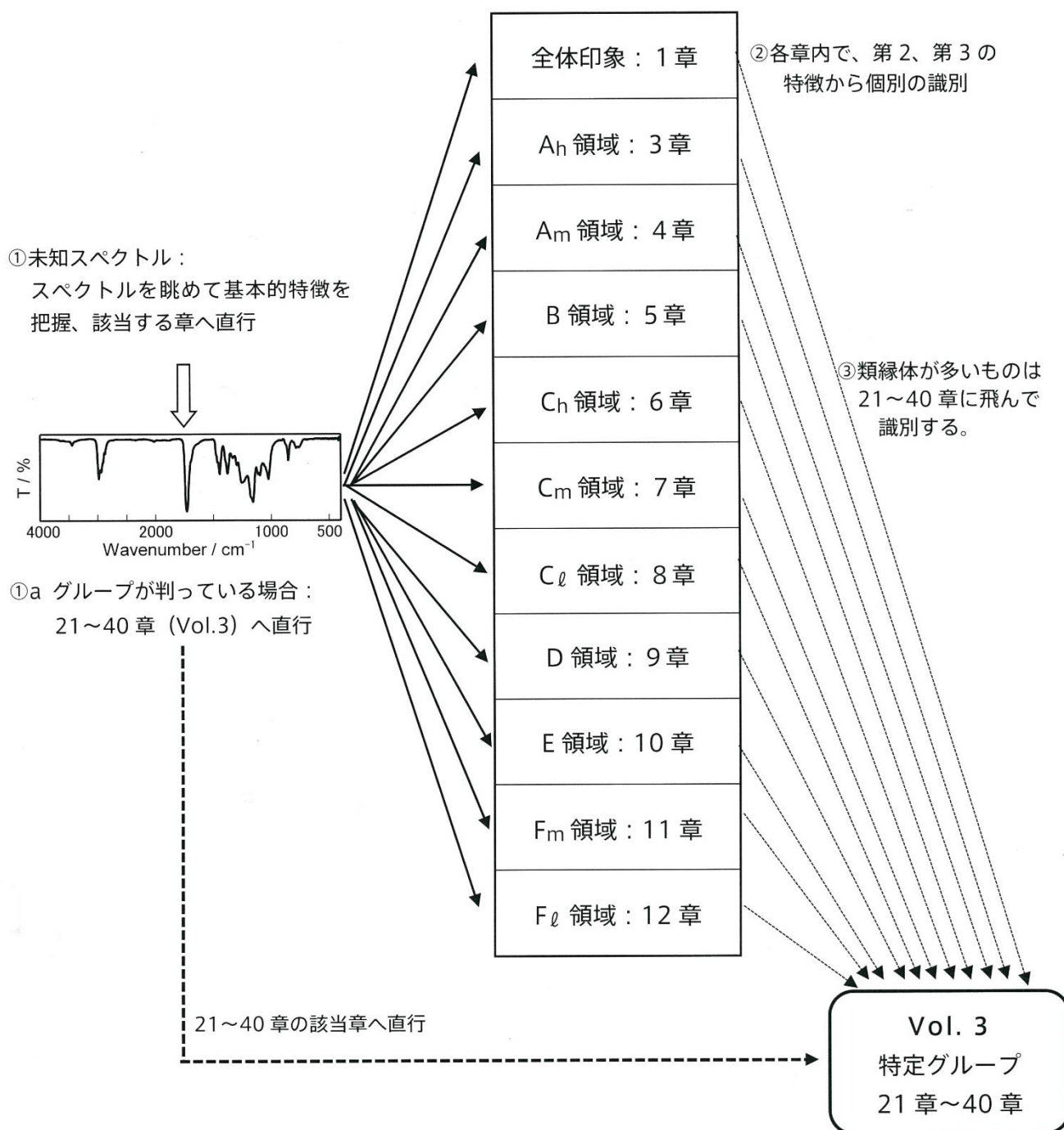
章内では、第2、第3の特徴から個別の識別を行う。

類縁体が多いものは章内での完結ではなく、続けて Vol.3 の21～40章に飛んで識別する2段階式になる。

(2) どういうグループか判っている場合（かつ類縁体が多いグループ）：

最初から、21～40章の該当する章へ直行し、グループ内の識別を行う（この方が無駄がない）。

該当するグループが21～40章の対象外の場合には、索引を用いる（ガイド-18頁参照）。



解説：外見は異なるが、やっていることは並列式の「Decision Tree」法そのものである。

1章～12章はスペクトルの特徴が旗印の11本のツリーで、21～40章は、別の林にある20本のツリー。

更に、多くの章では、複数の小さいツリーを設けて効率化を図っている。

【頁見本】 高山式定性法のポイント-3：「並列式 Decision Tree 法」によるスペクトルの照合法

各章内に収載された基本パターンは類似するスペクトルの中からサンプルと一致するものを選び出すのに、「Decision Tree 法」を採用。ただし、独自に考案した「並列式」である。

考え方は「Decision Tree 法」であるが、外観スタイルは標準スペクトルを並べたテーブル式である（次頁の見本参照）、

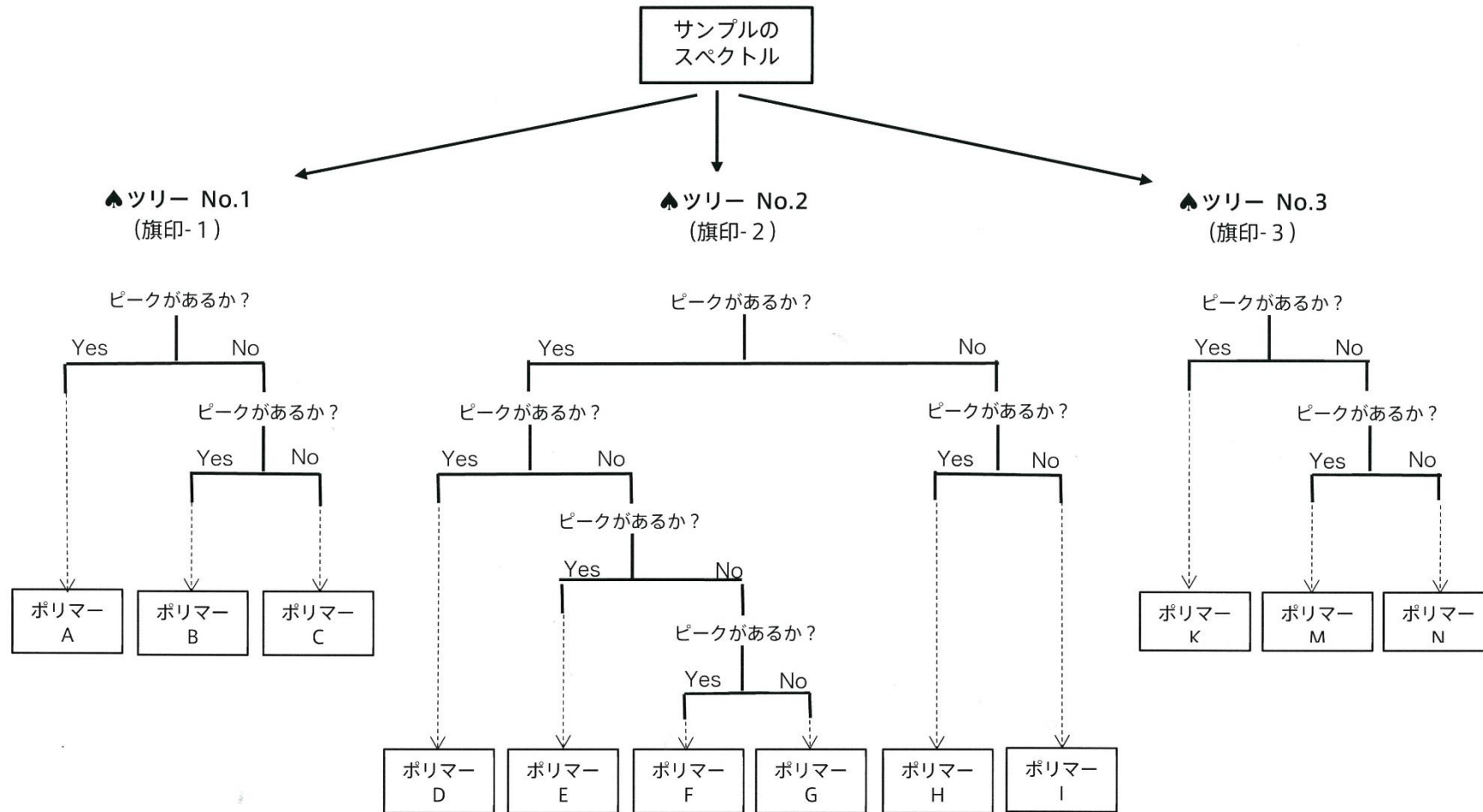


図-2 並列式 Decision Tree 法による定性の概念図

複数のツリー（図では3本）を設けることで、個々のツリーのサイズが抑えられる。旗印がサンプルスペクトルの特徴と一致するツリーを選んで直行する。

【頁見本】

本文の見本。1250 cm^{-1} 付近に強いピークがあることが特徴のポリエステルへの識別。
 a, b, c・それぞれの特徴を明示しているので、サンプルと一致するものを見つけるのは容易。
 照合の論理は「Decision Tree 法」であるが、外観はツリーではなくテーブル式。
 標準スペクトルを添付できるのがテーブル式の最大の利点。

7章	C_m 領域 (1760~1710 cm^{-1}) に強いピークあり	(2) 単純エステル
6	個性派 -1 : 1300~1050 域の最強ピークが 1270~1200 域、かつ、突出	
(1)	790 cm^{-1} 付近に中強度のピークあり	註：脂肪族&脂環族ポリカーボネート

a

- ・ 1255 付近が突出
- ・ 1100 にシャープなピーク
- ↓
- ・ 脂環族ポリカーボネート：
デュラビオ™
- [I2-212a]、[I2-212b]

TIR I2-212a(207a-CLr) F/KBr press(CF).CLF
Copyright 2014 Spectra Forum

b

a に酷似するが

- ・ 全体にやや幅広
- ・ 1100 のピークなし
- ↓
- ・ ジエチレングリコールビスアリル
カーボネート：CR-39™ [R1-111]

TIR 7-43KW/KBr press(P)
Copyright 2014 Spectra Forum

c

- ・ 幅広の強ピークが 1200 域に
(ピークトップ：1224)
- ↓
- ・ ポリエチレンカーボネート
[I2-101]

TIR I2-101(64.obt)/Cast film on KBr.DMC
Copyright 2014 Spectra Forum

d

c に酷似するが

- ・ 978 にピーク
- ・ CH_x 伸縮が高波数：
d は 2987、c は 2967
- ↓
- ・ ポリプロピレンカーボネート
[I2-102]

TIR I2-102(100 r CLr).obt/Cast film on KBr.CLF
Copyright 2014 Spectra Forum

e

- ・ 1200 域の幅広強ピークが 2 山に
- ・ CH_x 伸縮が 2 山：2943、2866
- ↓
- ・ ポリシクロヘキセンカーボネート
[I2-201]、[I2-210]

TIR I2-201(N65 CLr) KW/Cast film.CLF
Copyright 2014 Spectra Forum

【頁見本】 D 領域活用法：ピークがあって当たり前で目立たないが、中には目立つピークがある。
 こういう目立つピークは、定性の有用な指標になる。

9章	D 領域 (1480~1300 cm⁻¹) に目立つピークあり
2	やや幅広な強ピークが目立つ：1440~1360 cm ⁻¹ 付近
1/2	b~d は定性に有用。他は別の特徴が目立つので活用の必要なし。ただし共重合体では後詰で有用

a

- ・ 1440 に強ピーク (先端は細い)
- ・ 3050 中心に超幅広ピーク
- ・ 800 に強ピーク

↓

- ・ ポリベンズイミダゾール [L2-101]

b

- ・ 1380 に強ピーク
- ・ 1776 に弱肩ピーク

↓

- ・ ポリアミノピスマレイミド [L1-501 b]

c

- ・ 1367 に強ピーク
- ・ 1565、1503 にも強ピーク

↓

- ・ シアネート樹脂硬化物：
 図は ビスフェノールA系 [O7-101]

註：1367：O-C=N伸縮

d

bとほぼ一致するが

- ・ 1710 に小ピーク

↓

- ・ ビスマレイミドトリアジン樹脂 [O7-201]

e

- ・ 1424 に幅広強ピーク
- ・ 1757 にピーク (エステルパターン)

↓

- ・ ポリグリコール酸 [I3-101]

▼ (次頁へ続く)