

近赤外分光分析の樹脂材料における分析事例

京口 貴博

近赤外分光分析（NIR）は、ピーク分離が比較的困難、吸収強度が弱い等の理由から、解析が難しく、樹脂材料の測定データに関する報告が少ない。しかし、透過性に優れるなど、有用な特性があり、今後の用途拡大が期待されている。そこで、本報告では様々な樹脂材料に対して近赤外分光分析を行い、得られた NIR スペクトルの解析を行った結果を報告する。

NIR スペクトルでは、赤外吸収スペクトル（IR スペクトル）と同様に、極性を持つ官能基の吸収は幅広くなり、分子間相互作用の強さによって起こるピークシフトは IR スペクトルで見られるものよりも、はるかに大きくなることが確認できた。また、極性が弱い官能基で構成される樹脂であれば、赤外分光分析と同様に複数の鋭利な吸収が確認できた。

酢酸ビニル（VA）含量が物性に大きく影響を与えるエチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）においては、VA 含量が異なる EVA に対して近赤外分光分析を行い、吸収ピークの強度から VA 含量を算出する検量線を作成することができた。

様々な単量体を含んだスチレン系共重合体ポリマーにおいて、各吸収ピークを帰属することで、単量体としてメタクリル酸エステル、アクリロニトリル、無水マレイン酸、ブタジエンを含んだスチレン系共重合体ポリマーを、NIR スペクトルを解析することでそれぞれを定性することができた。

100 物質の標準試料に対して近赤外分光分析を行い、得られた NIR スペクトルのデータを解析した。

キーワード：近赤外分光分析、NIR、樹脂、共重合体

1. 緒言

一般的に、赤外領域の内、波数が $4000\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$ （波長：2500 nm～25000 nm）の中赤外線进行分析光源として用いる分光分析を赤外分光分析（IR）と呼び、波数が $12500\text{ cm}^{-1}\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ （波長：800 nm～2500 nm）の近赤外線进行分析光源とする分光分析は、近赤外分光分析（NIR）と呼ばれる⁽¹⁾。

IR と NIR を比較すると、IR で確認できる吸収のほとんどが炭素を含む官能基に由来するのに対して、NIR では確認できる吸収のほとんどが水素原子を含む官能基（OH、NH、CH など；XH と表す）に由来する。そのため、NIR は XH 分光法と呼ばれることもある^{(1),(2)}。これは、IR が分子の基準振動を観測しているのに対し、NIR では分子の基準振動の禁制遷移による倍音及び結合音を観測しており、XH 結合は非調和性が大きく、

XH 伸縮振動による吸収が中赤外領域の高波数域に現れるためである^{(1),(2)}。

また、IR で得られる吸収スペクトルは多くのピーク形状が鋭利、ピーク分離が比較的容易、吸収強度が強いためピークが飽和しやすい等の特徴がある。一方、NIR で得られる吸収スペクトルは多くのピーク形状が幅広、ピーク分離が比較的困難、吸収強度が弱いいためピークが飽和しにくい等の IR とは反対の特徴がある。

IR は古くから活用されている分析方法であり、各物質の吸収スペクトル等のデータも豊富であるため、有機物の同定において、有効な分析方法として広く用いられている。

その一方で、NIR は樹脂の吸収スペクトル等のデータに関する報告が少なく、吸収スペクトルの解析自体も難しい。しかし、NIR は吸収強度が弱いためピークが飽和しにくく、透過性に優れ、非破壊分析に適し

ているという特徴もあるため、試料を非破壊かつ迅速に測定することが可能であると考えられる。

そこで、本報告では種々の樹脂材料に対して NIR を行い、NIR による樹脂分析の有用性について調査した。

2. 実験方法

2.1 試料

試料は、Scientific Polymer Products, Inc. 製 Polymer Sample Kit Catalog #205 の 100 物質及び株式会社 ENEOS NUC 製の『NUC-3660』、東ソー株式会社製の『ウルトラセン 540』、『ウルトラセン 634』、『ウルトラセン 722』を使用した。

2.2 分析方法

IR 及び NIR は、日本分光株式会社製 FT/IR-6600 を用いて行った。IR スペクトルは、付属品の ATR PRO ONE (ダイヤモンドプリズム) を使用し、すべて一回反射 ATR 法で、 4000 cm^{-1} ~ 500 cm^{-1} の波数範囲において測定した。NIR スペクトルは、付属品の近赤外拡散反射測定装置 NRF PRO410-N を使用し、すべて拡散反射法で、 12000 cm^{-1} ~ 4000 cm^{-1} の波数範囲において測定した。

3. 分析事例

3.1 樹脂材料の NIR スペクトル

樹脂材料は植物体から分泌される天然樹脂と、工業的に製造される合成樹脂に大別される。合成樹脂の中で最も一般的なのはプラスチックである。

工場に限らず、身の回りのあらゆる場所でプラスチックは使われている。分析依頼の多いプラスチックとしては、容器包装をはじめ幅広く使用されるポリエチレンやポリプロピレン、ペットボトル等に使用されるポリエチレンテレフタレート、配管等に使用されるポリ塩化ビニル等である⁽³⁾。

こうしたプラスチックの分析では、前述の IR を行うことが多い。本報告では NIR を行い、その解析結果を提示する。

3.1.1 ポリエチレンの NIR スペクトル

比較的単純な構造をしているポリエチレンの IR スペクトル及び NIR スペクトルの測定結果を図 1(a)、(b) に示す。

図 1(a)において、 2920 cm^{-1} 、 2850 cm^{-1} 、 1460 cm^{-1} 、 1380 cm^{-1} 及び 720 cm^{-1} 付近に吸収ピークが存在する。 2920 cm^{-1} 及び 2850 cm^{-1} 付近に確認された吸収ピークはメチレン基の伸縮振動、 1460 cm^{-1} 、 1380 cm^{-1} 及び 720 cm^{-1} はメチレン基の変角振動に由来するものと、推測する。

一方、図 1(b)では、 7170 cm^{-1} 、 7060 cm^{-1} 、 5780 cm^{-1} 、 5670 cm^{-1} 、 4330 cm^{-1} 付近等に吸収ピークが存在する。 7170 cm^{-1} 、 7060 cm^{-1} 及び 4330 cm^{-1} 付近に確認された吸収ピークはメチレン基の結合音、 5780 cm^{-1} 及び 5670 cm^{-1} 付近に確認された吸収ピークはメチレン基の第一倍音に由来すると考えられる⁽⁴⁾。

3.1.2 セルロースの NIR スペクトル

セルロースの IR スペクトル及び NIR スペクトルの測定結果を図 2(a)、(b)に示す。

図 2(a)において、 3300 cm^{-1} 、 1640 cm^{-1} 及び 1100 cm^{-1}

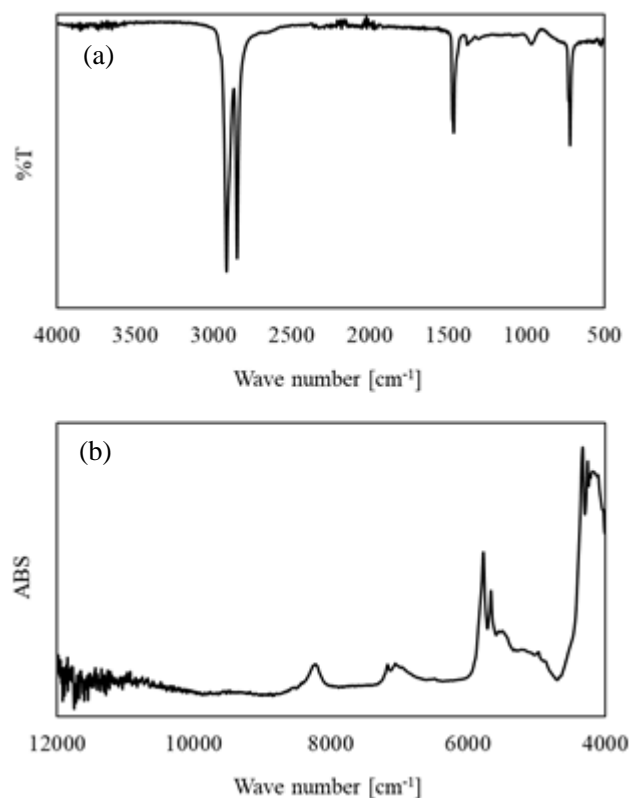


図 1 ポリエチレンの(a)IR スペクトル及び (b)NIR スペクトルの測定例

～1000 cm^{-1} 付近等に吸収ピークが存在する。3300 cm^{-1} 付近に確認された吸収ピークは水酸基の伸縮振動、1640 cm^{-1} 付近に確認された吸収ピークは水酸基の変角振動、1100 cm^{-1} ～1000 cm^{-1} 付近に確認された吸収ピークはエーテル結合の伸縮振動に由来するものと推測する。

一方、図 2(b)では、7200 cm^{-1} ～6000 cm^{-1} 、5170 cm^{-1} 、4750 cm^{-1} 及び 4280 cm^{-1} 付近等に吸収ピークが存在する。5170 cm^{-1} 及び 4750 cm^{-1} 付近に確認された吸収ピークは水酸基の結合音、4280 cm^{-1} 付近に確認された吸収ピークはメチレン基の結合音に由来するものと推測する⁽⁴⁾。また、7200 cm^{-1} ～6000 cm^{-1} の幅広い吸収ピークについては、メチレン基の第一倍音や水酸基の第一倍音等の様々な吸収ピークが混在していると考えられる。

ポリエチレンとセルロースの NIR スペクトルを比較すると、ポリエチレンでは複数の鋭利な吸収ピークが確認できたのに対して、セルロースでは吸収ピークがいずれも幅広になっている。これは、セルロースの分子中に水酸基やエーテル結合等の極性基が存在しており、強い分子間相互作用が働くためと考える⁽⁵⁾。

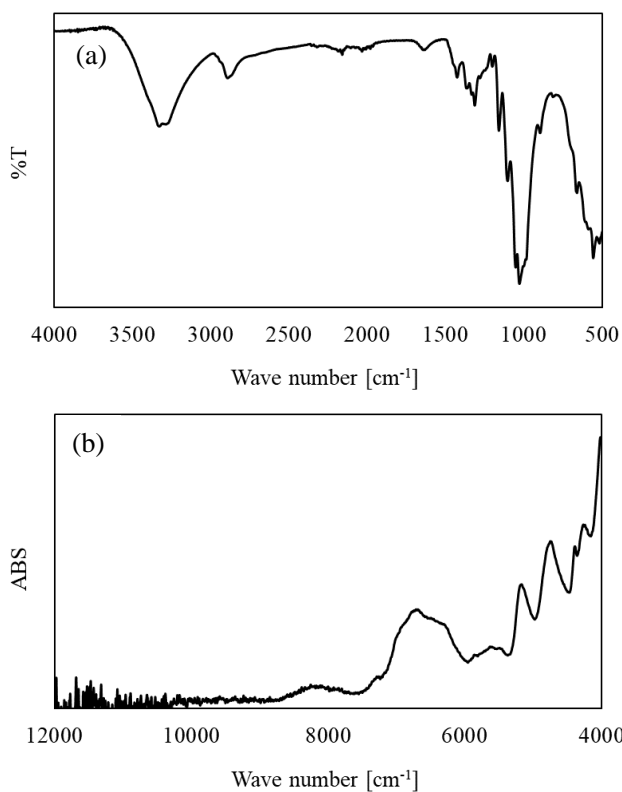


図 2 セルロースの(a)IR スペクトル及び (b)NIR スペクトルの測定例

3.1.3 ポリビニルアルコールの NIR スペクトル

ポリビニルアルコールの IR スペクトル及び NIR スペクトルを図 3(a)、(b)に示す。

図 3(a)において、3270 cm^{-1} 、2940 cm^{-1} 、2900 cm^{-1} 、1420 cm^{-1} 及び 1320 cm^{-1} 付近等に吸収ピークが存在する。3270 cm^{-1} 付近に確認された吸収ピークは水酸基による伸縮振動、1320 cm^{-1} 付近に確認された吸収ピークは水酸基の変角振動、2940 cm^{-1} 及び 2900 cm^{-1} 付近に確認された吸収ピークはメチレン基の伸縮振動、1420 cm^{-1} 付近に確認された吸収ピークはメチレン基の変角振動に由来するものと推測する。

一方、図 3(b)では、7060 cm^{-1} 、5840 cm^{-1} 、5140 cm^{-1} 、4780 cm^{-1} 、及び 4330 cm^{-1} 付近等に吸収ピークが存在する。7060 cm^{-1} 及び 4330 cm^{-1} 付近に確認された吸収ピークはメチレン基の結合音、5840 cm^{-1} 付近に確認された吸収ピークはメチレン基の第一倍音、5140 cm^{-1} 及び 4780 cm^{-1} 付近に確認された吸収ピークは水酸基の結合音に由来するものと推測する⁽⁴⁾。

図 3(b)では、吸収ピークに幅広と鋭利なものの二種類が確認できる。これらの吸収ピークは幅広いものが水酸基由来、鋭利なものがメチレン基由来であると考

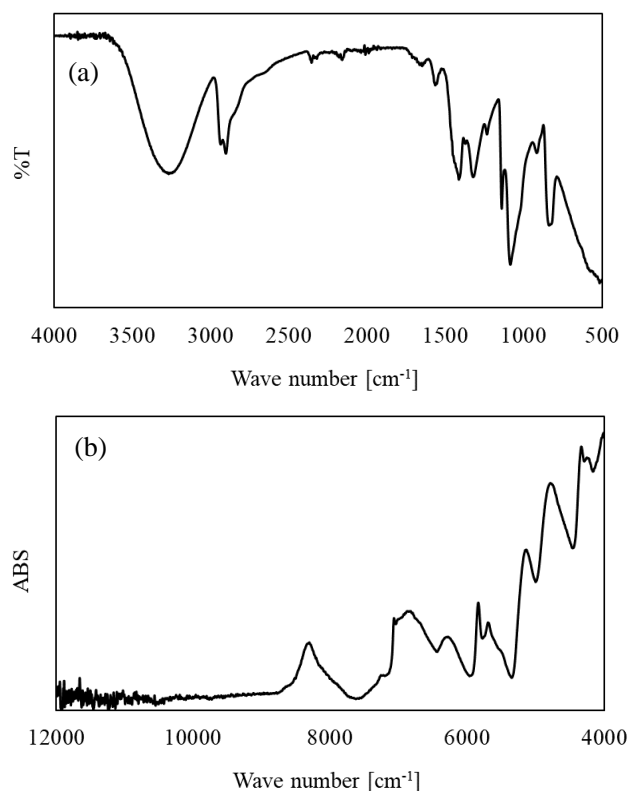


図 3 ポリビニルアルコールの(a)IR スペクトル及び (b)NIR スペクトル測定例

える。このことから、水酸基のような強い分子間相互作用が働く極性基の吸収ピークは幅広くなり、それ以外の官能基の吸収ピークは鋭利なことがわかる。また、セルロースとポリビニルアルコールの NIR スペクトルを比較すると、同じ水酸基由来の吸収ピークであるにも関わらず、それぞれ 30 cm^{-1} 程度位置が異なっている。これは同じ水酸基であっても分子内の他の官能基によって分子間相互作用の強さに差があり、ピークシフトの大きさが異なるためと考える。IR スペクトルにおいては、分子間相互作用によってピークシフトが起こることは広く知られているが、NIR スペクトルにおいても同様にピークシフトが起こることが分かった。また、その大きさは IR スペクトルのものよりはるかに大きいことが確認できた⁽²⁾。

3.2 エチレン酢酸ビニル共重合体の含量推定

高分子材料は単量体が重合して生成されるが、二種類以上の単量体が共重合することによって生成されるものを共重合体という。共重合体は、他の単量体と共重合することによって、一種の単量体だけを用いた重合体で得られない優れた特質を得られるという特徴があり、プラスチックの改質法として盛んに応用されている⁽⁶⁾。

エチレン酢酸ビニル共重合体 (EVA) はエチレンと酢酸ビニル (VA) の共重合体であり、ポリエチレンと比較して、粘弾性、透明性、強靱性、ヒートシール性が優れている。また、EVA は VA 含量によって性質が異なるという特徴があり、VA 含量が多いと、粘弾性、柔軟性、接着性、相溶性及び溶解性等が向上し、VA 含量が少ないと、耐摩耗性及び電気絶縁性が向上する⁽⁷⁾。このため、EVA は用途に適した性質が発現するように VA 含量を調整するのが一般的である。

VA 含量の定量法として、けん化法、熱分解法、元素分析法等が挙げられるが、いずれの方法も破壊分析であり、試料が微小異物だった場合は定量が困難である可能性が高い。また、IR スペクトルから VA 含量を算出する IR 法もあるが、こちらも試料の状態によっては前処理等の煩雑な操作が必要となる場合がある。一方、NIR は前述したように非破壊分析に適していると考えられることから、EVA 中の VA 含量を NIR で測定することを検討した。

試料として VA 含量が 14 % ~ 45 % の EVA 標準試料を NIR でそれぞれ測定を行った。図 4(a)、(b)に各 VA 含量の EVA の NIR スペクトルの測定結果を示す。

図 4(a)に示すように、 10000 cm^{-1} ~ 5000 cm^{-1} の波数範囲においては、いずれの EVA からでも 8220 cm^{-1} 、 7170 cm^{-1} 、 7060 cm^{-1} 、 5780 cm^{-1} 、 5670 cm^{-1} 、 5550 cm^{-1} 及び 5160 cm^{-1} 付近等に吸収ピークが確認される。これらの吸収ピークの内、 5780 cm^{-1} 付近に確認された吸収ピークはメチレン基の第一倍音、 5160 cm^{-1} 付近に確認された吸収ピークはエステルカルボニル基の第二倍音に由来するものと推測する⁽⁴⁾。また、この 5160 cm^{-1} 付近に存在する吸収ピークは、図 4(b)に示したように EVA の VA 含量が増加すると、ピーク強度が増している。これは、VA 含量の増加により一分子中のカルボニル基の割合が増えたためと考える。このことから、基準としてメチレン基由来の 5780 cm^{-1} 付近の吸収ピークを使用し、これに対する 5160 cm^{-1} 付近の吸収ピークのピーク強度比 ($ABS_{(5160\text{ cm}^{-1})}/ABS_{(5780\text{ cm}^{-1})}$) から VA 含量を求める検量線を作成した。その検量線を図 5 に示す。

この検量線の決定係数 (R^2 値) は 0.99 であり、ピーク強度比から VA 含量を算出できると考える。

次に、EVA のサンプルとして、東ソー株式会社製の『ウルトラセン 540』、『ウルトラセン 634』、『ウルトラセン 722』、株式会社 ENEOS NUC 製の『NUC-3660』の EVA ペレットについて、それぞれ NIR スペクトルを測定し、図 5 の検量線を用いて VA 含量を算出した。その結果を表に示す。図 5 の検量線を用いて算出した VA 含量 (VA 計算値) は各メーカーの

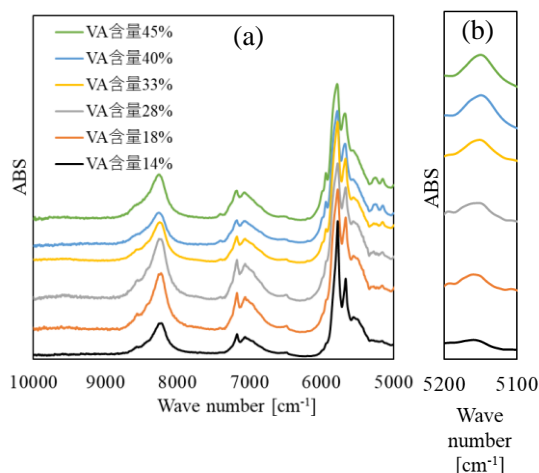


図 4 EVA の NIR スペクトル: 波数範囲(a) 10000 cm^{-1} ~ 5000 cm^{-1} 、(b) 5200 cm^{-1} ~ 5100 cm^{-1}

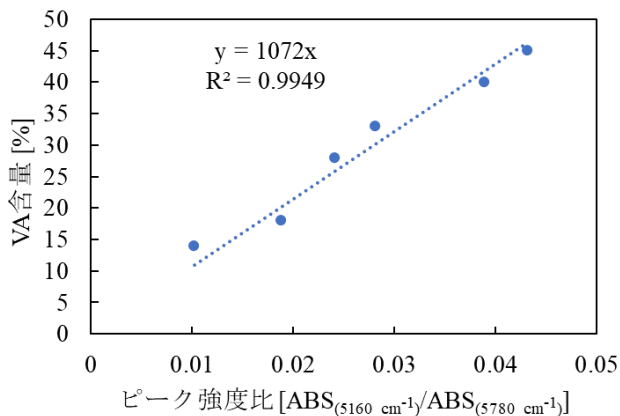


図5 ピーク強度比($ABS_{(5160\text{ cm}^{-1})}/ABS_{(5780\text{ cm}^{-1})}$)から VA 含量を求める検量線

表 各製品の公表されている VA 含量と検量線から算出した VA 含量

メーカー	品番	VA 公表値 [%]	VA 計算値 [%]
ENEOS NUC	NUC-3660	6	7.3
	ウルトラセン 540	10	9.6
東ソー	ウルトラセン 634	26	26.1
	ウルトラセン 722	28	27.1

公表値 (VA 公表値) とよく一致しているため、この手法によって EVA の VA 含量を十分測定できると考える。

3.3 スチレン系共重合体の定性

スチレンの重合体であるポリスチレン (PS) は、耐熱性、耐薬品性、耐衝撃性、透明性等の優れた性質を有している。そのため、スチレンを単量体として利用した共重合体 (スチレン系共重合体) は数多く存在しており、代表的なものではアクリロニトリルと共重合させた AS 樹脂、無水マレイン酸と共重合させた SMA 樹脂、ブタジエンとブロック共重合させた SBS 等が知られている。これらはいずれも幅広い分野で活用されており、スチレン系共重合体は、工業的に欠かせない

重要な素材の一つである⁽⁸⁾。

そこで、種々のスチレン系共重合体に対して NIR を測定し、得られた NIR スペクトルを比較することで、それぞれ定性が可能か検討した。PS、AS 樹脂、SMA 樹脂、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体 (St-BMA) 樹脂、SBS の NIR スペクトルの測定結果を図 6(a)~(e)に示す。

PS (図 6 (a)) は、 6110 cm^{-1} 、 6080 cm^{-1} 、 5950 cm^{-1} 、 5670 cm^{-1} 、 4670 cm^{-1} 、 4610 cm^{-1} 、及び 4570 cm^{-1} 付近等に吸収ピークが存在する。AS 樹脂 (図 6 (b)) は、 6110 cm^{-1} 、 6080 cm^{-1} 、 5950 cm^{-1} 、 5710 cm^{-1} 、 5250 cm^{-1} 、 5150 cm^{-1} 、 4670 cm^{-1} 、 4610 cm^{-1} 及び 4570 cm^{-1} 付近等に吸収ピークが存在する。SMA 樹脂 (図 6 (c)) は、 6110 cm^{-1} 、 6080 cm^{-1} 、 5950 cm^{-1} 、 5800 cm^{-1} 、 5710 cm^{-1} 、 5250 cm^{-1} 、 4670 cm^{-1} 、 4610 cm^{-1} 及び 4570 cm^{-1} 付近等に吸収ピークが存在する。St-BMA 樹脂 (図 6 (d)) は、 6110 cm^{-1} 、 6080 cm^{-1} 、 5950 cm^{-1} 、 5910 cm^{-1} 、 5710 cm^{-1} 、 5580 cm^{-1} 、 5220 cm^{-1} 、 5130 cm^{-1} 、 4670 cm^{-1} 、 4610 cm^{-1} 及び 4570 cm^{-1} 付近等に吸収ピークが存在する。SBS (図 6 (e)) は、 6110 cm^{-1} 、 6080 cm^{-1} 、 5950 cm^{-1} 、 5820 cm^{-1} 、 5660 cm^{-1} 、 4710 cm^{-1} 、 4660 cm^{-1} 、 4610 cm^{-1} 及び 4570 cm^{-1} 付近等に吸収ピークが存在する。

今回測定したスチレン系共重合体の NIR スペクトルでは、共通して 6110 cm^{-1} 、 6080 cm^{-1} 及び 5950 cm^{-1} 付近等に吸収ピークが確認されるが、この吸収ピークはベンゼン環に由来する吸収であると推測する⁽⁴⁾。

図 6(b)及び図 6(c)に示した AS 樹脂及び SMA 樹脂の NIR スペクトルでは、前述したベンゼン環由来の吸収ピークに加えて、 5250 cm^{-1} 付近に他のスチレン系共重合体にはない吸収ピークが確認された。AS 樹脂で確認された吸収ピークはニトリル基に由来するもの⁽⁹⁾、SMA 樹脂で確認された吸収ピークはカルボン酸のカルボニル基に由来するものと考えられる。AS 樹脂及び SMA 樹脂の NIR スペクトルを比較すると、両者の全体的なスペクトル形状は類似しており、どちらも 5250 cm^{-1} 付近に類似した形状の吸収ピークが確認されているが、AS 樹脂には 5150 cm^{-1} 付近にも吸収ピークが存在するため、区別は可能である。また、図 6(d)に示した St-BMA 樹脂の NIR スペクトルにおいても 5220 cm^{-1} 及び 5130 cm^{-1} 付近に吸収ピークが存在している。これについて AS 樹脂及び SMA 樹脂と比較すると、吸収

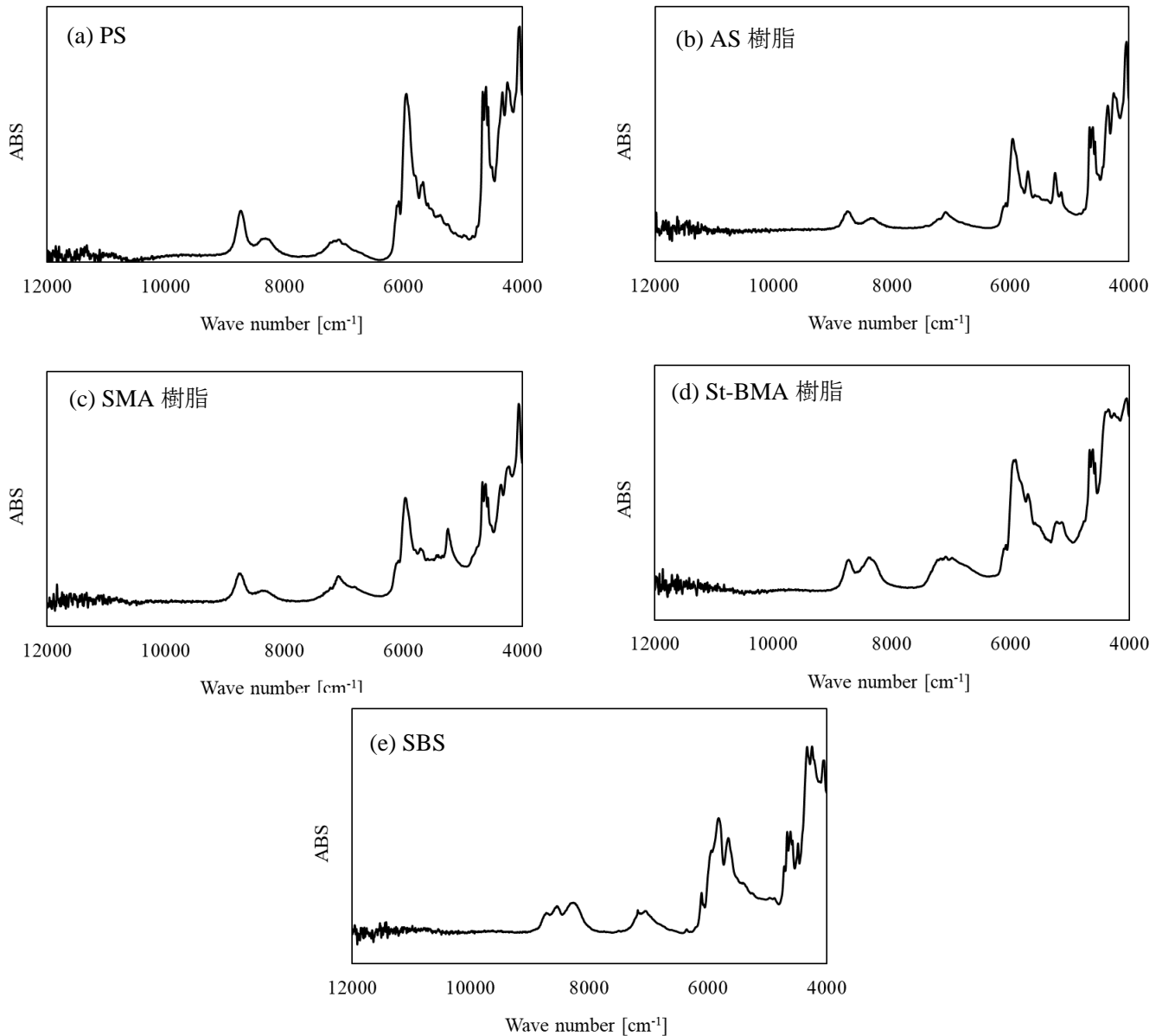


図 6 スチレン系共重合体の NIR スペクトル測定例
 (a) PS、(b) AS 樹脂、(c) SMA 樹脂、(d) St-BMA 樹脂、(e) SBS

ピークの形状が異なるため、定性は可能である。

一方、図 6(e) に示した SBS の NIR スペクトルで、 5810 cm^{-1} 付近に確認された吸収ピークはブタジエンの CH 伸縮振動第一倍音に由来するものと考えられる⁽⁴⁾。この吸収ピークは図 6(a)~(d) に示した PS 及び他のスチレン系共重合体には見られなかったため、定性は可能である。

今回検討した 5 種のスチレン系共重合体は、それぞれ含まれている単量体によって NIR スペクトルが異なることが判明した。よって、NIR はスチレン系共重合体の定性に有効であるといえる。

3.4 一般的な樹脂材料の NIR スペクトル例

100 物質の標準試料の NIR スペクトルを測定し、それぞれ解析を行い、NIR スペクトルを保存した。図 7 にその代表例として、一般的によく使用されている樹脂の NIR スペクトルを示す。前述のとおり、NIR スペクトルは吸収ピークの解析が困難である。前項で報告したものについても確認された吸収ピークのすべてを帰属できたわけではないが、それぞれの樹脂についての特徴的なピーク形状やピーク位置のデータを取得することができた。

今後、さらに NIR スペクトルのデータを追加してい

き、より NIR への知見を深めていきたいと考えている。

4. 結言

NIR は、ピーク分離が比較的困難で、吸収強度が弱い等の理由から解析が難しく、樹脂材料の測定データに関する報告例が少ない。しかし、NIR は透過性に優れるなど有用な特性があり、今後の用途拡大が期待されている。そこで、本報告では様々な樹脂材料に対して NIR を行い、得られた NIR スペクトルの解析を行った結果を報告した。得られた結果は以下のように要約される。

(1) NIR スペクトルでは、IR スペクトルと同様に、極性を持つ官能基の吸収は幅広くなり、分子間相互作用の強さによって起こるピークシフトは IR スペクトルで見られるものよりも、はるかに大きくなることが確認できた。また、極性が弱い官能基で構成される樹脂であれば、IR と同様に複数の鋭利な吸収が確認できた。

(2) VA 含量が物性に大きく影響を与える EVA においては、VA 含量が異なる EVA に対して NIR を行い、吸収ピークの強度から VA 含量を算出する検量線を作成することができた。

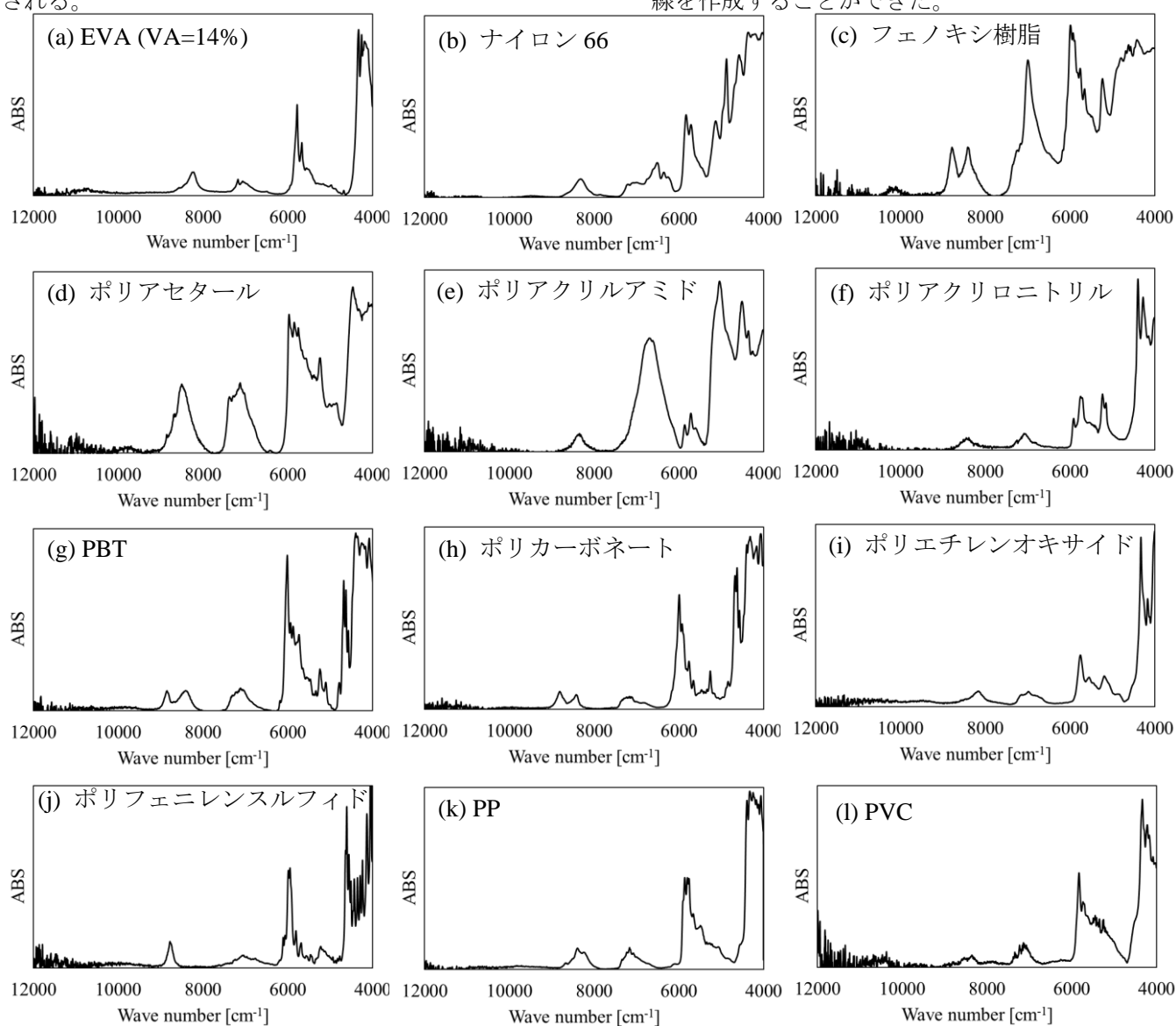


図 7 よく使用されている樹脂の NIR スペクトル測定例: (a)EVA(VA=14%)、(b)ナイロン 66、(c)フェノキシ樹脂、(d)ポリアセタール、(e)ポリアクリルアミド、(f)ポリアクリロニトリル、(g) PBT、(h)ポリカーボネート、(i)ポリエチレンオキサイド、(j)ポリフェニレンスルフィド、(k)PP、(l)PVC

参考文献

- (3) 様々な単量体を含んだスチレン系共重合体において、吸収スペクトルの特徴を解析することで、単量体としてメタクリル酸エステル、アクリロニトリル、無水マレイン酸、ブタジエンを含んだスチレン系共重合体を、それぞれ定性することができた。
- (4) 100 物質の標準試料に対して NIR により得られた NIR スペクトルのデータを解析した。

5. 謝辞

本報告の執筆に際し、製品をご提供いただきました株式会社 ENEOS NUC、東ソー株式会社に深謝いたします。

また、測定及び解析に際して使用した赤外分光光度計は公益財団法人 JKA の公設工業試験研究所等における機械設備拡充により整備したものです。

その他、研究への御協力、御支援をいただきました関係各位に深く感謝いたします。

- (1) 社団法人日本分析化学会高分子分析懇談会 編、高分子分析ハンドブック（新装版）（2020）、p.165-167、株式会社朝倉書店
- (2) 尾崎幸洋 編著、分光法シリーズ第2巻 近赤外分光法（2015）、p.11、株式会社講談社
- (3) 林貴寛、森山友絵、IR スペクトルデータベースの構築、広島市工業技術センター年報（2016）p.44
- (4) 夏賀元康、近赤外分光法による穀物の品質測定（第1報）近赤外分光法の基礎特性、北海道大学農学部邦文紀要（1994）、p.260-263
- (5) 池羽田晶文、赤外・NIR スペクトルにおける分子間相互作用のとらえ方、ぶんせき第5号（2009）、p.250
- (6) 山口章三郎、新版 プラスチック材料選択のポイント（1991）、p.34、株式会社ディグ
- (7) 村橋俊介、改訂新版 プラスチックハンドブック（1969）、p.327、株式会社朝倉書店
- (8) 社団法人日本分析化学会高分子分析懇談会 編、高分子分析ハンドブック（新装版）（2020）、p.435-439、株式会社朝倉書店
- (9) 田中誠之、NIR スペクトルの有機分析化学への応用、有機合成化学第19巻第9号（1961）、p.667