

Application News

フーリエ変換赤外分光光度計 IRSpirit™-Xシリーズ／IRXross™／IRTracer™-100

赤外スペクトルによる ポリエチレンとポリプロピレンの判別

安保 寛一

ユーザーベネフィット

- ◆ IRSpirit-TXを用いたATR法により、容易に樹脂の定性が可能です。
- ◆ 赤外スペクトルからポリエチレンとポリプロピレンを判別できます。
- ◆ 吸収ピークの差異から、低密度／高密度ポリエチレンといった構造の違いの判別も可能です。

■はじめに

合成樹脂は一般的に石油を原料とするモノマーを重合してできたポリマーのことを言います。合成樹脂の中でも、炭化水素樹脂は主に炭素（C）と水素（H）から成る樹脂を示し、様々な種類が知られています。代表的な炭化水素樹脂として知られているのがポリエチレン（PE）とポリプロピレン（PP）です。フーリエ変換赤外分光光度計を用いて得られた赤外スペクトルからは、PEとPPの判別を行うことができます。さらに、同じPEでも、構造がわずかに異なれば、得られる赤外スペクトル上に違いが現れます。この違いを見分けることで、同じPEでも構造・性質の異なる樹脂の判別をすることが可能です。

本アプリケーションでは、代表的な炭化水素樹脂としてPEとPPを測定し、樹脂の構造的な差異から生じる赤外スペクトルの違いを解説します。

■使用装置と測定条件

測定にはIRSpirit-TXとQATR™-Sを用いました。装置外観を図1に、測定条件を表1に示します。プリズムはダイヤモンドプリズムを使用しました。プリズム上に何も無い状態でバックグラウンド測定を行い、次にサンプルをプリズムに密着させ赤外スペクトルを取得しました。



図1 IRSpirit™-Xシリーズの外観

表1 測定条件

装置	: IRSpirit-TX、QATR-S（ダイヤモンド）
分解	: 4 cm^{-1}
積算回数	: 40
アボタイズ関数	: Happ-Genzel
検出器	: DLATGS
測定波数範囲	: $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$

■赤外吸収と分子の振動

有機物に赤外光を照射すると、赤外光と分子の相互作用により振動が発生します。この振動は、分子を構成している原子の運動から成ります。

基本的な振動モードを図2に示します。矢印が分子内での各原子の運動を示しています。また（+）および（-）は、三つの原子で作られる面に対して垂直方向への運動を示します。

分子の振動は原子間の距離が伸び縮みする伸縮振動と原子間の角度が変わる変角振動に大別できます。さらに、伸縮振動は対称伸縮振動（ ν_s ）と逆対称伸縮振動（ ν_{as} ）に分けられます。また、変角振動は、はさみ振動（ δ ）、横揺れ振動（ ρ ）、縦揺れ振動（ ω ）、ひねり振動（ τ ）に分けられます。しかしながら、これらすべての基準振動が吸収として検出されるとは限りません。分子の振動の詳細については、FTIR TALK LETTER vol.41をご参照ください。

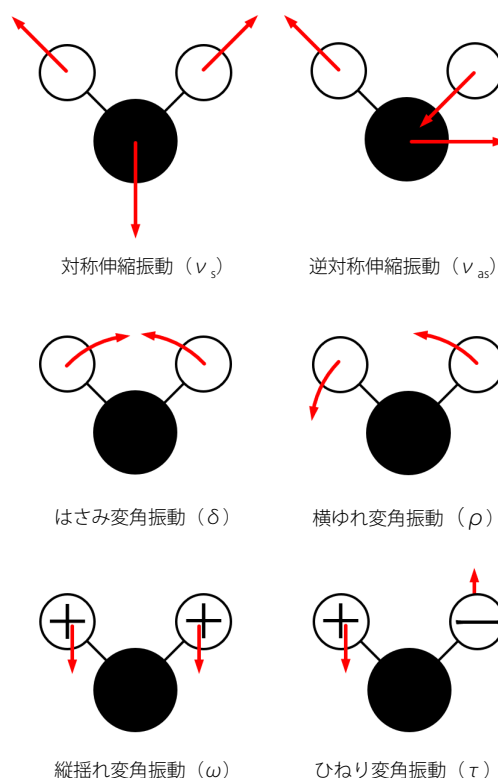
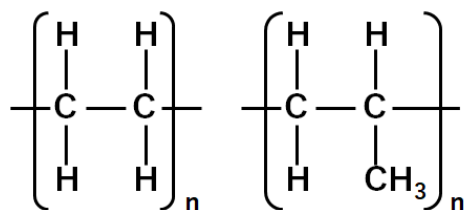


図2 振動の種類

■ポリエチレンとポリプロピレン

炭素（C）と水素（H）で構成された代表的な樹脂としてポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）が知られています。図3にPEとPPの構造式を示します。PEとPPはCとHのみで構成されており、構造は類似していますが、PPには官能基として、CH₃がモノマー毎に1個含まれる一方、PEには分子末端にのみしかCH₃が存在しない、という違いがあります。



ポリエチレン

ポリプロピレン

図3 ポリエチレンとポリプロピレンの構造式

ここでは、PEとPPについて、ATR付属装置を用いて赤外スペクトルを測定しました。測定結果の重ね描きを図4に示します。PEを赤線、PPを黒線で示します。比較しやすいようピーク高さをそろえて表示しています。

PEとPPには、いくつかの波数領域で吸収ピークに違いが見られます。構造の違いを示す特徴的な領域を三色の枠で示します。青枠で囲まれた3200～2600 cm⁻¹付近にはC-Hの伸縮振動に関係する吸収が見られ、緑枠で囲まれた1600～1200 cm⁻¹付近にはC-Hの変角振動に関係する吸収が見られます。また赤枠で囲まれた720 cm⁻¹付近はPEのみ吸収が見られていることがわかります。

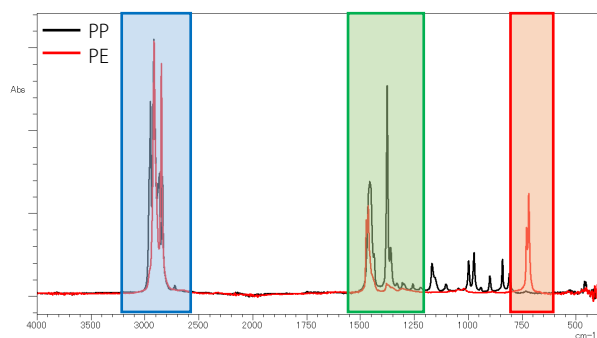


図4 PEとPPの赤外スペクトル

図5には図4の3200～2600 cm⁻¹（青枠）の拡大図を示します。

2930 cm⁻¹付近、2850 cm⁻¹付近にはPE、PP共通であるCH₂伸縮振動に由来する吸収が見られます。それぞれCH₂の逆対称伸縮振動と対称伸縮振動による吸収です。PEとPPの吸収ピーク位置には若干違いが見られますが、これはCH₂に隣接する官能基や分子構造の違いによって生じるものと考えられます。

またPPにはCH₃に由来する逆対称伸縮振動、対称伸縮振動に由来する吸収ピークが2960 cm⁻¹付近、2870 cm⁻¹付近に顕著に認められます。

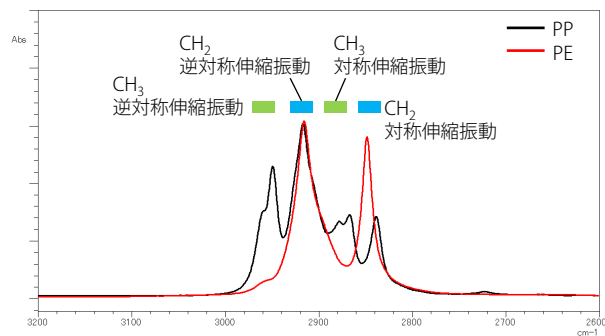


図5 図4の3200～2600 cm⁻¹における拡大図

図6には図4の1600～1200 cm⁻¹（緑枠）、図7には図4の800～600 cm⁻¹（赤枠）の拡大図を示します。

図6の1460 cm⁻¹付近にはPEおよびPP共にピークが見られますが、これらのピークの帰属は若干異なることが知られています。PEではCH₂はさみ振動に由来する比較的シャープなピークが見られますが、PPではCH₂はさみ振動に加えて、CH₂はさみ振動よりも若干低波数側に位置するCH₃対称変角振動の吸収ピークが重なることで、幅の広いピークとして見られています。さらに、PPではCH₃逆対称変角振動に由来する1380 cm⁻¹の付近のピークが顕著に見られることも、PPの特徴です。

一方、図7の720 cm⁻¹付近のピークは、PEにおいて顕著ですが、PPには認められません。これは、CH₂横揺れ振動と呼ばれ、PEの主鎖であるCH₂-CH₂-CH₂がアコーディオンの蛇腹のように伸び縮みすることから、別名アコーディオン振動とも呼ばれています。

このように、赤外スペクトルの違いにより、CとHのみで構成された樹脂でも構造の一部が異なれば、種類の判別を行うことが可能です。

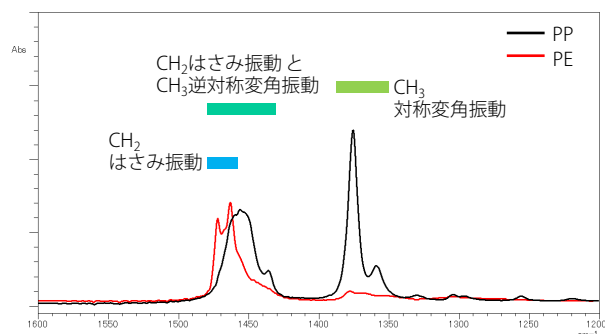


図6 図4の1600～1200 cm⁻¹における拡大図

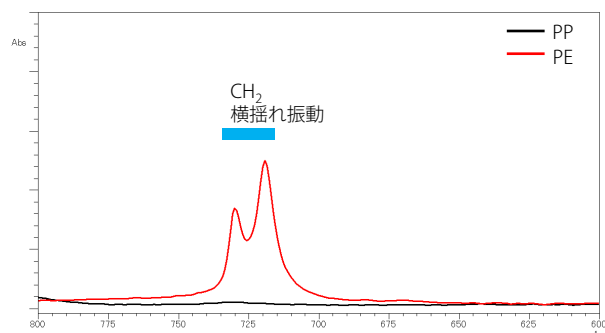


図7 図4の800～600 cm⁻¹における拡大図

■低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレン

PEはいくつかの種類があり、低密度ポリエチレン（LDPE）と高密度ポリエチレン（HDPE）がよく知られています。LDPEは柔らかく、伸縮性がある樹脂です。一方、HDPEはLDPEと比べると硬く、伸縮性に乏しい樹脂です。このような性質の違いはそれぞれの側鎖構造に起因します。LDPE、HDPEの構造模式図を図8に示します。赤点は末端のCH₃を示します。LDPEは、長い側鎖が数多く存在する構造になっており、分子が詰まりにくい構造であるため低密度になります。一方、HDPEは側鎖が少ない構造になっており、分子が詰まりやすく高密度になります。この側鎖構造に由来する違いが赤外スペクトル上でも確認できます。



図8 LDPEとHDPEの構造模式図

図9にLDPEとHDPEの赤外スペクトル測定結果重ね描きを示します。LDPEを赤線で、HDPEを青線で示します。この図でも比較しやすいようピーク高さをそろえて表示しています。吸収ピークに違いが見られる領域を三色の枠で示します。

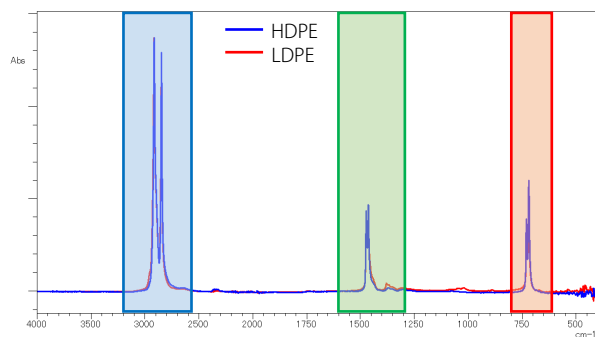


図9 LDPEとHDPEの赤外スペクトル

図10には図9の3200~2600 cm⁻¹（青枠）の拡大図を示します。側鎖の多いLDPEではHDPEと比べると側鎖末端のCH₃逆対称伸縮振動に由来する2960 cm⁻¹の吸収がHDPEより強く出現していることがわかります。

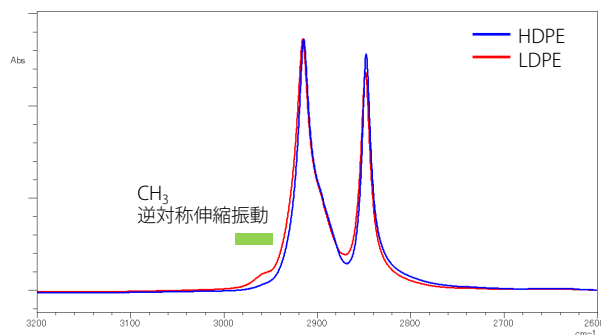


図10 図9の3200~2600 cm⁻¹における拡大図

図11には図9の1600~1200 cm⁻¹（緑枠）、図12には図9の800~600 cm⁻¹（赤枠）の拡大図を示します。

LDPEでは図11の1380 cm⁻¹付近の吸収が強く出現していることがわかります。これも側鎖末端CH₃の対称変角振動に由来します。

さらに、LDPEとHDPEとの間には図11の1460 cm⁻¹付近のCH₂はさみ変角振動、図12の720 cm⁻¹のCH₂横揺れ振動の2つに分かれたピークにおいて違いが見られます。HDPEでは高波数側のピーク強度がLDPEより強く出現していますが、これはLDPEとHDPEの結晶化度に起因します。HDPEでは側鎖が少ないことで分子が整列しやすく、結晶化度が高くなります。結晶化度の高いポリエチレンでは高波数側のピークが強くなることが知られています。

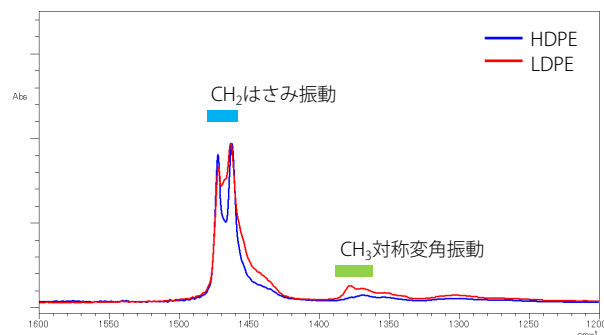


図11 図9の1600~1200 cm⁻¹における拡大図

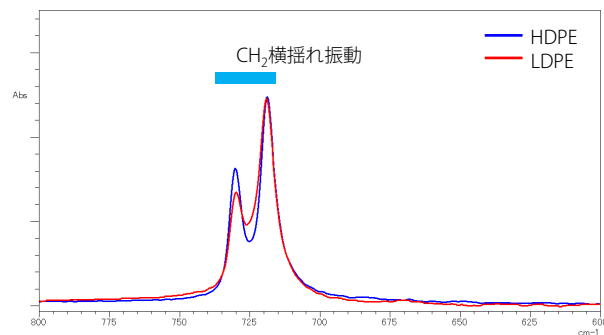


図12 図9の800~600 cm⁻¹における拡大図

■まとめ

本アプリケーションでは、炭素（C）と水素（H）のみで構成されたポリエチレン（PE）とポリプロピレン（PP）の吸収ピークの特徴をいくつか述べました。またポリエチレンの中でも様々な種類が存在し、その構造の違いは赤外スペクトルに現れることをご紹介しました。赤外スペクトルの特徴を確認することで、同じポリエチレン樹脂においても構造の違いを判別することができます。

IRSpirit、IRXross、IRTracer、QATRIは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
<https://www.an.shimadzu.co.jp/>

01-00710-JP 初版発行：2024年3月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
 本文中に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。
 本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

＞ アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



＞ IRSpirit-X シリーズ

関連分野

＞ 石油・化学工業

＞ 石油・石油系化学物質

＞ 化学

＞ プラスチック-化学

＞ 価格お問い合わせ

＞ 製品お問い合わせ

＞ 技術お問い合わせ

＞ その他お問い合わせ