コーテッド紙に関する研究

第4報 赤外分光法によるコート成分の検討

今村力造・山岡昭美・青木公二

Studies on Coated Papers

4. Investigation of Coated Materials by the Use of Infrared Spectrophotometry

Rikizo Imamura, Akiyoshi Yamaoka and Kōji Aoki

(Dept. of Applied Chem., Himeji Institute of Technology, Idei, Himeji, Hyogo, Japan)

Infrared spectrophotometry was applied to analyze the coated materials (binder and clay) of clay-coated papers, using the reflection method and the transmittance method.

The reflection method was carried out mainly by using the technique of ATR (Attenuated Total Reflection) with the instrument of CIC. The results showed that absorption of clay was too strong to distinguish that of binders. Therefore it was possible to identify coated clay, but the scope of application was found to be limited to a single kind of clay. That is, characteristic absorption bands were overlapped in more than a single kind of clay.

The transmittance method was applied, using the peeled off coated layer as sample. As well as in the case of ATR, this method made it possible to identify the kind of clay, but it was impossible to do so about binders. If binders are isolated from coated layers into each composition by the extraction method, however, the transmittance method made it possible to identify some kinds of binder.

In addition, some analytical data obtained about commercial coated papers are shown.

緒 言

前報において、クレ－・コーテッド紙のクレ－成分のX線の分析法¹⁾、クレ－の配向に関するX線的研究法²⁾を示した。本報告は同紙種のコート成分(クレ－およびバインダー)の分析への赤外分光法の適用に関するものである。

この種の加工紙のバインダーとしてカゼインや澱粉のみが用いられた過去においては、その分析は化学的方法ないし呈色試験でこと足りた³⁾。しかし各種合成物が使用ないし併用されるようになった現在、これらの合成物の分析をも含めた組織的な方法の確立されることが望ましい。最近 W. H. Boast および S. W. Trosset⁴⁾により報告された斑点分析、溶解度試験は確かに有効であるが、合成物がビニル共重合体あるいは未知物質となると正確な識別を期待し得なくなる。

かかる見解に立脚し本研究を行なったが、研究に際し反射法と透過法を検討した。従来有機物の分析に適用困難とみなされていた反射法をも検討したのは、い

わゆる赤外全反射吸収スペクトル法 (Attenuated Total Reflection Spectra Method, 以下 ATR 法と略称) の技術が新しく開発され⁵⁾⁶⁾、J. P. Deley ら⁷⁾および田中ら⁸⁾によりコーテッド紙あるいは材料のコート成分の分析に有用なことが示されていることによる。

以上のように本研究の主目的はバインダーの分析である。しかしX線的方法で非破壊的にかつ正確に分析可能とは言え、赤外分光法でクレ－の分析も同時に行ない得ればそれにこしたことはない。研究を進めるに際し、この方面の問題にも留意した。

試料および実験方法

1. 試 料

研究に際しては、クレ－あるいはバインダーを単独に、また Doctor Blade Coater によりそれらを手塗りした紙、さらに市販のコーテッド紙を供試したが、これらの試料を一括して示すと下記の通りである。

クレ－：——
カオリン、セリサイト、ロー石クレ－、加水ハロイサイト
バインダー：——

* 原稿受付 39.9.5

** 姫路工業大学応用化学教室

- カゼイン
加工澱粉(酸化澱粉, α 化澱粉, エステル化澱粉,
エーテル化澱粉)
合成ラテックス (Dow Latex 512R, Dow Latex
630, Butakon ML501, ポリゾール P-25)
手塗り紙:—
上記接着剤をバインダーとして上記クレーを
Doctor Blade Coater で市販原紙の上に塗装する
市販コーテッド紙:—
国産 数種
外国産 数種

2. 実験法

ATR 法の適用に際し, 使用した装置は回析格子赤
外分光光度計 IR-600 型(島津製作所)であり, これ
に CIC 型 (Connecticut Instrument Corporation 社)
の ATR 附属装置を取り付けて用いた。プリズムは主
として KRS-5 (TlBr-TlI, $n=2.38$) である。

透過法および通常の反射法による測定に際し, 使用
した装置は IR-27 型(島津製作所)である。なお透
過法の観測試料はフィルム法, KBr 錠剤法および附
着法により作製した。

実験結果および考察

(1) 反射法

通常の反射法⁹⁾により得られるスペクトルは, 正確
な解析が困難であり, かつ透過スペクトルに比べ, ス
ペクトル幅が広くまた強度変化が少ないと言われているが,
クレー・コーテッド紙についても, 普通の反射
法で得られるスペクトルはこの域を出ない。第1図に

Fig. 1 Infrared spectra (by reflection method) of coated papers

- (a) Handcpa peroated
(b) Commercial coated paper

その一例を示す。試料はカゼインをバインダーとして
カオリンを手塗りした紙および市販コーテッド紙であ
り, これらを金属面に密着させてそのスペクトルを測

定した。

ATR 法は高屈折率媒質から反射面に入射して来た
赤外線が, 試料の吸収のない波長領域では全反射し,
試料の吸収のある波長領域では, その吸収の強さに応
じ反射エネルギーが変化することを原理としているが,
注意を要することは, 従来の反射法と異なり透過法で
得られるスペクトルに酷似していることであり, この
ことは下記の実験結果の検討にみられる。なお測定に
際しては, 適当な材質のプリズムを選ぶことのほか,
適当な入射角を選択することも注意されているが, 本
研究では予備試験の結果 40° を使用した。なお観測試
料とプリズムとの接触はミクロン程度となることが必
要とされており, 本研究でも, この点に関し大きい圧
力で密着させるよう特に配慮した。

(a) 配合比の影響

クレー・コーテッド紙では, コート成分の主体はク
レーであり, バインダーは16%前後に過ぎない。従っ
て反射スペクトルが得られたとしても, クレーと区別
してバインダーによる吸収をどの程度識別し得るかが
問題となる。このため Dow Latex 512R (スチレン・
ブタジエン共重合体) およびカゼインの使用量をかえ
て一連のカオリン・コーテッド紙を作製し, それらの

Fig. 2 Infrared spectra (by A.T.R. method) of Dow Latex 512R coated paper and Dow Latex 512R/clay coated papers

- (a) Dow Latex 512R only
(b) Dow Latex 512R: clay=1:1
(c) Dow Latex 512R: clay=0.25:1
(d) Dow Latex 512R: clay=0.20:1
(e) Dow Latex 512R: clay=0.14:1

Fig. 3 Infrared spectra (by A.T.R. method) of casein coated paper and casein/clay coated papers

- (a) Casein only
- (b) Casein: clay=1:1
- (c) Casein: clay=0.25:1
- (d) Casein: clay=0.20:1
- (e) Casein: clay=0.14:1

ATR スペクトルを観測した。第2図は前者を示すが、ラテックス単独の場合のスペクトルはスチレン・ブタジエン共重合体として十分識別可能な吸収を示し、J. P. Deley らの研究結果⁷⁾を確認し得る。しかしラテックス・クレー混合比(重量)が1:1になると、クレーの吸収が優勢となる一方、ラテックスのそれは著しく減退し、かつ長波長領域では重畳して、ラテックス単独の場合と対比しなければその存在も判定し難い。さらにラテックスのより少ない混合比においては、ラテックス由来する吸収はほとんど識別し得ず、クレーの吸収のみ認められるに至るのは図に見られる通り。第3図は後者の場合を示すが、バインダーとして用いたカ

Fig. 4 Infrared spectra (by A.T.R. method) of coated papers

- (a) Handcoated paper
- (b) Commercial coated paper

Fig. 5 Infrared spectra of various clays
 ---- A.T.R. spectra
 — Absorption spectra (KBr tablet)

ゼインの吸収挙動については、上記の Dow Latex 512R の場合と同様のことが認められる。

市販コーテッド紙のバインダー使用量は、前述のように、クレーの16% (重量) 前後が標準である。したがって以上の結果より、クレーの吸収は識別し得ても、バインダーの分析は不可能と結論せざるを得ないが、市販コーテッド紙について得られた実例を第4図に示した。結論通り、バインダーの吸収は識別し得ないし、その存在すら言及し得ない。

(b) クレーの分析

バインダーは分析し得なくとも、クレーを分析し得れば、非破壊試験で測定も容易であるから、ATR 法もそれ相当な価値をもつことになる。かかる点を明確にしようとし、クレーの与える ATR スペクトルを検討した。第5図の破線はカゼインをバインダーとして各種クレーを手塗りした一連の紙の ATR スペクトルであり、実線は透過法によって得た各種クレーの基準スペクトル (後記) である。吸収が弱くかつ吸収のDETAILが欠けているが、両スペクトルの比較により、ATR スペクトルの吸収帯は透過法のそれにはほぼ一致することが認められる。したがって ATR 法によってもクレーの分析は一応可能ということになるが、クレーが二種以上混合されている場合、得られるスペクトルは全く解析困難となる。このことは下記の剥離したコート層のスペクトルを透過法によって観測した場合にも通ずることであるが、その程度は ATR 法におい

Fig. 6 Infrared absorption spectra of peeled coating layer (KBr tablet)
(a) Handcoated paper
(b) Commercial coated paper

て著しい。

(2) 透過法

(a) コート層の剥離法

コート層を剥離し、剥離したコート層から KBr 錠剤法によって観測試料を作成、ついで透過法により吸収スペクトルを測定する方法を研究した。カゼインをバインダーとしカオリンを手塗りした紙 (混合比 0.2:1) につき、この方法を適用して得られたスペクトルを第6図の (a) に示す。後記の基準スペクトルと対

Fig. 7 Infrared spectra of clays coated on commercial coated papers
---- A.T.R. spectra — Absorption spectra (KBr tablet)

比すると、主要な吸収帯はほとんど出現していることが判明する。X線的方法でカオリンが塗装されていることが確認されている市販コーテッド紙を供試した場合のスペクトルを(b)に示す。前試料の与えるスペクトルとよく一致し、この方法がクレ－・コーテッド紙のクレ－成分の分析に使用可能なことを結論させる。

ただし、一種類のクレ－が使用されている場合は、上記のようにかなりの精度で分析し得るが、各種クレ－が混合されている場合は、クレ－の種類が識別が困難となることに注意しなければならない。第7図は市販コーテッド紙の数品目を供試して得られたスペクトルである。分析に必要な 3750cm^{-1} (2.67μ) $\sim 3600\text{cm}^{-1}$ (2.77μ) および 1200cm^{-1} (8.3μ) $\sim 850\text{cm}^{-1}$ (12μ) の領域を、それぞれ塗装されているクレ－の基準スペクトル(後記)と

Table 1 Results of analysis for clays coated on commercial coated papers

Commercial coated papers	Infrared spectroscopy	X-ray diffraction method
A	Kaolin	Kaolin
B	Sericite	Sericite
C	Sericite	Sericite
D	Kaolin	Kaolin
E	Mica group	Kaolin, Mica group, Pigment

対比し検討した。第1表はその結果をX線的方法の結果と対比したものであるが、この対比よりクレ－が一種使用されている場合はともかくも、試料Eにみられるように、顔料が併用されている場合あるいは数種のクレ－が混合されている場合は、主要な顔料あるいはクレ－しか判別し得ないことが判る。ここでX線的方法を用いるか、この方法を用いるにしてもX線的方法を併用することが望ましいと結論される。

(b) 分別法

クレ－は強い赤外吸収特性をもつため、バインダーの分析を妨げることは前述の通りである。ここで剥離したコート層を抽出法により各成分に分別し、分別試料を透過法によって赤外分光に附する方法を研究した。種々予備試験を行なった結果、採用した分別法を第2表に示す。すなわちカゼイン、加工澱粉および合成ラテックスはそれぞれの溶剤、14%アンモニア水、熱水およびベンゼン・クロロホルム(1:1)を用いて表出の順序にしたがい抽出分別する。カゼイン、加工澱粉および Dow Latex 512R をバインダーとして混合

Table 2 Method for extraction of adhesives

使用してカオリンを塗装した手塗り紙を供試し、上記抽出法にしたがって分別した各フラクションのスペクトルを透過法によって観測した結果を第8図に示す。同時に示したそれぞれのバインダーの基準スペクトル

Fig. 8 Infrared absorption spectra of adhesives extracted from handcoated paper
 A Casein (KBr tablet)
 B Modified starch (KBr tablet)
 C Dow Latex 512R (Film)
 ---- Standard spectra of adhesives

(後記)との対比により、分別は良好に行なわれていることが判明する。ただし、前二者は KBr 錠剤法に

Fig. 9 Infrared absorption spectra of adhesives extracted from commercial coated paper (A)
A Casein (KBr tablet)
B Modified starch (KBr tablet)
C Styrene-Butadiene latex (Film)

Fig. 10 Infrared absorption spectra of adhesives extracted from commercial coated paper (D)
A Casein (KBr tablet)
B Modified starch (KBr tablet)
C Styrene-Butadiene latex and acrylic resin emulsion (Film)

より、最後者はフィルム法によって観測試料を作製した。

種々の市販コーテッド紙に以上の方法を適用したが、その中の二例を第9図および第10図に示す。基準スペクトル(後記)との対比の結果、前の試料にはカゼイン、加工澱粉および Dow Latex 512R が、後の試料にはカゼイン、加工澱粉および Dow Latex 630 がバインダーとして使用されていることが判明する。その他の適用例をも含め、また W. H. Boast ら⁴⁾の報告している斑点分析あるいは溶解度試験による測定結果をも併せ記し、第3表には5種の市販コーテッド紙

Table 3 Results of analysis for adhesives used in coating layers of commercial coated papers

Commercial coated papers	Infrared spectroscopy	Spot test and solubility test
A	Casein, Modified starch, Styrene-Butadiene latex	Casein, Modified starch, Styrene-Butadiene latex
B	Casein, Styrene-Butadiene latex and acrylic resin emulsion	Casein, Styrene-Butadiene latex
C	Casein, Modified starch, Acrylate-Vinyl acetate latex	Casein, Modified starch, Latex
D	Casein, Modified starch, Styrene-Butadiene latex and acrylic resin emulsion	Casein, Styrene-Butadiene latex
E	Casein, Acrylate-Vinyl acetate latex	Casein, Latex

⊙ : a large quantity, ○ : medial quantity, △ : a small quantity

につき得られた結果を一括して示した。ここで斑点分析あるいは溶解度試験に比較し、本方法はバインダー特に合成物についての詳細が判明する利点をもつことが知られる。すなわち試料BおよびDにおいて、溶解度試験によりスチレン・ブタジエン共重合体と判別されたものが、実はさらにアクリル酸系のものをも含むもの(Dow Latex 630)であること、また試料CおよびEにおいて、同様の方法で単にラテックスと判別されたものがアクリル酸系のものと酢酸ビニルの共重合体であることが知られる。バインダーとして用いられる合成物は、今後その種類をますます増加しよう。ここにこの種の分別法を併用した赤外分光法の使用価値があると考えられる。なお加工澱粉に関しては、それがコート成分として存在するか、あるいは表面サイズ剤として使用されていることに由来するかは不明なことを附言しておくたい。

(3) 基準スペクトル

(a) クレーについて

クレー・コーテッド紙の製造に常用される各種クレーの赤外吸収スペクトルを測定し、分析に必要な基準スペクトルの検討を行なった。良質のカオリンに乏しいわが国ではセリサイト、ロー石クレー、加水ハロイ

サイトなど雑多なものが使用されていることに注意を要する。

KBr 錠剤法によって各種クレーの観測試料を製作し、これらの試料のスペクトルを透過法によって自記録した結果は第5図の実線にて示した通りである。3750 cm^{-1} (2.67 μ)~3600 cm^{-1} (2.77 μ) の領域および1200 cm^{-1} (8.3 μ)~850 cm^{-1} (12 μ) の領域にみられる吸収帯の位置と吸収強度は互いに若干異なり、各種クレーを特性づけていることが認められる。すなわち前者の領域においてカオリン、セリサイト、加水ハロイサイトは2個の吸収帯をもつが⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾、カオリンおよび加水ハロイサイトでは3700 cm^{-1} (2.70 μ) の吸収強度が3660 cm^{-1} (2.73 μ) のそれより強く、セリサイトは逆である。なおロー石クレーに認められるのは3700 cm^{-1} (2.70 μ) の吸収帯のみである。後者の領域においても、図にみられるように、クレーの種類によって吸収帯の位置あるいは吸収強度が若干異なっていることが認められる⁽¹²⁾⁽¹³⁾。第4表~第7表には、既報の文献^{(10)~(18)}を参照し、各種クレーの吸収帯の位置、吸収

Table 6 Characteristic absorption bands of sericite

Position of absorption band		Relative intensity	Molecular structure
Wave number, cm^{-1}	Wave length, μ		
3700	2.70	m	$\nu(\text{OH})$
3660	2.73	m	$\nu(\text{OH})$
1110	9.00	s (sh)	Si-O bonding
1080	9.26	s	Si-O bonding
1030	9.72	vs	Si-O bonding
1000	10.0	vs	Si-O bonding
930	10.76	s	H-O-Al deformation vibration
910	11.02	s	H-O-Al deformation vibration
785	12.75	s	Si-O bonding
770	12.98	m	Si-O vibration
750	13.30	m (sh)	Si-O-Al bonding
690	14.45	m	Si-O vibration

ν : Stretching vibration, sh : shoulder

Table 7 Characteristic absorption bands of roseki clay

Position of absorption band		Relative intensity	Molecular structure
Wave number, cm^{-1}	Wave length, μ		
3700	2.70	m	$\nu(\text{OH})$
1110	9.00	s	Si-O bonding
1060	9.45	vs	Si-O bonding
1040	9.62	vs	Si-O bonding
940	10.65	s	H-O-Al deformation vibration
845	11.84	m	Al-O vibration
830	12.04	m	Si-O vibration
790	12.70	s	Si-O vibration
770	12.98	s	Si-O vibration
750	13.30	w (sh)	Si-O-Al bonding
685	14.60	m	Si-O vibration

ν : Stretching vibration, sh : shoulder

Table 4 Characteristic absorption bands of kaolin

Position of absorption band		Relative intensity	Molecular structure
Wave number, cm^{-1}	Wave length, μ		
3700	2.70	s	$\nu(\text{OH})$ (OH of side plane)
3660	2.73	m	$\nu(\text{OH})$ (OH of base plane)
1110	9.00	s	Si-O bonding
1090	9.16	s	Si-O bonding
1030	9.72	vs	Si-O bonding
1008	9.92	vs	Si-O bonding
935	10.68	s (sh)	H-O-Al deformation vibration
912	11.00	s	H-O-Al deformation vibration
785	12.75	m	Si-O bonding
750	13.30	m	Si-O-Al bonding
695	14.40	s	Si-O vibration

ν : Stretching vibration, sh : shoulder

Table 5 Characteristic absorption bands of hydrated halloysite

Position of absorption band		Relative intensity	Molecular structure
Wave number, cm^{-1}	Wave length, μ		
3700	2.70	m	$\nu(\text{OH})$
3660	2.73	m	$\nu(\text{OH})$
1110	9.00	m	Si-O bonding
1040	9.62	s	Si-O bonding
1010	9.90	s	Si-O bonding
912	11.00	m	H-O-Al deformation vibration
785	12.75	w	Si-O bonding
750	13.30	w	Si-O-Al bonding
690	14.45	m	Si-O vibration

ν : Stretching vibration

強度および吸収帯の帰属を示した。ただし、同種クレーでも産地により、あるいは精製度により、その吸収帯の位置や吸収強度が微少なから変化するのは避けられない。

(b) バインダーについて

わが国で最も多用されるカゼインの透過法による吸収スペクトルを第11図に示した。観測試料の作製法はフィルム法である。既報の文献^{(19)~(23)}を参照し、吸

Fig. 11 Infrared absorption spectrum of casein (Film)

収帯の位置、吸収強度および吸収帯の帰属を第8表に示した。

第12図は酸化澱粉、 α 化澱粉、エステル化澱粉およびエーテル化澱粉（いずれも市販品）の吸収スペクトルを上記と同様の手法により観測したものである。加工度が低いため、加工法が異なってもその相違はスペクトルにほとんど現われず、エステル化澱粉において僅かにカルボニル基の吸収が認められる程度である。既報の文献^{(19)(20)(24)~(32)}を参照し、第9表には、得られたスペクトルの吸収帯の位置、吸収強度および吸収帯の帰属を一括して示した。

最近ではカゼインあるいは澱粉と併用し、時には単

Table 8 Characteristic absorption bands of casein

Position of absorption band		Relative intensity	Molecular structure
Wave number, cm ⁻¹	Wave length, μ		
3320	3.02	vs	$\nu(\text{NH})$
3060	3.26	s	$\nu(\text{NH})$
2950	3.38	s	$\nu(\text{CH})$
2880	3.46	s (sh)	$\nu(\text{CH})$
1670~1630	5.98~6.13	vs (b)	$\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{C-N})$ Amide I band
1550~1535	6.46~6.50	vs (b)	$\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{C-N})$, $\delta(\text{N-H})$ Amide II band
1450	6.90	s	$\delta(\text{CH}_2)$ or $\delta(\text{CH}_3)$
1390	7.18	s	$\delta(\text{CH}_3)$
1235	8.08	s (b)	$\nu(\text{C-N})$, $\delta(\text{N-H})$
1070	9.30	m	
740	13.50	m	$\gamma(\text{N-H})$

ν : Stretching vibration, ν_{as} : Asymmetric stretching vibration, ν_{s} : Symmetric stretching vibration, δ : Deformation vibration, γ : Out-of-plane deformation vibration, sh: shoulder, b: broad

Fig. 12 Infrared absorption spectra of various modified starches
 A Oxidized starch B α -starch
 C Esterified starch D Etherified starch

Table 9 Characteristic absorption bands of modified starches

Position of absorption band		Relative intensity	Molecular structure
Wave number, cm ⁻¹	Wave length, μ		
3450~3300	2.89~3.03	vs (b)	$\nu(\text{OH})$ Free O-H and bonded O-H
2930	3.42	s	$\nu(\text{C-H})$ of C-H and CH ₂ groups
1640	6.10	m (b)	Absorbed H ₂ O
1450	6.90	m (sh)	$\beta(\text{OH})$
1410	7.10	s	$\delta(\text{CH})$
1365	7.30	s (b)	$\delta(\text{C-H})$
1335	7.50	s (sh)	$\beta(\text{OH})$
1305	7.62	m (sh)	$\delta(\text{C-H})$ and/or $\nu(\text{CH}_2)$
1230	8.10	m	$\delta(\text{C-H})$ and/or $\nu(\text{CH}_2)$
1202	8.30	s	$\beta(\text{OH})$?
1150	8.70	s	$\nu(\text{C-O})$ / $\nu(\text{C-C})$
1080	9.26	vs	$\nu(\text{C-O})$ and/or $\nu(\text{C-C})$ and $\nu(\text{CH}_2)$
1022	9.80	vs	$\nu(\text{C-O})$ and $\nu(\text{C-C})$ and $\nu(\text{CH}_2)$
932	10.70	m	Backbone vibration of α -Pyranose Type 1
858	11.65	m	$\delta(\text{C-H})$ Type 2a
762	13.10	m	Breathing vibration of α -Pyranose Type 3
710	14.12	m	

ν : Stretching vibration, δ : Deformation vibration, β : In-plane deformation vibration, ν : Wagging, r : Rocking, sh: shoulder, b: broad

独で合成物, 特に合成ラテックスが使用されるようになったのは緒言にも述べた通りである。このような合成ラテックスは多種類にわたるが, ここにはその中の4種についての測定結果を示す。第13図は Dow Latex 512R (スチレン・ブタジエン共重合体) について得ら

Fig. 13 Infrared absorption spectrum of Dow Latex 512R (Film)

れたスペクトルであり, 観測試料はフィルム法によって作製, 吸収帯の位置, 吸収強度および吸収帯の帰属(19) (20) (33)~(37)の検討結果を第10表に示した。Dow Latex 630(19) (20) (33)~(38) (スチレン・ブタジエンの共重合体とアクリル酸系樹脂エマルジョン), Butakon ML501(19) (20) (36)~(40) (ブタジエン・メチルメタアクリレート共重合体), ポリゾール P-25(19) (20) (38) (39) (41)~(44) (アクリレート・

Table 10 Characteristic absorption bands of Dow Latex 512R

Position of absorption band		Relative intensity	Molecular structure
Wave number, cm ⁻¹	Wave length, μ		
3050	3.28	s	$\nu(\text{CH})$
3020	3.32	vs	$\nu(\text{CH})$
2920	3.43	vs	$\nu(\text{CH}_2)$
2850	3.50	vs	$\nu(\text{CH}_2)$
1942	5.15	m	Combination of $\gamma(\text{CH})$
1870	5.35	m	Combination of $\gamma(\text{CH})$
1800	5.55	m	Combination of $\gamma(\text{CH})$
1750	5.72	m	Combination of $\gamma(\text{CH})$
1670	5.99	m	Combination of $\gamma(\text{CH})$
1640	6.09	m	$\nu(\text{C=O})$
1605	6.24	m	$\nu(\text{C=O})$
1582	6.32	m	$\nu(\text{C=O})$
1493	6.70	vs	$\nu(\text{C=O})$
1452	6.90	vs	$\nu(\text{C=O})$
1348	7.42	s	$\delta(\text{CH})$
1330	7.53	s	$\delta(\text{CH})$
1310	7.63	s	$\delta(\text{CH})$
1240	8.08	s	$\delta(\text{CH})$
1180	8.48	s	$\beta(\text{CH})$
1154	8.64	s	$\beta(\text{CH})$
1120	8.92	s	
1070	9.35	s	
1030	9.72	s	$\beta(\text{CH})$
995	10.05	s	$\gamma(\text{CH})$ CH ₂ -CH= 1,2- linkage
964	10.20	vs	$\gamma(\text{CH})$ Trans 1,4- linkage
912	11.00	s	$\gamma(\text{CH})$ CH ₂ -CH= 1,2- linkage
840	11.92	m	
760	13.15	vs	$\gamma(\text{CH})$
700	14.30	vs	$r(\text{CH}_2)$

ν : Stretching vibration, ν_{as} : Asymmetric stretching vibration, ν_{s} : Symmetric stretching vibration, δ : Deformation vibration, β : In-plane deformation vibration, γ : Out-of-plane deformation vibration, r : Rocking

Fig. 14 Infrared absorption spectrum of Dow Latex 630 (Film)

Table 11 Characteristic absorption bands of Dow Latex 630

Position of absorption band		Relative intensity	Molecular structure
Wave number, cm⁻¹	Wave length, μ		
3050	3.28	s	ν(CH)
3020	3.31	vs	ν(CH)
2970	3.43	vs	νs(CH₂)
2850	3.50	vs	νs(CH₂)
1942	5.15	m	Combination of γ(CH)
1870	5.35	m	Combination of γ(CH)
1800	5.55	m	Combination of γ(CH)
1710	5.85	s	ν(C=O) of -C(=O)-
1640	6.09	m	ν(C=O)
1608	6.23	s	ν(C=O)
1585	6.32	m	ν(C=O)
1540	6.48	m	ν(C=O)
1495	6.68	vs	ν(C=C)
1452	6.90	vs	ν(C=C)
1348	7.42	m	δ(CH)
1310	7.63	m	δ(CH)
1180	8.48	s	β(CH)
1154	8.64	s	β(CH)
1072	9.32	s	β(CH)
1030	9.72	s	β(CH)
995	10.05	s	γ(CH) CH₂=CH- 1,2- linkage
962	10.40	vs	γ(CH) Trans 1,4- linkage
912	11.00	s	γ(CH) CH₂=CH- 1,2- linkage
840	11.92	m	
760	13.15	vs	γ(CH)
700	14.30	vs	r(CH₂)

ν: Stretching vibration, νs: Asymmetric stretching vibration, νs: Symmetric stretching vibration, δ: Deformation vibration, β: In-plane deformation vibration, γ: Out-of-plane deformation vibration, r: Rocking

Fig. 15 Infrared absorption spectrum of Butakon ML 501 (Film)

Table 12 Characteristic absorption bands of Butakon ML 501

Position of absorption band		Relative intensity	Molecular structure
Wave number, cm⁻¹	Wave length, μ		
2960	3.37	s (sh)	νs(CH)
2930	3.40	s	νs(CH₂)
2850	3.50	m	νs(CH₂)
1732	5.76	vs	ν(C=O) of -CO-O-
1460	6.85	s	δs(CH₃)
1450	6.90	s	ν(C=O)
1435	6.98	s	δs(CH₃) and δs(CH₃) of -COOCH₃
1380	7.24	m	δs(CH₃)
1195	8.36	s	ν(C-O)
1140	8.76	s	δ(CH) of -COOCH₃
968	10.33	s	γ(CH) Trans 1,4- linkage
910	10.98	m	γ(CH) CH₂=CH- 1,2- linkage
848	11.80	m	
800	12.52	m	
760	13.15	m	δ(CH) of -COOCH₃
720	13.90	m	
700	14.30	m	r(CH₂)

ν: Stretching vibration, νs: Asymmetric stretching vibration, νs: Symmetric stretching vibration, δ: Deformation vibration, δs: Asymmetric deformation vibration, δs: Symmetric deformation vibration, γ: Out-of-plane deformation vibration, r: Rocking, sh: shoulder

Fig. 16 Infrared absorption spectrum of Polysol P-25 (Film)

Table 13 Characteristic absorption bands of Polysol P-25

Position of absorption band		Relative intensity	Molecular structure
Wave number, cm⁻¹	Wave length, μ		
2950	3.38	s	νs(CH)
2920	3.43	s	ν(CH)
1730	5.78	vs	ν(C=O) of -CO-O-
1440	6.94	s	δs(CH₃) and δs(CH₃) of -COOCH₃
1370	7.30	vs	δ(CH) of -CO-O-
1260~1210	7.94~8.28	vs (b)	ν(C=O) of -CO-O-
1160~1150	8.48~8.72	vs (b)	δ(CH) of -COOCH₃
1110	9.00	vs	ν(C-O)
1090	9.18	vs	ν(C-O)
1016	9.85	vs	ν(C-O)
935	10.70	s	PZMA
850	11.80	m	
780	12.84	m	δ(CH) of -COOCH₃
755	13.20	m	δ(CH) of -COOCH₃

ν: Stretching vibration, νs: Asymmetric stretching vibration, νs: Symmetric stretching vibration, δ: Deformation vibration, δs: Asymmetric deformation vibration, δs: Symmetric deformation vibration, b: broad

酢酸ビニル共重合体) について、上記と同様の手法により得られたスペクトルおよび検討結果をそれぞれ第14図と第11表、第15図と第12表、第16図と第13

表に示した。試料はいずれも市販品である。なおこれらのラテックス中には製造に際し用いられた活性剤、安定剤および可塑剤などが含有されているが、観測試料作製に際し精製を行なわなかった。

結 言

クレール・コート紙のコート成分を赤外分光法により分析する基礎的研究を行ない、その結果下記のような結果を得た。

1. J. P. Deley らの報告⁷⁾ のように、ATR 法は合成物のみのコート紙のコート成分の分析には有用であるが、クレール・コート紙の場合には、クレールの吸収が強く出現するため、バインダーの分析は不可能であり、むしろクレールの分析に役立つ。ただし、混合クレールの分析には適用できない。
2. 剥離したコート層を透過法で赤外分光する方法においても、クレール・コート紙ではクレールの吸収が優先し、バインダーの分析には役立たない。ただし、一種のクレールのみしか塗装されていない場合は、クレールの分析法としてかなり有用である。
3. バインダーの分析には、剥離したコート層を適当な方法で分別し、分別成分を透過法で赤外分光する方法が、最も確実であり、斑点分析あるいは溶解度試験を適用する場合より、合成物についてはその組成の詳細が判明する。

なお市販クレール・コート紙を供試して、上記三方法により得られたスペクトルの実例を数多く示した。

(昭和39年4月、日本化学会第17年会で講演)

拙筆するに当たり、ATR スペクトル観測に際し、御支援、御協力を賜った日本レーヨン K.K. 総合研究所の各位に深謝の意を表します。

文 献

- 1) 山岡昭美, 今村力造紙: パ技協誌, 17, 365(1963)
- 2) 今村力造, 山岡昭美: 紙パ技協誌, 18, 23(1964); 紙パ技協誌, 18, 77(1964)
- 3) たとえば, B. L. Browning: TAPPI, 39, 161A(1956)
- 4) W. H. Boast, S.W. Trosset: TAPPI, 45, 873(1962)
- 5) N. J. Harrick: J. Phys. Chem., 64, 1110(1960)
- 6) J. Fahrenfort: Spectrochim. Acta., 17, 698(1961)
- 7) J. P. Deley, R. J. Gigi, A. J. Liotti: TAPPI, 46, 188A(1963)
- 8) 田中誠之, 川端欣五, 二瓶好正, 鎌田仁: 工化, 66, 1571(1963)
- 9) H. Dannenberg, J. W. Forbes, A. C. Jones: Anal. Chem., 32, 365(1960)
- 10) M. E. Wadsworth, T. L. Mackey, J. B. Cutler: Am. Ceram. Soc. Bull., 33, 15(1955)
- 11) R.F.P. Lyon, W. M. Tuddenham: Nature, 185, 835(1960)
- 12) P. J. Launer: Am. Mineral, 37, 764(1952)
- 13) V. Stubican, R. Roy: Zeit. Krist., 115, 200(1961)
- 14) A. M. Buswell, K. Krebs, W. H. Rodebush: J. Am. Chem. Soc., 59, 2603(1937); A. M. Buswell, B. F. Dudenbostel: J. Am. Chem. Soc., 83, 2554(1941)
- 15) 加藤忠蔵: 窯協, 70, 81(1962)
- 16) V. Stubican: Min. Mag., 32, 38(1959); V. Stubican, Hs. H. Gunthard: Nature, 179, 542(1957)
- 17) J. M. Hunt, M. P. Wisherd, L. C. Bonham: Anal. Chem., 22, 1478(1950)
- 18) J. M. Serrato, W. F. Bradley: J. Phys. Chem., 62, 1164(1958)
- 19) L. J. Bellamy: "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", John Wiley & Sons, Inc., (1958)
- 20) 中西香爾: 赤外線吸収スペクトル——定性と演習——, 南江堂(昭35年)
- 21) F. G. Pearson, R. H. Marchessault, C. Y. Liang: J. Polymer Sci., 43, 101(1960)
- 22) T. Miyazawa, T. Shimanouchi, S. Mizushima: J. Chem. Phys., 24, 408(1956)
- 23) M. Tsuboi: Bull. Chem. Soc. Japan, 22, 215(1949); *ibid.*, 22, 255(1949)
- 24) R. T. O'Connor, E. F. DuPré, D. Mitcham: Textile Res. J., 28, 382(1958); R. T. O'Connor, E. F. DuPré, E. R. McCall: Textile Res. J., 28, 542(1958)
- 25) M. Tsuboi: J. Polymer Sci., 25, 159(1957)
- 26) R. H. Marchessault, C. Y. Liang: J. Polymer Sci., 43, 71(1960)
- 27) H. G. Higgins, C. M. Stewart, K. J. Harrington: J. Polymer Sci., 51, 59(1961)
- 28) M. Sarmec: J. Polymer Sci., 23, 801(1957)
- 29) C. T. Greenwood, H. Rossotti: J. Polymer Sci., 27, 481(1958)
- 30) L. P. Kuhn: Anal. Chem., 22, 276(1950)
- 31) S. A. Barker, E. J. Bourne, M. Stacy, D. H. Whiffen: J. Chem. Soc., 171(1954)
- 32) J. R. Van der Bij, W. F. Vogel: Stärke, 14, 113(1962)
- 33) C. Y. Liang, S. Krimm: J. Polymer Sci., 27, 241(1958); *ibid.*, 31, 513(1958)
- 34) J. L. Binder: Anal. Chem., 26, 1877(1954)
- 35) H. Tadokoro, Y. Nishiyama, S. Nozakura, S. Murahashi: Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 381(1961)
- 36) R. S. Silas, J. Yates, V. Thornton: Anal. Chem., 31, 529(1959)
- 37) J. J. Shipman, M. A. Golub: J. Polymer Sci., 58, 1069(1962)
- 38) N. C. Suresh, H. C. Robert: Anal. Chem., 33, 577(1961)
- 39) A.R.H. Cole, D. W. Thornton: J. Chem. Soc., 1007(1956)
- 40) Von U. Baumann, H. Schreiber, K. Tessmar: Makromolekulare Chem., 36, 81(1959)
- 41) H. W. Thompson, P. Torkington: Trans. Faraday Soc., 41, 246(1945)
- 42) A. Elliott, E. J. Ambrose, R. B. Temple: J. Chem. Phys., 16, 877(1948)
- 43) 林貞夫: 接着, 6, 782(昭37年)
- 44) S. N. Chinai, R. H. Campbell: Anal. Chem., 33, 577(1961)