

Hansen 溶解度パラメータの算出方法

山本 博 志*1・Steven Abbott*2・Charles M. Hansen*3

1. 緒言

溶解度パラメータという Hildebrand の SP 値が著名である。これは(1)式で示すように、化合物の蒸発潜熱(ΔH)と分子体積(V)から算出される。

$$\sigma = \{(\Delta H - RT)/V\}^{0.5} \quad (1)$$

R : ガス定数

この式は非常に簡便で、さまざまな化合物の値がデータ集などに収録され、Small の式¹⁾、沖津の式²⁾などの原子団寄与法による推算式も開発されている。

一方、ポリマーの溶媒に関しては Hansen の溶解度パラメータ³⁾のほうが Hildebrand の SP 値よりも実用的であるとされている。この Hansen の溶解度パラメータ (HSP) は蒸発潜熱のエネルギーを、分散項(dD)、分極項(dP)、水素結合項(dH)の3つに分解し、3次元のベクトルとしてとらえる。推算式としては Stefanis-Panayiotou 式⁴⁾が著名である。

どちらの SP 値も、似た物は似た物を溶かすというアイデアに基づいている。ここでいう“似ている”というのは、一つの分子が自分自身と相互作用するのと同じように他の分子と相互作用している状態と定義される。

分散項(dD)、分極項(dP)、水素結合項(dH)を X 軸、 Y 軸、 Z 軸にとると、Hansen の SP 値は原点からのベクトルとなる。Hildebrand の SP 値はそのベクトルの長さになる。したがって、

Hildebrand の SP 値のいうことは、同じベクトルの長さをもつ物同士は溶解しやすいといていることになる。それに対して Hansen の SP 値は、Hildebrand の概念を完全に包含し、かつベクトルの向きまで含め、似た物は似た物を溶かしやすいといている。それではなぜ、Hansen の SP 値 (HSP) は Hildebrand の SP 値ほど普及していないのだろうか？ それは、蒸発潜熱の分散項(dD)、分極項(dP)、水素結合項(dH)への分割が非常に難しかったからである。本記事では、Hansen の SP 値の算出方法について解説する。

2. Hansen の溶解度パラメータ (HSP) の算出方法

2.1 totHSP (Hildebrand の SP 値) の決定

HSP を算出するには、まず totHSP を決める必要がある。

$$\text{totHSP}^2 = dD^2 + dP^2 + dH^2 = \text{Hildebrand SP}^2 \quad (2)$$

Hildebrand の SP 値と totHSP には(2)式の関係があるので、(1)式の蒸発潜熱と分子体積が求めれば totHSP は決めることができる。有機化合物の蒸発潜熱に関しては、James S. Chickos と William E. Acree, Jr. のレビュー記事⁵⁾に膨大な数の化合物の蒸発潜熱が記載されている。また、Trouton の通則によれば、無極性液体の沸点における蒸発潜熱 (Lb) は、その標準沸点 (Tb) と相関があるとされている。

$$Lb/Tb = 21 \text{ cal/g-mol} \quad (3)$$

それを修正した Kistiakowski の式⁶⁾では、

$$Lb/Tb = 8.75 + 4.571 * \log Tb \quad (4)$$

としたときに誤差は $\pm 3\%$ 以内であるとされている

*1 AGC 株式会社 中央研究所

*2 英国リーズ大学 (Leeds) 教授

*3 元 Force Technology 上級科学者 デンマーク
Introduction of Hansen Solubility Parameter (HPS)

る。しかし、これらの式は極性分子には適用できない。極性分子に関しては、Watson-根岸の方法⁷⁾にあるように、化合物ごとに補正係数を入れることによって蒸発潜熱を推算する。

また、臨界定数が入手可能であれば対応状態原理を用いて沸点における蒸発潜熱を推算する Riedel 式、

$$dH_{vb} = 1.093 RT_c [T_{br}(\ln P_c)/(0.930 - T_{br})] \quad (5)$$

もしくは Vetere 式

$$dH_{vb} = R^* T_c T_{br} (0.4343 \ln P_c - 0.68859 + 0.89584 T_{br}) / (0.37691 - 0.37306 T_{br} + 0.14878 P_c^{-1} T_{br}^{-2}) \quad (6)$$

が知られている。Trouton の通則と比べると、モノアルコール程度の極性化合物の場合でもそれなりの精度で推算することが可能である。しかし、低分子のカルボン酸は図 1 に示すように Riedel 式では計算できない。

60 KJ/mol を超えるあたりから、Riedel 法の計算値がばらつくようになる。これは沸点が非常に高くなり、化合物の分解が起きたり、臨界定数の信頼性が低かったりするために起こる。

HSP の場合、蒸発潜熱は 25°C での値が必要になる。沸点における蒸発潜熱を 25°C に変換するには、Watson 式⁸⁾を使う。

$$dH_{v2} = dH_{v1} ((1 - T_{r2}) / (1 - T_{r1}))^{0.375} \quad (7)$$

dH_{v1} : 沸点における蒸発潜熱, T_{r1} : 沸点/臨界温度, T_{r2} : 任意の温度/臨界温度, dH_{v2} : 任意の温度における蒸発潜熱

大きく外れる化合物は、長鎖のアルコールであった。これは臨界温度の値が不正確なことに起因していると考えられる。

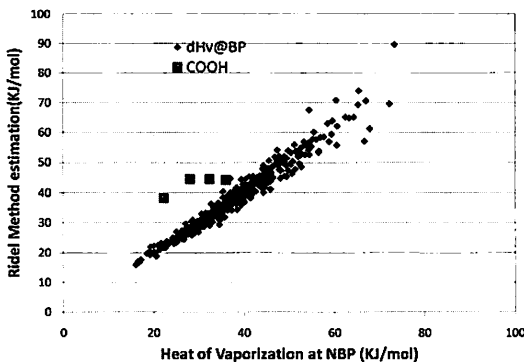


図 1 Riedel 法による沸点における蒸発潜熱推算

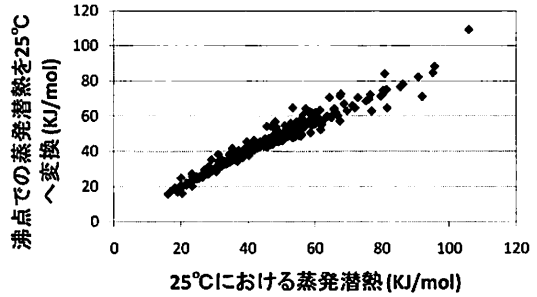


図 2 Watson 式による蒸発潜熱の変換

蒸発潜熱の精度が低く問題となるのが、低分子のカルボン酸化合物である。これらの化合物は、カルボン酸が水素結合したダイマーとして蒸発すると考えられている。したがって、カルボン酸の酸としての蒸発潜熱を上げる効果が失われるので、ダイマーになり分子サイズが大きくなることによる蒸発潜熱の上昇効果で計算値がずれる。炭素鎖が 3 以上になるとダイマーとしての蒸発はなくなるとされているが、液相では水素結合により会合していると考えられている。その関係を図示すると図 3 になる。炭化水素は Trouton の通則(沸点における蒸発潜熱)から 25°C における蒸発潜熱に拡張しても化合物の沸点と高い相関があることが確認される。Watson-根岸のいうように、アルコール化合物は同じ沸点であれば、より大きい蒸発潜熱を必要とするが、曲線自体は炭化水素に平行なので化合物の種類ごとに異なる定数を一つ導入すれば蒸発潜熱の相関式は作成できそうである。それに対してカルボン酸化合物は、沸点の小さい領域(分子が小さいとき)は同じ沸点であれば炭化水素より小さい蒸発潜熱になるが、沸点の上昇と

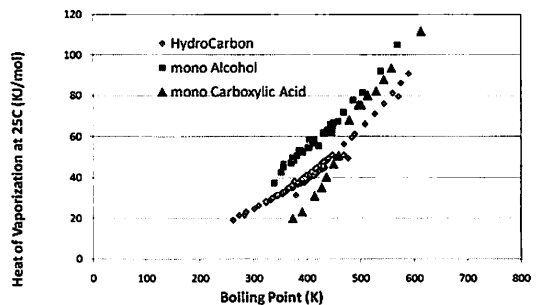


図 3 化合物の種類と 25°C における蒸発潜熱の関係

ともにアルコールのような蒸発潜熱の曲線になる。したがって、カルボン酸の取り扱いだけは別に行った方がよいことが判る。

分子の体積に関しては、一般的には化合物の25°Cの密度と分子量から計算する。そこで問題となるのは25°Cで固体の化合物の場合である。通常固体になると密度は液体の場合と比べ上昇する。しかし、化合物の融解熱の情報、融点が高温の場合の融点以上の密度は一般に入手が困難である。最近の3次元の分子構造を扱うソフトウェアは分子体積を計算する機能を搭載していることが多く、その計算値の分子体積は、液体のときの体積と高い相関がある。そこで、未知の化合物の分子体積はそのようなソフトウェア⁹⁾を使い算出してしまうのが、一貫性の観点から好ましいように思える。3次元構造から算出した分子体積と密度から算出した分子体積を比較すると図4に示すようになる。

この図4から、新たな分子の分子体積を計算を得るには、3次元の分子を組み立て、MOPACなどの分子軌道法ソフトを使い構造を最適化し、分子体積を計算する。その後、 $0.9676 \times (\text{分子体積}) + 9.15$ と変換することによってHSPで使われる体積を得ることができる。

また、任意の温度での密度を推算するQSPR式がHSPiPに搭載されている。これは、分子の分子量、25°Cでの分子体積、沸点から任意の温度での密度を推算する(図5)。これは、先で紹介する分子の熱膨張係数を推算するのに重要な推算式となる。

原子団寄与法を用いて直接、totHSP(Hildebrand SP)を計算してしまうことも行われている。結果を図6に示す。この場合には、アミド化合物やニトリル基に官能基がついた化合物、対称形の化合

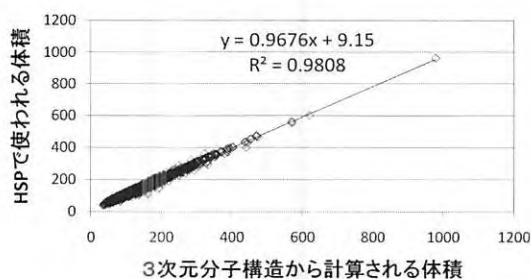


図4 体積の計算方法による違い

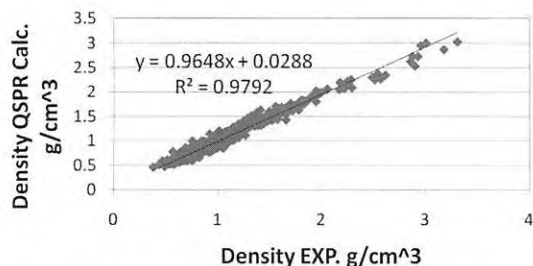


図5 298.15 K以外の温度における密度の推算

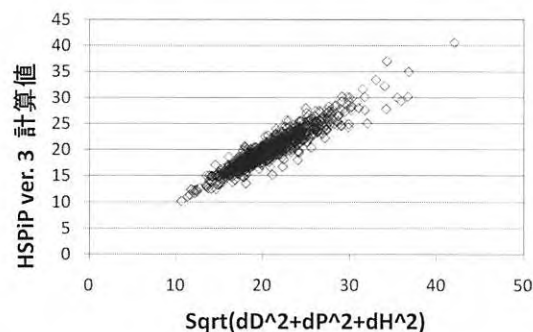


図6 totHSPの推算

物では推算精度が低くなっている。

このようにして、まず、ベクトルの長さが定まる。次にこれを3つの成分に分解する。

2.2 分散項(dD)の推算

HSPの初期の研究では、 dD は臨界定数から作図法を用いて決定されていた。値を決定するためには臨界温度の値が必要であるが、これがあれば図から dD の値を読み取ることができた。こうした図はアルキル化合物、環状アルキル化合物、芳香族の場合で異なった図を使っていた。また、臨界温度は実験値が無い場合にはLydersen法を用いた推算値に頼らなければならない。しかも、Lydersen法で臨界温度を推算するためには正しい標準沸点の値を必要とすることなどから、現在はほとんど使われていない。それに代わって現在多用されるのは、屈折率を使った推算方法である。現在のデータベース値の dD の値と屈折率の関係を、図7に示す。この関係を使うと(屈折率-0.9118)/0.0312で dD の値が計算できる。

最新の dD の算出方法は、まず分子を構成する原子団に分割する。そして、原子団寄与法を利用して推算を行う(図8)。この場合、解析するデー

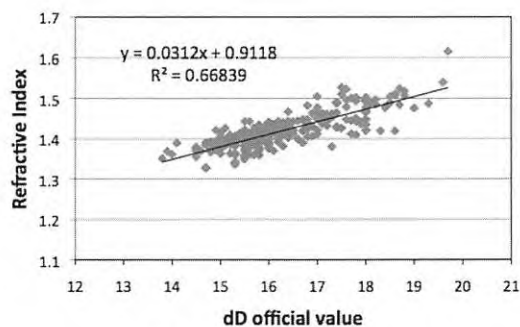


図7 屈折率と dD の関係

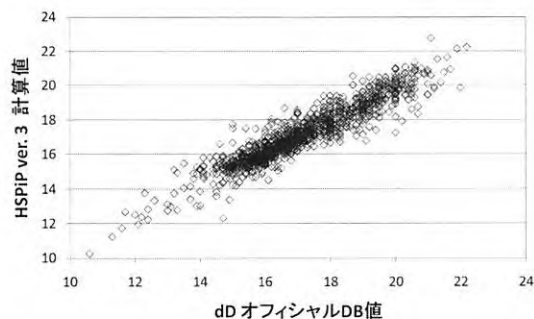


図8 dD の計算精度

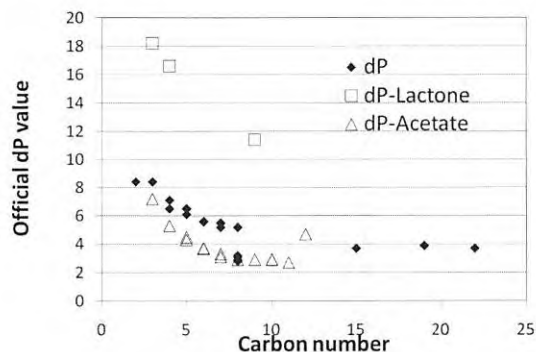


図9 エステル化合物の炭素数と dP の関係

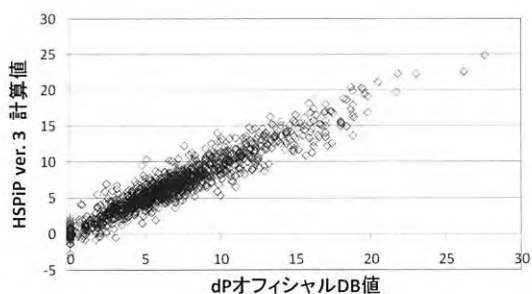


図10 dP の計算値

タ群の取り方で結果が大きく変わる。オフィシャルソフトウェア HSPiP¹⁰⁾の version 3 では室温で液体か固体(ガス状化合物は除く)の、反応性でなく対称性を持たない化合物データから推算式が構築された(dP , dH の場合も同様である)。

2.3 分極項(dP)の算出

分極項は、化合物の誘電率とダイポールモーメントの値から決定されていた。後にはダイポールモーメントの値のみから決定する式に変更になった。残念ながら、一般的には分子軌道計算で算出されるダイポールモーメントと実測のダイポールモーメントには互換性がない。しかも、ダイポールモーメントの実験値はデータが非常に少ない。そこで、類縁化合物を探し、その化合物の dP を使うという方法が推奨されている。

例えば、分子中にエステル基を一つだけ持つ化合物の dP の値をプロットすると図9に示すようになる。ラクトンであるか、酢酸エステルであるか、それ以外であるかが特定されれば、 dP の値は炭素の数からおおよそ見当がつけられる。そこ

で、異常値をとる2化合物についてはデータベースの値を再検討する必要があることが分かる。分子中に複数の官能基を持つ場合にはこのように単純には決定できないが、化合物を一つ一つ丹念に見ていく作業が必要になる。

原子団寄与法を使った推算の取り組みもなされている。そこで問題となるのが、完全な対称化合物である NC-CN(cyanogen)などのように、ダイポールモーメントは0でありながら dP は非常に大きな値(11.8)を持つケースがあることである。特に、ニトリル基はそれが付加する相手によって値を劇的に変化させることが知られている。そこで、そのような対称化合物、官能基に直接付加するニトリル基は除外して式の構築が行われている(図10)。

2.4 水素結合項(dH)の算出

初期の HSP の検討では、 dH は水素結合項というよりは残渣項(totHSP から dD と dP を引いた残りをすべて押し込んだ項)という意味合いが高かった。したがって、直接観測できる数値ではな

く推算もできなかったが、最新の方法を使った場合、分子中に含まれる官能基の数によって比較的良好に dH を推算することができるようになってきた(図11)。

2.5 混合溶液のHSPの算出

混合溶媒の溶解度パラメータは、ベクトルの足し算で表現する(図12)。溶媒1と溶媒2を体積比で $a:b$ で混合すると、その混合HSPは

$$[dDm, dPm, dHm] = [(a*dD1 + b*dD2), (a*dP1 + b*dP2), (a*dH1 + b*dH2)] / (a+b) \quad (8)$$

で表すことができる。この混合溶媒のHSP, $[dDm, dPm, dHm]$ とポリマーのHSP距離を計算することにより、混合溶媒の溶解性を評価することができる。

単独の溶媒には、溶解しないポリマーが混合溶媒に溶解してしまう例は多数知られている。その際には、この混合溶媒の考え方が重要になるが、これほど簡便に混合溶媒を扱える溶解理論はHSPだけである。

2.6 HSP値の温度依存性

蒸発潜熱は温度の上昇とともに減少するので、HSPも温度とともに減少する。蒸発潜熱の温度依存性をプロットすると図13に示すように温度の上昇とともに蒸発潜熱は減少し、臨界温度に達すると蒸発潜熱はゼロになる。

この関係は大まかには、先に説明したWatson式で説明できる。しかし、問題となるのはカルボキシ化合物である。

図14に示すように、Isobutyric Acidの低めの温度での蒸発潜熱の推算にはWatson式は使えない。このことは、カルボン酸化合物は炭素数が1~3程度では2量体として蒸発するとされているが、炭素数が4以上であっても、低温での蒸発は2量体での蒸発が混じっていることを示唆している。

この温度効果をHSPに分割するのは容易ではない。熱膨張係数を α としたときに

$$d\delta D/dT = -1.25*\alpha*\delta D \quad (9)$$

$$d\delta P/dT = -0.5*\alpha*\delta P \quad (10)$$

$$d\delta H/dT = -\delta H(0.00122 + 0.5*\alpha) \quad (11)$$

がオフィシャルな計算方法とされている。しかし、どのような化合物に適用できるか、適用できる温

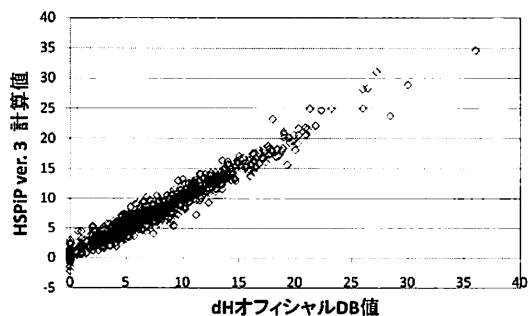


図11 dH の計算値

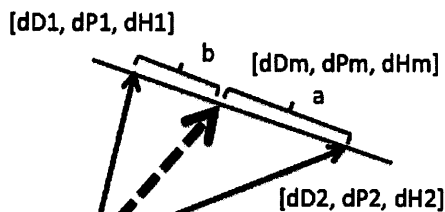


図12 混合溶媒の考え方

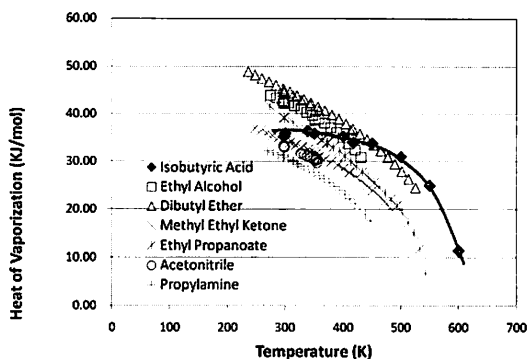


図13 蒸発潜熱の温度依存性

度範囲はどこまでかについては明確にされてはいない。

この熱膨張係数は一般には、式(12)を用いて計算される。

$$\text{Thermal Expansion } \alpha = a*(1 - Tref/Tc)^m \quad (12)$$

式中の a と m は分子に固有の値である。この a と m を原子団寄与法によって推算する機能が、HSPiPのver.3には搭載されている。

また、同じくver.3には密度の温度依存性を推算する機能がある。これを用いれば熱膨張係数と同等の値を得ることができる。

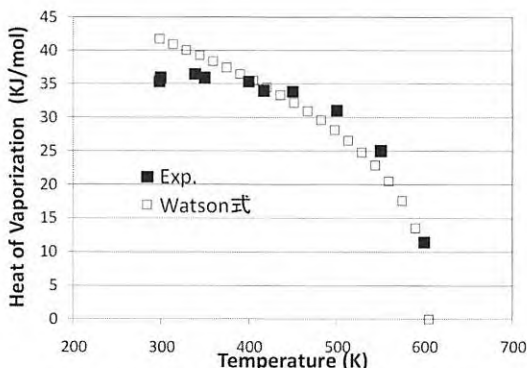


図14 カルボン酸化合物の蒸発潜熱の温度依存性

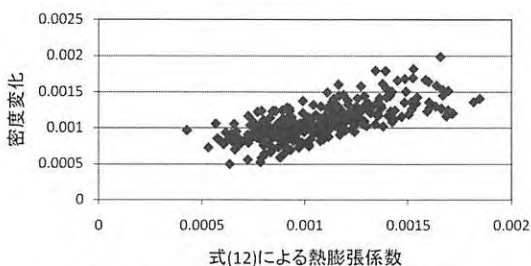


図15 298.15 Kにおける熱膨張係数と密度変化

その関係をプロットしたのが図15である。現在のところ、式(12)の a , m の係数が求まっていない化合物の場合には便宜的に熱膨張係数は 0.001 を使うとしてあるが、密度の計算値が信頼性がおけるのであれば、密度変化(具体的には、298.15 K の密度と 299.15 K の密度の差)を熱膨張係数として取り扱っても良いと思われる。

3. ポリマーの HSP の算出方法

3.1 溶解度実験による算出方法

溶解度パラメータは、分子の蒸発潜熱を理論のもとにしているので、蒸発潜熱を持たないポリマーやイオン液体などの totHSP は直接的には得られない。そこで、ポリマーの溶解度パラメータを決定するためには、SP 値が既知の溶媒を数種類用いて、例えばポリマーの膨潤度を測定し、一番膨潤度の大きい溶媒の SP 値をそのポリマーの SP 値と定めてきた。HSP の場合は、やはり同様に HSP が既知の溶媒を 20 種類弱使い、ポリマーの良溶媒、貧溶媒を決める。良溶媒であるか貧溶媒であるかは、溶解度の大小でも、分散物の安定性でもかまわない。そして、良溶媒と貧溶媒が決

まったら、良溶媒の HSP ベクトルが全て球の内側にくる、貧溶媒が全て球の外側にくる、なるべく小さい球を決定する。その球の中心点がポリマーの HSP であると定義する。そして、その球の半径を相互作用半径 (R_0) と呼ぶ。任意の溶媒の HSP ベクトルと、ポリマーの HSP ベクトルから HSP 距離が計算される。

$$\text{HSP distance } (Ra) = \{4*(dD1 - dD2)^2 + (dP1 - dP2)^2 + (dH1 - dH2)^2\}^{0.5} \quad (13)$$

通常ベクトル距離と異なり、 dD の前に 4 という係数がつく。この HSP 距離 (Ra) が相互作用半径 (R_0) より小さい場合はそのポリマーは溶媒に溶解する。等しい場合には部分的に溶解する。大きい場合には溶解しないと判断される。

3.2 凝集エネルギー密度 (Cohesive energy density)

ポリマーのように、蒸発潜熱を持たない化合物の場合には凝集エネルギー密度 (CED) から SP 値が算出された。

$$\text{CED}^{0.5} = \text{密度} * \Sigma G/MW \quad (14)$$

G : 原子団の凝集エネルギー定数, MW : 分子量

$$\text{CED} = (\text{SP 値})^2 \quad (15)$$

原子団の凝集エネルギー定数 (モル引力定数) に関しては, Small, Hoy, Van Krevelen, Fedors, 沖津など多くのパラメータが知られている。

Hoy の方法は見かけ上、ポリマーの SP 値を分散 (dD)、分極 (dP)、水素結合 (dH) に分割した値を与えるが、HSP とは一貫性のない、全く別物であるので注意が必要である。

HSPiP の version 2 update から原子団寄与法をベースにしたポリマー HSP の算出ルーチンが実装された。各原子団のパラメータは、溶媒の HSP を計算するパラメータをそのまま利用する。そうして計算された HSP の自乗に分子体積をかけたものは凝集エネルギーになる。この凝集エネルギーを他の方法と比較したところ図16、図17に示すようになった。

このように、ポリマーを構成する繰り返し単位を、HSPiP を用いて計算すると

$$\text{totHSP}^2 = dD^2 + dP^2 + dH^2$$

の計算値が得られる。これに分子体積をかけたも

のは、Fedors, Van revelen の凝集エネルギーと見事に一致した。したがって、ポリマーの密度が判ればポリマーの HSP は計算できるようになる。

Fedors 法で用いられている分子体積は、ポリマーの密度から計算されるものである。それと、HSP で計算される溶媒(液体)としての分子体積の間には図18の関係がある。ポリマーの繰り返し単位が大きくなると差が縮まるが、繰り返し単位が小さな領域では HSP 体積は 10~30%程度ポリマーよりも大きくなる(密度で見ると小さくなる)。この結果は、重合によってモノマー(液体)からポリマーになるとき密度は 10~30%程度上昇するという現象に符合する。さらに、この凝集エネルギーを 3次元に分割する方法について現在も精力的に研究が進められている。

3. 3 インバース・ガスクロを用いた HSP の実験値の算出

HSP を決めたいポリマーをガスクロの固定相に使い、HSP が既知の化合物を移動相に流した場合、ポリマーと一番強く相互作用した(ポリマー中へ一番良く溶解した)化合物の HSP をそのポリマーの HSP と決めることができる。ただし、測定はそのポリマーのガラス転移温度 (T_g) 以上で行わなくてはならないこと、測定温度での分子体積と蒸発潜熱が必要なことから、なかなか実験値は増えないのが現状である。

4. 結 言

HSP の算出方法について解説を行った。HSP のオフィシャルな値は、Hansen 先生、Abbott 先生、筆者の 3人でさまざまな角度から見直しを行い、矛盾しないように定め直している。原子団寄与法、対応状態原理法、その他の物性推算法を組み合わせ怪しいデータを特定する。類縁体のみをプロットし矛盾するデータを探し出す。地道な作業の積み重ねにより HSP の信頼性が保たれている。

参考文献

- 1) P.A. Small, *J. Appl. Chem.*, 3, 71 (1953)
- 2) 神津俊直, 日本接着学会誌, vol.29, No.5, 204-211 (1993)
- 3) Hansen, Charles (2007). *Hansen Solubility Parameters: A user's*

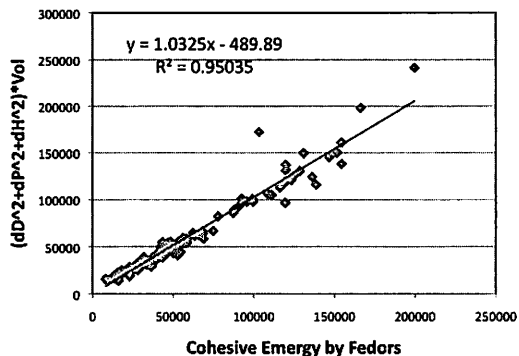


図16 Fedors 法による凝集エネルギーと HSP 計算値による凝集エネルギー比較

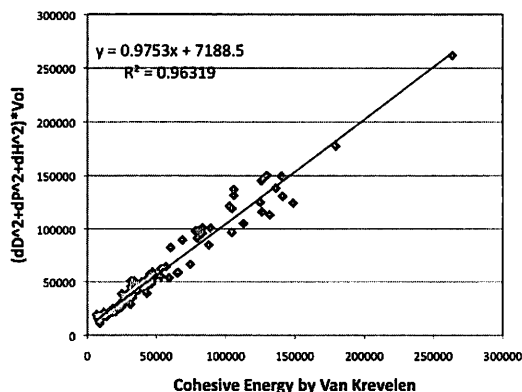


図17 Van Krevelen 法による凝集エネルギーと HSP 計算値による凝集エネルギー比較

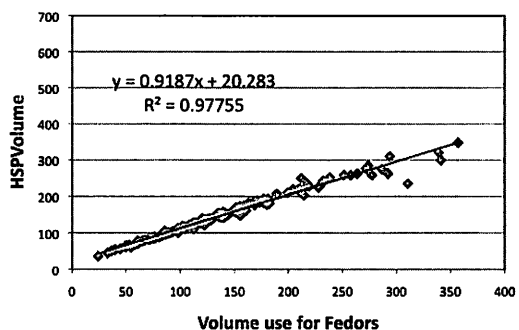


図18 Fedors 法で用いられるポリマー用分子体積と HSP の分子体積

- handbook, Second Edition. Boca Raton, Fla : CRC Press
- 4) Emmanuel Stefanis and Costas Panayiotou, *Int. J. Thermophys.*, (2008) 29 : 568-585
- 5) *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol.32, No.2, 2003 pp.519-878

- 6) *Physik. Chem.*, 107, 65 (1928)
- 7) 根岸良二, 物理化学の進歩, 17, 85 (1943)
- 8) Thek, R.E., and L.I. Stiel, *AIChE J.*, 12, 599 (1966), 13, 626 (1967)
- 9) 千田範夫, WinMostar, <http://winmostar.com/>
- 10) HSPiP, Hansen Solubility Parameter in Practice. <http://www.hansen-solubility.com>