

HSP を用いたパッキンの耐溶剤性評価

山本博志^{*1}・Steven Abbott^{*2}・Charles M. Hansen^{*3}

概要

化学のプラントではさまざまな部位にパッキンが使われる。そうしたパッキンがプラントで使用する溶媒によって溶解しないか、膨潤してパッキンとしての性能が落ちないかを知ることは非常に重要である。特に単独の溶媒には膨潤、溶解しない場合でも、混合溶媒に対して膨潤したりする場合などは予測が困難である。高分子材料の溶解度推算に関しては、Hansen の溶解度パラメータ (HSP) が著名である。この HSP は蒸発潜熱を元にした溶解度パラメータを分散項 (dD)、極性項 (dP)、水素結合項 (dH) に分解し 3 次元のベクトルとしてとらえる。このベクトルが溶質 (特にポリマー) のベクトルと似ているときに溶解が起きる。そして、混合溶媒はこのベクトルの和で表すことができる。この HSP を利用したパッキンに使われるゴムの耐溶剤性の評価方法を解説する。

1. 緒言

溶解度パラメータ (Solubility Parameter) という Hildebrand の SP 値が著名である。さまざまな化合物の値がデータ集などに収録されている。この Hildebrand の SP 値は蒸発潜熱を基礎とし、化合物の蒸発潜熱 (ΔH) と分子体積 (V) から (1) 式により算出される。

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

R : ガス定数,

この式は簡便ではあるが、混合溶媒は取り扱えない。それに対して、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。そして、ポリマーの HSP ベクトルと溶媒の HSP ベクトルが近い場合に、“似たものは似たものを溶かす”とい

う原理によって、溶解する可能性が高くなると判断する。ベクトルの類似度に関しては、通常のベクトル間の距離の計算法とは少し異なる (2) 式を用いる。

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

dD 項の前に 4 という係数がつくことに注意いただきたい。この HSP 距離 (Ra) が短いと、そのポリマーは溶媒に溶解すると判断される。

そして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 1)。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

$$[dDm, dPm, dHm] = [(a*dD1 + b*dD2), (a*dP1 + b*dP2), (a*dH1 + b*dH2)] / (a + b) \quad (3)$$

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 (2) 式で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。

評価するパッキンとしてはフッ素系のパッキン

^{*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)

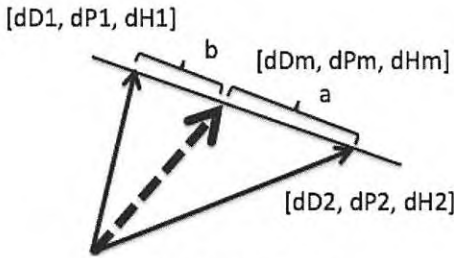


図1 混合溶媒の考え方

を選択した。こうしたフッ化ビニリデンをベースにしたパッキンは非常に広く利用され、また溶媒に対する膨潤性などの情報も広範に利用可能である¹⁾。膨潤性は40℃、21日間溶媒に浸漬した後、体積増加がどのくらいあったかで評価する。

2. 溶解度パラメータを用いた膨潤性の評価

2.1 HildebrandのSP値を用いた膨潤性の評価

まず、体積増加が20%以下のときにその溶媒は貧溶媒、20%以上のときに良溶媒であると考えられる。そして、貧溶媒のHildebrandのSP値だけをプロットしてみる(図2)。すると、SP値が16付近と20付近に、貧溶媒が来ない領域がある。つまり、このポリマーの溶解度パラメータを $SP=15.8\pm 0.8$ 、もしくは、 $SP=20.3\pm 0.8$ と考えれば、その領域から外れる溶媒は貧溶媒であるといえることができる。

この図に良溶媒である20%以上膨潤する良溶媒も加えてみる(図3)。すると、 $SP=15.8\pm 0.8$ 付近には良溶媒が一つも来ないことが判る。したがって、このパッキンのSP値は 20.3 ± 0.8 であることが判る。それでは、良溶媒でこの範囲に入る溶媒はどのくらいあるだろうか？ 実に26溶媒中8個(30%)しか合わないことがわかる。

このように、HildebrandのSP値が低い精度でしか膨潤度を予測できないのは、本来“似たものは似たものを溶かす”といったときに似ているのは化学構造であって、似た蒸発潜熱ではないからである。多くの研究者がこの問題に取り組み、HildebrandのSP値に水素結合の大小を取り込むことで溶解度を評価する試みがなされた(図4)。エチレンジアミンは例外になるが、良溶媒になる

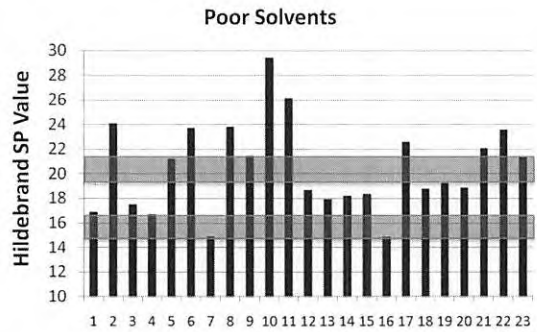


図2 貧溶媒のHildebrandのSP値

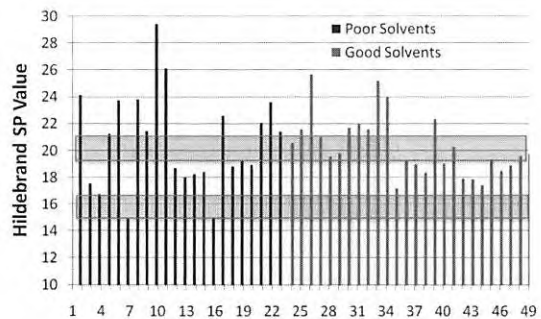


図3 HildebrandのSPと溶解性

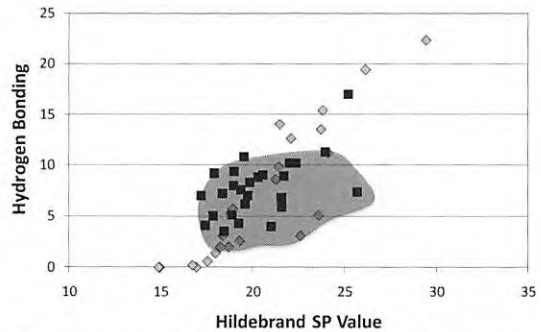


図4 水素結合を考慮したHildebrandのSP値と膨潤度の相関

ものはHildebrandのSP値が17から26で、水素結合が3から12になるものであることがわかる。しかし、一般に水素結合の効果を定量的に評価するのは難しく、High, Medium, Lowの3段階で評価するのが一般であり、余り利用されているとはいい難かった。

実際には、図4中の水素結合の値はHansenの dH を流用した。HildebrandのSP値は式(4)に示すようにHansenの $toHSP$ (ベクトルの長さ)と等しいことを考えると、HildebrandのSP値で溶解度を

考える必要はないことが判る。

$$\text{Hildebrand SP} = \text{totHSP} = (dD^2 + dP^2 + dH^2)^{0.5}$$

(4)

2. 2 Hansen の溶解度パラメータ (HSP) を用いた膨潤性の評価

簡単にポリマーの HSP の求め方と、ポリマーの相互作用半径 (R0) について説明する。あるポ

リマーを溶解(強く膨潤)する溶媒 (Score 1) の HSP ベクトルがすべて球の内側に入り、溶解しない溶媒 (Score 0) の HSP ベクトルがすべて球の外側に來る最小半径の球を求める。その球の中心がポリマーの HSP になる。そのときの球の半径を相互作用半径 (R0) と呼ぶ。ポリマーは比較的どのような溶媒にも溶解するポリマーと、特殊な溶媒にしか溶けないポリマーと、その中間に分かれる。

表 1 溶媒の HSP 値と溶解性の Score

No	Name	dD	dP	dH	Score	RED	Vol
1	<i>trans</i> -decahydronaphthalene	18	0	0	0		159.3
2	aniline	20.1	5.8	11.2	0		91.6
3	carbon tetrachloride	17.8	0	0.6	0		97.1
4	cyclohexane	16.8	0	0.2	0		108.9
5	1,2-dibromoethane	19.2	3.5	8.6	0		86.6
6	cyclohexanol	17.4	4.1	13.5	0		105.7
7	2,2,4-trimethylpentane	14.1	0	0	0		165.5
8	formaldehyde	12.8	14.4	15.4	0		36.9
9	formic acid	14.6	10	14	0		37.9
10	methyl alcohol	14.7	12.3	22.3	0		40.6
11	ethyl alcohol	15.8	8.8	19.4	0		58.6
12	benzene	18.4	0	2	0		89.5
13	ethylbenzene	17.8	0.6	1.4	0		122.8
14	toluene	18	1.4	2	0		106.6
15	<i>o</i> -xylene	17.8	1	3.1	0		121.1
16	hexane	14.9	0	0	0		131.4
17	nitrobenzene	20	10.6	3.1	0		102.7
18	trichloroethylene	18	3.1	5.3	0		90.1
19	<i>p</i> -chlorotoluene	19.1	6.2	2.6	0		119.1
20	chloroform	17.8	3.1	5.7	0		80.5
21	2-(2-methoxyethoxy)ethanol	16.2	7.8	12.6	0		118.2
22	furfural	18.6	14.9	5.1	0		83.2
23	dimethyl maleate	16.3	8.3	9.8	0		125.5
24	1,4-dioxane	17.5	1.8	9	0		85.7
25	pyridine	19	8.8	5.9	0		80.9
26	gamma-butyrolactone	18	16.6	7.4	0		76.5
27	acetophenone	18.8	10	4	0		117.4
28	diacetone alcohol	15.8	8.2	10.8	0		124.3
29	ethylacetoacetate	16.5	7.3	8.3	0		127.3
30	methyl acetoacetate	16.4	8.6	8.9	0		108.3
31	acetic anhydride	16	11.7	10.2	0		95
32	acrylonitrile	16	12.8	6.8	0		66.2
33	ethylenediamine	16.6	8.8	17	1		67.3
34	<i>N,N'</i> -dimethylformamide	17.4	13.7	11.3	1		77.4
35	isopentyl acetate	15.3	3.1	7	1		150.2
36	2-methyltetrahydrofuran	16.9	5	4.3	1		100.2
37	tetrahydrofuran	16.8	5.7	8	1		81.9
38	ethyl acetate	15.8	5.3	7.2	1		98.6
39	<i>N,N'</i> -dimethylacetamide	16.8	11.5	10.2	1		93
40	methyl acrylate	15.3	6.7	9.4	1		90.7
41	diethyl oxalate	16.2	8	8.8	1		136.2
42	triethyl phosphate	16.7	11.4	9.2	1		170.8
43	isophorone	17	8	5	1		150.3
44	4-methyl-2-pentanone	15.3	6.1	4.1	1		125.8
45	methyl acetate	15.5	7.2	7.6	1		79.8
46	diethyl carbonate	15.1	6.3	3.5	1		121.7
47	methyl ethyl ketone	16	9	5.1	1		90.2
48	acetylacetone	16.1	10	6.2	1		103.1
49	acetone	15.5	10.4	7	1		73.8

その違いがこの相互作用半径で表現される。この値が小さければ難溶性のポリマー、大きければ易溶性のポリマーと判断される。手作業でもポリマーのHSPを算出することはできるが、HSPのオフィシャル・ソフトウェア、HSPiP(Hansen Solubility Parameter in Practice)を用いればたちどころにHSPと相互作用半径(R0)を得ることができる。その手順を紹介する。

体積増加が50%以上の溶媒のScoreを1とした表1に示す表を準備し、タブ区切りのテキストファイルとしてセーブする。汎用な溶媒のHSP値はHSPiPソフトウェアに内蔵されている。もし、そのデータベースにない溶媒を利用したいのであれば、化合物のSmilesもしくはMolファイルがあれば、HSPは簡単に推算できる。エチレンジアミン(33番)は特殊な溶媒(ポリマーからフッ素を引き抜く可能性がある)であることが分かったので除外する。拡張子はssd(Sphere Solvent Data)とする。このファイルをHSPiPから読み込み、計算ボタン(電卓のマーク)を押すと、ポリマーのHSPは[14.94, 6.76, 5.18], 相互作用半径(R0)は4.9とたちどころに求まる(このときのSphereのオプションはGAとした)。

Scoreが1であるのに球の外にくる溶媒は3つ、scoreが0であるのに球の内側にくる例外の溶媒が1つあることが示されている(図5、RED値に星印がついているもの)。

このフッ素ゴムのHSPと溶媒のHSP距離を式(2)によって計算する。この距離が相互作用半径(R0)4.9以下であれば溶解、それ以上であれば不溶であると判断される。RED(Relative Energy

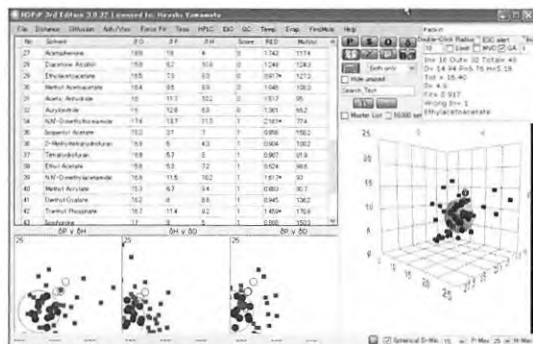


図5 HSPiPを用いたフッ素ゴムの溶解性評価用データ解析

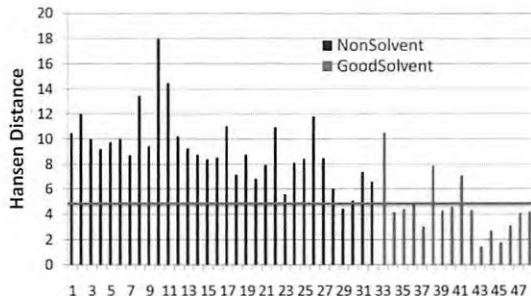


図6 HSP 距離と体積増加の相関

Difference)値とは、HSP 距離を相互作用半径(R0)で割った値で、1より小さければ溶解、大きければ不溶を表す尺度である。

この図6から、溶媒とフッ素ゴムのHSPベクトルが似ていないものは溶解しにくいことが明確に判る。このHSP 距離が短いものは体積増加が大きくなるはずである。そう考えた場合的中率は81%(13/16)となる。HildebrandのSP値の考え方と比べ大幅に改良されている。アミド系の溶媒はHSP 距離が長いにも関わらず体積増加が大きい。これはアミド系の溶媒はdH(水素結合項)が大きな値を持ち、式(2)で計算した場合、長いHSP 距離になってしまう。しかし、実際はアミド分子同士が水素結合し、溶質に対するdHが見かけ上小さくなり、親水性の溶媒でありながら疎水性の溶質を溶かす能力が高い溶媒となる。スルホキンド系の溶媒も同様の効果を示す。

1,4-ジオキサンも特異的な体積増加を示す。本来エーテル化合物は疎水的な溶媒であるが、1,4-ジオキサンは100%水溶性の溶媒である。これは水と水素結合しやすい構造を取ることによって発現すると考えられている(図7)。

このように、親水性と疎水性の両方の性質を持つ溶媒に対してはHSP だけで考えても溶解現象は理解できないが、通常の溶媒に対してはHSP 距離を考えれば高い確率で溶解性を評価することができる。

実際に溶解度試験の結果を得た場合には、どこまでを良溶媒とし、どこからを貧溶媒とするかは一番悩ましいところだろう。そこで、Scoreの取り方の影響を見てみる。ここでは膨潤度が20%以下の溶媒を貧溶媒、20%以上の物を良溶媒としてHSPを決定してみる。

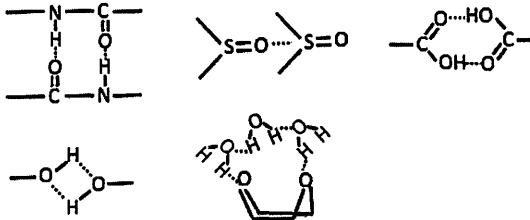


図7 dH がキャンセルされることにより親水性，疎水性の両方を溶かす溶媒

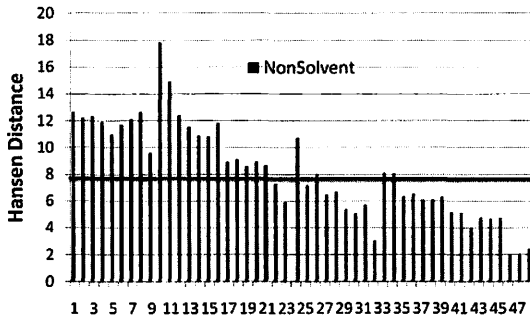


図8 膨潤度 20%以上を良溶媒としたときの HSP 距離

求めたパッキンの HSP は [15.6, 10.8, 4.6], 相互作用半径は 8.1 となる。先ほどの大きな違いは、分極項 (dP) が 6.76 から 10.8 と大幅に大きくなったことである。つまり膨潤度が 50% を超えるような溶媒は、分極項が比較的低い非極性の溶媒であるが、中程度膨潤させる溶媒は分極項が大きな溶媒であることがわかる。また、相互作用半径も 4.9 から 8.1 と大きくなっている。このようにポリマーの HSP や相互作用半径は、どのレベルの膨潤度を良溶媒とするかで、その結果は大きく変わってくる。このことは現実的な利用からしてみると当たり前のことではあるが、HSP の理解を難解な物にしている。

こうした問題に対応するため、膨潤度のランクがあった場合に、ランク自体の大小関係を再現できるように HSP を決定するアルゴリズムも検討されている。

3. 混合溶媒の膨潤性の評価

フッ素系のゴムは、その高い機械強度、耐熱性、耐薬品性、広い使用温度範囲、長い寿命のため自動車産業にはなくてはならないポリマーである。自動車 1 台あたり 1 kg を超えるフッ素ゴムが使用

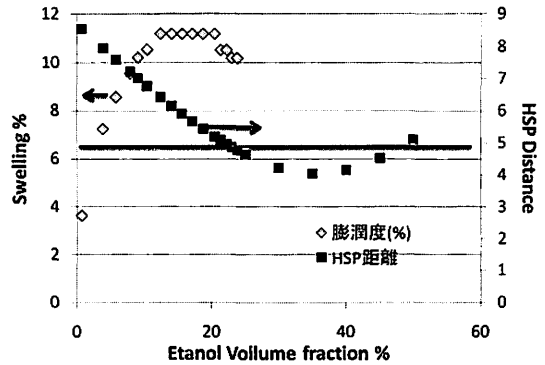


図9 エタノール体積分率に対するフッ素ゴムの膨潤度，HSP 距離の関係

されているとされている²⁾。そこで使われるゴムは、ガソリン、エンジンオイルなどに膨潤しない性能が要求される。ガソリン一つをとっても、以前の単純なイソオクタンを主成分としたガソリンから、芳香族成分やエーテル化合物、そしてバイオエタノールとさまざまな化合物の混合物に成ってきている。例えば、石油資源の枯渇問題からガソリンにエタノールを混ぜた“ガホール”などがブラジルでは主流になりつつある。図9に示すように、エタノールやメタノールはフッ素ゴムからの距離が最も長い溶媒であり、このようなアルコールがガソリンに混じっていてもフッ素ゴムの耐溶剤性にはなんら問題はないように思える。ところが、こうしたガソリンとエタノールの混合溶媒に、フッ素ゴムは強く膨潤してしまうことが明らかになった。現在は第3モノマーの導入、フッ素含量の増加など改良が進み、アルコール系の混合燃料に対しても膨潤しにくいフッ素ゴムが開発されている。しかし、なぜ、単独では膨潤しにくいイソオクタンとエタノールが混合溶媒になると強く膨潤してしまうのかは明らかになっていない。そこで、この現象を HSP を使って解析する。

HSP における混合溶媒の取り扱い、式(3)に示すように、各々の溶媒の HSP ベクトルの足し算となる。この混合ベクトルのポリマーからの距離が相互作用半径 (R_0) 以上か、以下かで混合溶媒の溶解性が定まると考える。

フッ素ゴムのエタノール体積分率に対する膨潤度のデータは、カタログ²⁾から収集した。エタノールの体積分率が 17% 付近で膨潤度は最大に

なる。このフッ素ゴムは耐アルコール性改良後のポリマーなので、先に述べたフッ素ゴムの HSP とは少し異なるかもしれない。ポリマーと混合溶媒の HSP 距離も図 9 中にプロットした。先ほどの単独溶媒の評価にもあるように、イソオクタンもエタノールも貧溶媒に属し、HSP 距離も 8 以上になる。ところが、その 2 つを混合すると混合ベクトルはフッ素ゴムのベクトルに近づき、エタノールの体積分率が 25~45% では HSP 距離が 4.9 以下の良溶媒になることが判る。もともとのフッ素ゴムと比べて膨潤度のピークがアルコールの比率の少ない左側にシフトしたことから、この改良フッ素ゴムはより疎水的なモノマーを共重合させたのだらうと判断できる。しかし、単純に疎水性にした場合にはガソリンの比率の高い所で膨潤してしまうため、どのような成分を共重合させるかは、3 次元的な HSP を見ながら決めて行くのが効率的であるといえる(図10)。

このような、単独溶媒では貧溶媒だが組み合わせると良溶媒になる組み合わせは、HSP を使うと非常に明快に説明され、広い分野で利用されている。

また、HSPiP の中ではゴム製の手袋に対する耐バリアー性に関し、多くの例題が記載されているので参考にさせていただきたい。

結 言

さまざまなパッキンが上市されており、それら

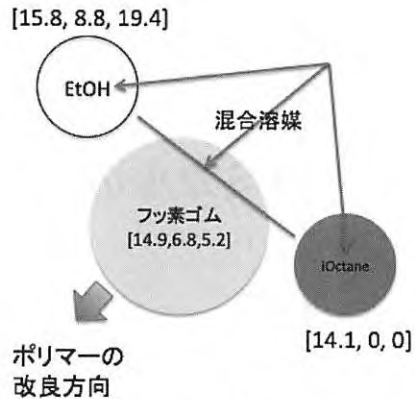


図10 ポリマーの改良方向を示す模式図

の耐溶剤性のデータが製造元から公開されている。しかし、混合溶媒に対する耐久性のデータは、その組み合わせが無限になってしまうため、ほとんど情報がないのが現状である。そのような場合でもHansenの溶解度パラメータ法を用いるとどのような組み合わせで、どのぐらいの比率のとき溶解(膨潤)する可能性が高くなるかを予測できることを示した。

文 献

- 1) DuPont Dow Elastomers, Technical Information Kalrez
- 2) デュポンエラストマー株式会社, Viton カタログ
VitonGeneralInfo_05-Jul.PDF, Viton05.pdf

