

# ハンセン溶解度パラメータと接着

山本博志<sup>\*1</sup>・Steven Abbott<sup>\*2</sup>・Charles M. Hansen<sup>\*3</sup>

## 1. 緒言

溶解度パラメータが接着に使われ、その有用性が広く認識されるきっかけとなった重要な論文は、間違いなく Y. IYENGAR と D.E. ERICKSOM の論文<sup>1)</sup>だろう。この論文では PET を、さまざまな溶解度パラメータの接着剤で接着し、その剥離強度と SP 値の関係を検討した。その結果から、剥離強度が最大になる SP 値、10.3 が PET の SP 値であるとしている。この研究以降、接着性と SP 値はさまざまに検討され、論文、成書に記述されているので、接着関係の研究者にはなじみが深いだろう。

この論文が発行された 1967 年の同じ年、Hansen は “The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient” という本を出版<sup>2)</sup>した。それまでの Hildebrand の SP 値に対して、ハンセン溶解度パラメータ (HSP) が広く利用され始めるきっかけとなった本である。しかし、特に日本では、先の論文のインパクトが非常に強かったためか、未だに接着に使われる溶解度パラメータは Hildebrand のもので、HSP が利用されることは少なかった。そこで、本稿では、HSP を使った接着について紹介する。また、連載は今回が最終回なので、HSP の応用に関する最近の研究の一部を紹介する。

## 2. 溶解度パラメータと接着性

### 2. 1 Y. IYENGAR と D.E. ERICKSOM の研究

彼らの論文が発表された当時、まだ HSP は一般的ではなかった。溶解度パラメータは Hildebrand と Scott によって “The Solubility of Nonelectrolytes (1964)” に発表されていたので、すでに利用は始まっていた。その方法の多くは、SP 値が決定されている溶媒に、ポリマー片を浸し、ポリマーを最も良く膨潤させる溶媒の SP 値を、そのポリマーの SP 値と定めていた。そのようにしてさまざまな接着剤の SP 値が定められ、その接着剤の SP 値と剥離強度の関係を検討したのが Y. IYENGAR と D.E. ERICKSOM の研究である。

図 1 に示すように、接着強度を最大にする SP 値から、PET の SP 値は 10.3 と定められた。この方法を使えば、溶媒に対して全く膨潤しない

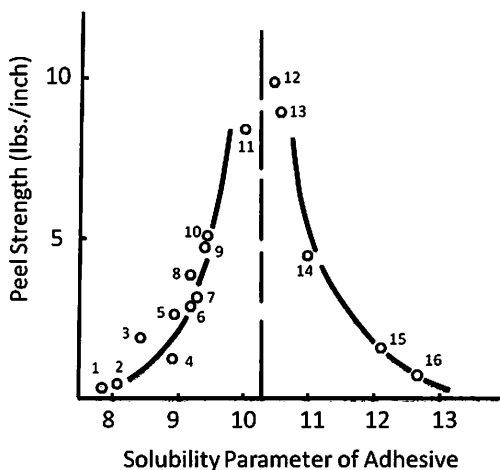


図 1 接着剤の SP 値と剥離強度の関係

<sup>\*1</sup> AGC 株式会社 中央研究所

<sup>\*2</sup> 英国リーズ大学 (Leeds) 教授

<sup>\*3</sup> 元 Force Technology 上級科学者 デンマーク  
Introduction of Hansen Solubility Parameter (HSP)

PTFEなどのポリマーであっても、そのSP値が求まるので、さまざまな分野で利用された。先駆的な研究としては、このHildebrandのSP値は非常に優れており、塗料やラッカー業界で初めは広く利用された。しかし、すぐにHildebrand自身も単一のパラメーターだけでは十分な能力を発揮できないことに気がつき、さまざまな改良式が現れた。しばらくして、Hildebrandのパラメータは分散( $dD$ )と極性項( $dP$ )に分割された。その式でさえアルコール類が全く合わないため、この分割法も支持されなかった。

## 2.2 クロロプレン系接着剤

HildebrandのSP値は水素結合項を持たないため、現実の接着剤の設計ではあまり有用ではなかった。そこで、水素結合指数を導入して理解を深めようとする試みがなされた。この場合の水素結合指数は、溶媒の表面張力の項を分散項、分極項、水素結合項に分割し、その水素結合項を使った。クロロプレン系ゴムを溶解する溶媒を、その溶解度パラメータと水素結合指数とで分類した図2が、接着ハンドブックに記載されている<sup>3)</sup>。この接着剤は完全に溶解していないと接着力を発揮できないことが知られており、図中の四角の溶媒がクロロプレンゴムを単独溶媒で溶解する。そのような単独溶媒は図中で一カ所に集まっていることが分かる。そこで、新たな溶媒がクロロプレン

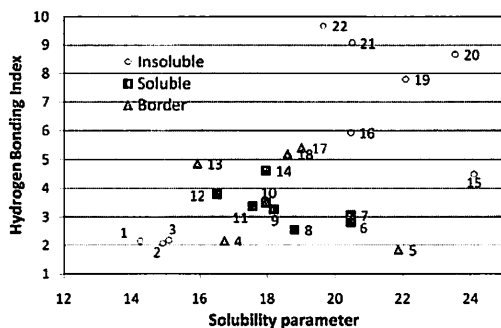


図2 クロロプレン系ゴムの溶解領域

1: *n*-ペンタン, 2: *n*-ヘキサン, 3: *n*-ヘプタン, 4: シクロヘキサン, 5: ニトロプロパン, 6: ニトロベンゼン, 7: ODCB, 8: ベンゼン, 9: トルエン, 10: キシレン, 11: CCl<sub>4</sub>, 12: テルペン, 13: DIBK, 14: *n*-酢酸プロピル, 15: アニリン, 16: アセトン, 17: MEK, 18: 酢酸エチル, 19: メチルセロソルブ, 20: イソプロピルアルコール, 21: イソアミルアルコール, 22: カービトール

系接着剤を溶解するかどうかはHildebrandのSP値と水素結合指数が分かれば予測することができる。しかし、表面張力の水素結合項はあまり一般的な指標ではなく、汎用溶媒全てについてその値を得ることは不可能である。

また、四塩化炭素、ベンゼン、ニトロベンゼンなどは接着剤の溶媒としては不適切であるので、実際には混合溶媒が多用される。一般的には*n*-ヘキサン、シクロヘキサンなどの非極性溶媒と、メチルエチルケトン(MEK)や酢酸エチルなどの極性溶媒の混合溶媒が使われる。しかし、図2をみるとそれらの非極性溶媒と極性溶媒は、どれも単独ではクロロプレンゴムを溶解しない。しかし、混合溶媒はクロロプレンゴムを溶解する(この問題に対しては、非極性溶媒(図中左下)と極性溶媒(図中右上)を線で結び、良溶媒の領域に入る組成を決定するという方法<sup>4)</sup>が知られている)。この混合溶媒の問題と水素結合指数の問題を、Hansen溶解度パラメータを使って解析する。

HildebrandのSP値と表面張力の水素結合項を用いた図2も、Hansenの溶解度パラメータを用いた図3も、ほぼ同様の傾向を示すことが判る。一般に表面張力の水素結合項は値が広く知られているとはいえないが、HSPは1000を超える化合物の値が決定されており、また構造のみから容易に推算値を得ることができる。

また、HildebrandのSP値とHSPの間には、

$$\text{Hildebrand SP} = \text{totHSP} = (dD^2 + dP^2 + dH^2)^{0.5} \quad (1)$$

の関係があるので、敢えてHildebrandのSP値を使う理由は何もない。HSPはHildebrandを完全に包含しつつ、ベクトルの方向性という、非常に有用な情報を含んでいる。

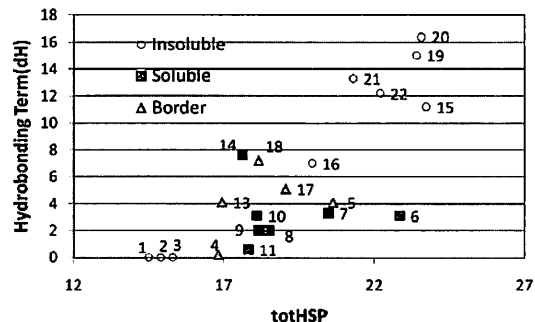


図3 ハンセンの溶解度パラメータとゴムの溶解領域

表1 HSP 決定用の溶媒リストとスコア表

NO	Name	dD	dP	dH	Score	RED	Vol
14	N-酢酸プロピル	15.3	4.3	7.6	1		115.8
6	ニトロベンゼン	20	10.6	3.1	1		102.7
13	DIBK	16	3.7	4.1	1		177.4
11	CCL4	17.8	0	0.6	1		97.1
8	ベンゼン	18.4	0	2	1		89.5
9	トルエン	18	1.4	2	1		106.6
10	キシレン	17.8	1	3.1	1		121.1
7	ODCB	19.2	6.3	3.3	1		113
22	カービトール	16.1	9.2	12.2	0		136.3
21	イソアミルアルコール	15.8	5.2	13.3	0		109.3
20	イソプロピルアルコール	15.8	6.1	16.4	0		76.9
19	メチルセロソルブ	16	8.2	15	0		79.3
16	アセトン	15.5	10.4	7	0		73.8
17	MEK	16	9	5.1	0		90.2
18	酢酸エチル	15.8	5.3	7.2	0		98.6
15	アニリン	20.1	5.8	11.2	0		91.6
5	ニトロプロパン	16.2	12.1	4.1	0		90.6
4	シクロヘキサン	16.8	0	0.2	0		108.9
3	N-ヘプタン	15.3	0	0	0		147
2	N-ヘキサン	14.9	0	0	0		131.4
1	N-ペンタン	14.5	0	0	0		116

HSP を使って溶解度を検討するためには、まずクロロプレンゴムの HSP を決める必要がある。それには、溶媒の HSP 値とそれが良溶媒であるか (Score 1)、貧溶媒であるか (Score 0) を決め、表 1 に示す表を作成する。HSP の値は書籍、インターネットなどにも記載があるが、HSPiP に搭載の最新のデータを用いた。できたテーブルを、拡張子、ssd としてテキスト形式でセーブする。これを HSPiP で読み込み、計算ボタンを押すとたちどころに、このゴムの HSP は [19.12, 3.74, 4.45] で、相互作用半径は 7.2 であると求まる。

新たな溶媒がクロロプレンゴムを溶解するかどうかは、テストしたい溶媒の HSP [dD, dP, dH] から

$$\begin{aligned} \text{HSP 距離} = & (4.0 * (dD - 19.12) * (dD - 19.12) \\ & + (dP - 3.74) * (dP - 3.74) + (dH - 4.45) \\ & * (dH - 4.45))^{0.5} \end{aligned} \quad (2)$$

を計算して、HSP 距離が相互作用半径 7.2 以下であれば溶解し、以上であれば溶解しないと判断する。

また、混合溶媒の HSP は HSP をベクトルとしてとらえ、混合ベクトルを考える。

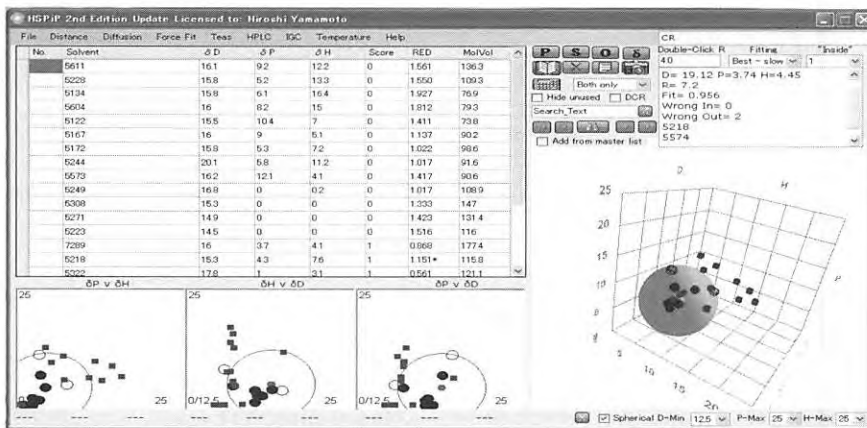


図4 HSPiP を用いたゴムの HSP 決定

例えば、シクロヘキサンと MEK の 50 : 50 の混合溶媒の HSP は $[(16.8+16)/2, (0+9)/2, (0.2+5.1)/2] = [16.4, 4.5, 2.65]$ となる。この混合溶媒とクロロプレンゴムの HSP 距離は 5.78 となり、相互作用半径 7.2 より短くなるので溶解するだろうといえる。以上のように、HSP を用いた場合には、非常に簡便に接着剤の溶媒を探索することが可能になる。

### 2.3 エポキシ系接着剤

日本においても接着剤の理解に SP 値を利用する研究が進んだ。沖津俊直は Hildebrand の SP 値を推算する原子団寄与法を開発し、エポキシ系接着剤に応用した<sup>9)</sup>。EPIKOTE828 と VERSAMID 125 から作成したエポキシ樹脂をさまざまな溶媒に浸し、膨潤率を測定し、図 5 に示す結果を得た。そして、このエポキシ樹脂の Hildebrand の SP 値は 10.3 であると結論づけた。

単純に Hildebrand の SP 値と膨潤率からだけで相関を取ると、大まかには図中の曲線が見えてもくるが、非常に多くの例外(同じ SP 値であっても膨潤率が大きく異なる)もあることが分かる。そこで、先に紹介した水素結合項と SP 値を併用したグラフに書き直してみる。ここでの水素結合項は HSP の  $dH$  項を用いる。膨潤度の結果を、10%以下、10~25%、25~35%、35%以上に分けて表示すると図 6 が得られる。

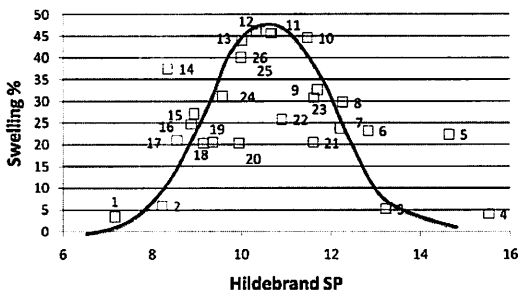


図 5 エポキシ樹脂の SP 値と膨潤率の相関

1 : Hexane, 2 : c-Hexane, 3 : Propylene Carbonate, 4 : Triethanol amine, 5 : Methanol, 6 : Ethanol, 7 : Dimethyl Sulfoxide, 8 : Dimethyl formamide, 9 : Methyl cellosolve, 10 : Methyl pyrrolidone, 11 : Cellosolve, 12 : Butyl cellosolve, 13 : Methylene chloride, 14 : Trichloro Ethane, 15 : Toluene, 16 : Xylene, 17 : Butyl acetate, 18 : Ethyl acetate, 19 : MEK, 20 : Acetone, 21 : 2-propanol, 22 : 2-butanol, 23 : 1-butanol, 24 : Tetrahydrofuran, 25 : Anon, 26 : Dioxane

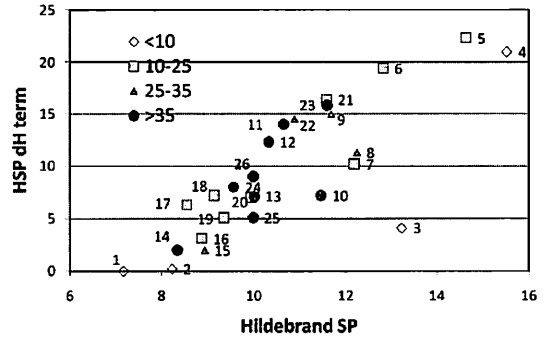


図 6 エポキシ樹脂の膨潤率と SP 値, 水素結合項の相関

14番 : Trichloro Ethane と 23番 : 1-Butanol が外れるが、良く溶解するものは真ん中に集中していることが分かる。この場合も横軸に Hildebrand の SP 値を使う必要はなく、totHSP で十分である。

HSP を用いた、このエポキシ樹脂の解析は次章で紹介する。

### 3. HSP に関する最新の研究動向

本稿で連載は最終回であるので、最新の研究動向を紹介する。連載開始時には HSPiP のバージョンは Ver.2 update であったが、現在は ver. 3.1.04 である。そこで HSP の改良が施されている方向、新しい利用分野について簡単に説明しておく。

#### 3.1 Sphere プログラムの改良

溶解度のデータから Sphere (球)を決めるアルゴリズムは大幅に改良された。本バージョンでは、Q-Sphere(定量的 Sphere), Double-Spheres(ダブル Spheres)が搭載された。

Q-Sphere は良溶媒(1), 貧溶媒(0)というスコア付けではなく、実際の溶解度, 液液抽出量, クロマトのリテンションなど定量性のある数値を再現するように Sphere を決めるアルゴリズムである。そうして決まった HSP は、HSP 距離が直接溶解度を表し、溶解度を上げる、抽出量を上げる、などの溶媒探索が非常に簡便に行える。

Double-Spheres は先のエポキシ樹脂の膨潤性の検討のような場合に使う。エポキシの原料である EPIKOTE-828 の HSP は [23.1, 14.6, 5], VERSAMID-125 は [24.9, 3.1, 18.7] で、これらを等重量混合して硬化させてエポキシ樹脂を得て

いる。EPIKOTE-828 は分散項  $dP$  が大きく、水素結合項が小さい。VERSAMID-125 はその逆である。エポキシ環は反応して水酸基になることを考慮に入れると、作成されたエポキシ樹脂の中には疎水性の領域と親水性の領域の両方が存在していると考えられる。そのような場合に、Double-Spheres を使って解析する。

プログラムは球が2つあると仮定し、貧溶媒はどちらの球にも属さない。良溶媒はどちらかの一方(場合によっては両方の球の重なる部分)に属する。そのような球を2つ探索する。結果は図7に示すように、水素結合項( $dH$ )の大きい領域と、低い領域の2種類の球があると考えると、良好に説明できることが判る。

さらに、球をタマネギのように層分けして、例えば膨潤率のランク分けを再現できるような、Onion-Sphere などが開発中である。

### 3.2 ドナー/アクセプター項の導入

HSP の問題点として、HSP は水素結合項が一つで、ドナー/アクセプターの概念が欠如していると指摘され続けている。顔料などで、酸性顔料、塩基性顔料の分散性が HSP では正しく表現できないなどの問題だ。これに対しては、UCL のアブラハム教授のドナー/アクセプターの概念を取り込み、HSP の水素結合項( $dH$ )を  $dHdo$ 、 $dHac$  に分割する方法が開発され、本バージョンに搭載された。

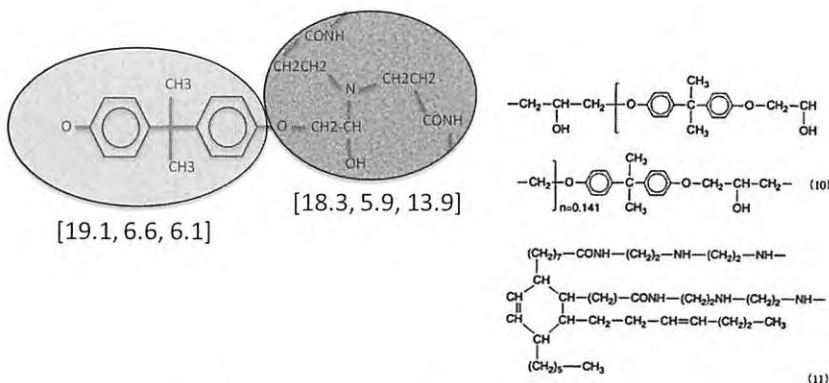


図7 Double-Spheres を使ったエポキシ樹脂の解析

### 3.3 SOM解析法の導入

SOM(Self Organisation Map : 自己組織化マップ)は多次元ベクトルを2次元にマッピングする非常に優れた方法である。HSP が3次元ベクトルであったときには3次元プロットをすれば、お互いの位置関係は容易に見渡せた。しかし、ドナー/アクセプター項、分子の体積の効果などを導入した多次元ベクトルになると、ベクトル間の位置関係が理解しにくくなる。そのような場合に SOM 法は威力を発揮する。図8にエポキシ樹脂の SOM を示す。図7に示した Double-Spheres の領域が SOM 上で明確に分離されていることが判る。また、疎水場を示す領域が大きく広がっていることから、このエポキシ樹脂は3つの球が重なっていると見た方が理解しやすいのではないかと示唆される。

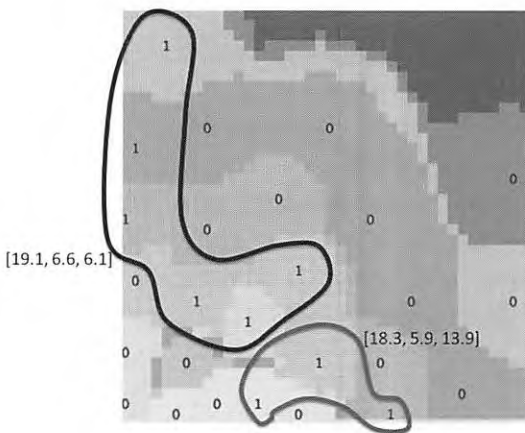


図8 エポキシ樹脂の SOM 解析結果

### 3. 4 データベースの拡張

データベースは Ver.2 のときの 1200 化合物から、Ver.3 では 10000 化合物を超えた。主な変更点は医薬品、化粧品、香料などが拡張されたことである。この先は数を増やすのではなく、中身の充実を図っていくことになっている。

### 3. 5 化粧品、香料分野

HSP を使った匂いのクラスター分析については広く行われてきた。さらに、界面活性剤の設計、アレルギーの同定、昆虫の誘引剤、忌避剤など多くの分野での利用が進みつつある。

### 3. 6 医薬品分野

日本では医薬品分野のユーザーは今のところ皆無である。しかし、欧米、中韓印では非常に注目を集めている分野で、医薬品の合成用溶媒、抽出溶媒設計、HPLC 分析などに広く利用され始めている。また、各種レセプターに対する溶解性も研究が進んでいる分野である。

### 3. 7 環境分野

VOC 化合物の代替探索、HCFC 溶媒の代替探索をはじめ、グリーン溶剤の利用技術、超臨界、マイクロエーブ利用技術、イオン液体の利用に HSP は大きな役割を果たし始めている。

## 4. 結 言

Hansen 先生、Abbott 先生と仕事を初めて 2 年半になる。一昨年 7 月にお会いしたときに、「日本では SP 値といたら Hildebrand で、HSP はそ

んなに知られていない」という話をした。事実、HSPiP の日本での販売は、その時点で 2 件だけだった。そこで、なぜ日本で認知度が上がらないかをいろいろ議論した。マニュアルや e-Book が英語のせいもあるだろう。溶剤ハンドブックや成書にあるのは Hildebrand の SP 値ばかりだ。ネットを検索しても状況は同じである。そこで日本語の情報を増やす“広報担当”をやるはめになった。ユーザー・フォーラムを立ち上げ、マニュアル、e-Book の翻訳を行い、この 2 年で認知度は随分上がったように思える。その際に分離技術会を介して、化学工業に記事を書かないかという話を頂き、この連載が始まった。自分はマック・ユーザーなので、不可解な動作をする Word には手を焼き、化学工業社の担当者には迷惑のかけ通しだった。この場を借りて御礼申し上げたい。電気・電子の分野では日本の意思決定のスピード感、研究のスピード感が取りざたされるが、ユーザー・フォーラムのアセスを見ると化学の分野でも暗澹たる気持ちになる。HSP を使った、世界に伍した研究が進むことを願ってやまない。

## 文 献

- 1) Y. IYENGAR and D.E. ERICKSON, "Role of Adhesive-Substrate Compatibility in Adhesion", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.11, PP.2311-2324 (1967)
- 2) Charles M. Hansen "The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient", Copenhagen Danish Technical Press, 1967
- 3) Anon. "Factors affecting solution viscosity in Neoprene-Solvent Systems", *DuPont Elastomers Bulletin*
- 4) 若林一民, 技術情報協会, *Material Stage*, Vol.9, No.5 2009
- 5) 沖津俊直, 日本接着学会誌, Vol.29, No.5, 204-211 (1993)

