

[特集] TRCポスターセッション2014 VII-4：溶解パラメータ(SP値)を用いた材料の耐溶剤性評価

材料物性研究部 豊増 孝之

1. はじめに

ポリマやゴムなどの高分子材料の耐溶剤性や溶媒への溶解性は重要な物性の1つである。溶解パラメータ (SP値) は、材料の溶媒に対する溶解性を表す指標として広く使われてきた。本報ではHansenらによって提唱された溶解パラメータ (HansenのSP値、HSP) の概要を示し、ゴムにHSPを適用することで混合溶媒での耐溶剤性評価を行った事例を紹介する。

2. HSPとは？

SP値はHildebrandによって正則溶液理論から導かれ、材料の蒸発潜熱と密度から求められる (この方法でのSP値を本報では“Hildebrand SP”と呼ぶ)。2種の材料のHildebrand SPが近いと親和性は高いと推定できるため、Hildebrand SPは塗料業界などに受け入れられて溶解性予測などに用いられた。しかし溶解性予測的中率が十分でない、混合溶媒において説明できない現象が起こるといった問題があった。これらの問題を解決すべく、HansenらはHildebrand SPを3成分 (分散成分 dD 、極性成分 dP 、水素結合成分 dH) に分割する方法を提唱した。HSPは3次元空間中の1点で表される (図1参照)。2つの材料間の親和性は2つのHSP間の距離 (HSP距離) で評価でき、2つの物質のHSP距離が小さい (大きい) と親和性は大きい (小さい) と推定できる。

なお、Hildebrand SPとHSPとは次の関係がある。

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

即ち、Hildebrand SPはHSPベクトルの長さに相当する。よって、HSPはHildebrand SPの情報を包含し、かつベ

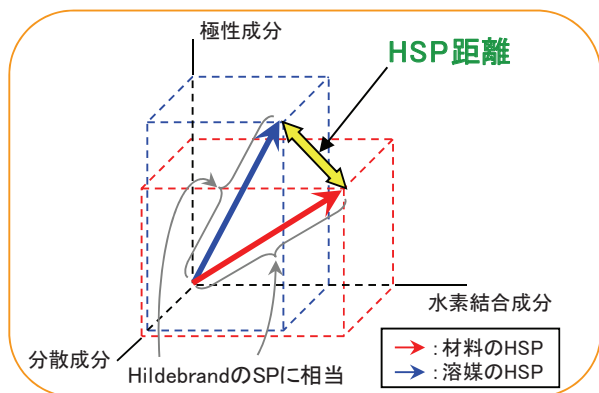


図1 HSPベクトルとHSP距離

クトルの向きを用いて親和性を評価できる。

3. ゴムのHSPの測定例

Hildebrand SPの場合、様々なSP値の溶媒を用いて高分子材料の溶解性試験を行い、最もよく溶解させる溶媒のSP値を高分子材料のSP値とするといった方法がとられる (架橋高分子の場合、溶媒に溶解しないので、膨潤度で評価する)。一方、HSPの場合も様々なHSPの溶媒について溶解性試験を行うことはHildebrand SPと同様であるが、溶解した溶媒の組と溶解しない溶媒の組の判定結果を解析することによって求める点が異なる。次にゴムのHSPを求めた例を示す。

市販のゴムパッキン (ニトリルゴム) を用いて、HSPを測定した。ニトリルゴムの小片をHSP既知の17種類の溶媒に浸漬し、どの程度膨潤するか調べた。膨潤度 (浸漬処理後の試料体積の処理前試料体積に対する比) が1.5以上の場合を“膨潤する”、1.5未満を“膨潤しない”として、各溶媒について判定を行った[†]。HSP空間に各溶媒のHSPと判定結果をプロットしたものが図2である。●は膨潤した溶媒、■は膨潤しなかった溶媒である。膨潤した溶媒がある領域に固まっていることが分かる。ここで、膨潤した溶媒のプロットが球の内側、膨潤しなかった溶媒のプロットが球の外側にくるような最大の球を求める (図2の緑色の球)。この球は相互作用球と言われるもので、この球の中心 (×) がゴムのHSPである。また、球の半径は相互作用半径 R_0 と呼ばれ、ゴム-溶媒のHSP距離が R_0 より小さければ膨潤する、大きければ膨潤しないと判断することができる。

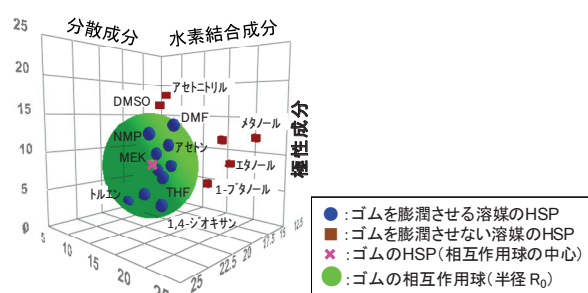


図2 HSP解析結果と相互作用球

表1にニトリルゴムのHSP測定結果を示す。なお、相互作用半径は7.8であった。ニトリルゴムのHSPベクトルの長さ20.2は、Hildebrand SPの文献値¹⁾とよく一致しており、このことは今回のHSP測定の妥当性を示していると考えられる。

[†] 膨潤、非膨潤の閾値である1.5は仮に設定した値であり、1.5という値自体に重要な意味はない。

表1 ニトリルゴムのHSP測定結果

HSP (MPa ^{1/2})				Hildebrand SP ¹ (MPa ^{1/2})
分散	極性	水素結合	ベクトル長さ	
17.6	5.4	6.7	20.2	18.0~21.4

4. HSPとHildebrand SPとの比較

図3は溶媒のHildebrand SPまたは溶媒とニトリルゴムのHSP距離に対してニトリルゴムの膨潤度をプロットしたものである。ここで図中の番号は膨潤試験に用いた溶媒No.である。ニトリルゴムの膨潤度について、Hildebrand SPとは相関がほとんど見られないが、HSP距離とは良い相関が見られる。また、図3(b)を用いれば、膨潤試験を行っていない溶媒についても、HSPが既知であればHSP距離を算出することにより膨潤度の推定が可能である。

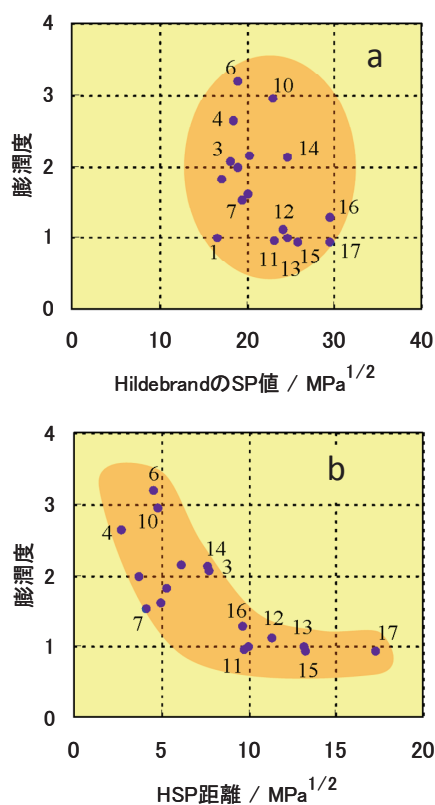


図3 SP値とニトリルゴムの膨潤度との相関

5. ニトリルゴムの耐溶剤性評価

前項までは純溶媒に対するニトリルゴムの膨潤性について述べてきたが、混合溶媒に対してはどうであろうか？ 混合溶媒のHSPは、構成する純溶媒のHSPを結ぶ線分上にあり、混合比でその位置が決まる。ここで、アセトニトリルと1-ブタノールの混合溶媒を考えてみる。

アセトニトリル、1-ブタノールとニトリルゴムとのHSP距離はそれぞれ11.4, 9.8でありニトリルゴムを膨潤させないが、2溶媒のHSPを結ぶ線分はニトリルゴムの相互作用球と交わることから、アセトニトリルと1-ブタノールの混合溶媒はニトリルゴムを膨潤させると予想される(図4)。そこで、混合溶媒とニトリルゴムとのHSP距離が最小である7.2となる体積比1:1の混合溶媒について膨潤試験を行った。その結果、この混合溶媒でのニトリルゴムの膨潤度は1.4であった。予想の膨潤度1.5以上には届かなかったが、少なくとも純溶媒よりは明らかに膨潤しており、ほぼ推定通りの結果である。このように、HSPはベクトルの長さ(Hildebrand SP)だけでなく、その方向も用いて親和性を評価できる優れた指標とすることができる。

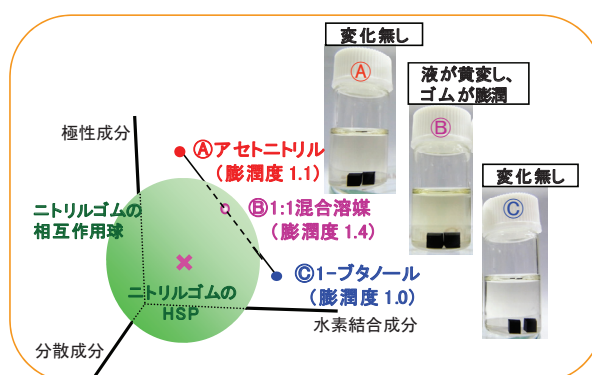


図4 混合溶媒に対するニトリルゴムの耐溶剤性

6. 結語として

HSPの概要をニトリルゴムの事例を挙げて紹介した。HSPは溶解性、耐溶剤性だけでなく、2つの材料間の親和性が関与する現象、例えば接着剤と基材間の接着性、粒子の分散性とも密接な関係があると考えられ、これらを扱う分野でHSPの重要性が高まってきている。今後もHSPの測定技術・解析力の向上に努め、お客さまのお役に立てればと思っている。

7. 参考文献

- 1) Polymer Handbook (4th ed.); Edited by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, p.VII/702, John Wiley & Sons (1999).



■豊増 孝之(とよます たかゆき)
材料物性研究部 材料物性第2研究室 専門研究員
趣味：娘と水族館でクラゲを見ること