

ハンセン溶解度パラメータ(HSP)について

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

溶解度パラメータ (SP 値) として、よく使われているのは Hildebrand の SP 値であろう。おおもとの研究は Hildebrand と Scott によって “The Solubility of Nonelectrolytes (1964)” に発表された。溶液から分子を一つ取り出して、そこへ他の分子を戻すことを考えたときに (図 1)、混合の自由エネルギーは

$$\Delta G = \Delta H - \Delta TS \quad (1)$$

であらわされ、これがゼロかマイナスのときに混合がおこる。そのときの ΔH を

$$\Delta H = \phi_1 \phi_2 V (\sigma_1 - \sigma_2)^2 \quad (2)$$

ϕ : volume ratio, σ : SP value

としたときに、初めて溶解度パラメータ (SP 値) の概念が生まれた。SP 値が近いもの同士は ΔH が小さく、 ΔG がゼロかマイナスになりやすい。そこで、“似たものは似たものを溶かす” という原理が生まれた。

$$\sigma = \{(\Delta H - RT)/V\}^{0.5} \quad (3)$$

*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)

ΔH : 蒸発潜熱, R : ガス定数, V : 分子体積
一般的には蒸発潜熱から、式(3)を使って SP 値が求められ、さまざまなデータベース、ハンドブックにその値が記載されている。先駆的な研究としては、この Hildebrand の SP 値は非常に優れている。しかし、蒸発潜熱だけから決定されるため、自ずと限界がある。つまり、本来似たものは似たものを溶かすといった場合、化学構造が似たものは化学構造が似たものを溶かすのであって、蒸発潜熱が似たものは蒸発潜熱が似たものを溶かすのではないからである。Hildebrand の研究が世に出るのとほとんど同時に、それは塗料やラッカー業界に取り上げられた。そして、ユーザーと 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すぐに気がついた。Hildebrand の式に他の項を付け足した多くの異なった式が現れたが、たいした成果は無かった¹⁾。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。そのとき、Hansen が水素結

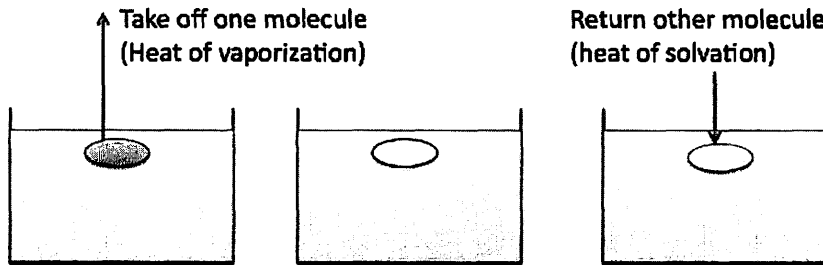


図1 溶解度パラメータの基本概念

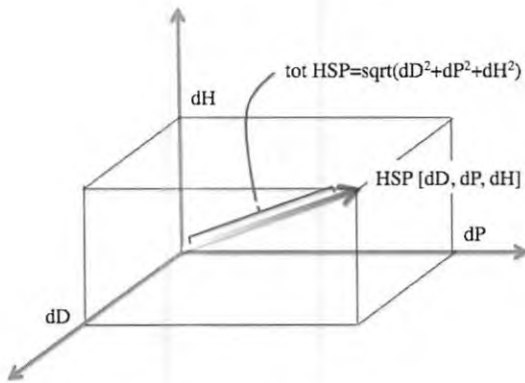


図2 HSP空間とHSPベクトル

合項 (dH) を加え、最終的な分割法を確立した²⁾ (図2参照)。一旦、最初の首尾一貫した HSP のセットが発表されると、強力な予測性能が出るのがわかり、塗料業界で広く利用されるようになった。

Hildebrand $SP^2 = \text{tot HSP}^2 = dD^2 + dP^2 + dH^2$ (4)
 Hildebrand の SP 値と Hansen の SP 値 (HSP) には式(4)の関係がある。つまり、Hildebrand の SP 値は HSP ベクトルの長さに相当する。したがって、HSP は Hildebrand の SP 値の情報を完全に抱合し、かつベクトルの向きまで含めて溶解性を評価できる点でより優れた方法であるといえる。しかし、HSP はポリマーの溶解性以外の分野では利用が進んでいるとはいえない。その理由の一つが SP 値の分割法が容易ではなかったからである。HSP は Hansen 先生、Abbott 先生、そして筆者で精力的に開発が続けられ、HSPiP³⁾ (Hansen Solubility Parameter in Practice) という e-Book を含んだソフトウエアにまとめられている。本稿ではこの最新の HSP と応用例について数回にわたって紹介する。

1. 初心者のための HSP⁴⁾

ハンセンの溶解度パラメータ (HSP) は、爪のニュキュアや、粘着性のトウヒ樹脂 (松やに) やゴムの接着剤を、溶媒がどう溶かすかを説明する。溶媒の HSP とある物質の HSP が、溶け合う場合には値が近い。HSP が遠くない溶媒には溶け合わない。この HSP を使うと、溶媒は HSP 空間と呼ばれる 3 次元空間上 (図2参照) の点 (ベクトル)

として表される。そして、3 次元空間の軸には dD (分散項)、 dP (極性項)、 dH (水素結合項) の 3 パラメータが置かれる。

その 3 つのパラメータは、どこが似ていて、どこが似ていないかを記述するのに必要である。さらに多くのパラメータに分割する方法もあるが、3 パラメータは 3 次元座標で理解できるので視覚的には有利である。何が溶かすか？ どれと一緒にいたいのか？ それは似た HSP をもつものである。しかしながら、“完全な溶解のためには、完全な HSP の一致が必要” という訳ではないことが見いだされている。例えば、松やにに対して溶媒をたくさん評価したとする。すると、良溶媒のものは 3 次元プロットしてみると似た位置に集まってくる。

3 次元の HSP 空間中で良溶媒は“球：Sphere”を作っている (図3参照)。良溶媒は球の内側に、貧溶媒は球の外側にくるような最大の球を考えて、その球の中心を対象物の HSP と定める。半径は大きければ大きいほどさまざまな溶媒に溶けやすいといえる。そのような球が何百もの系について、すでに決定されている。

HSP がさまざまに異なった物に対して割り当てられていることに驚かれるのではないかと思う。二酸化炭素のようなガス、C60 や砂糖のような固体、そして人間の皮膚、貯蔵脂肪、DNA、さらにタンパク質のような生体物質さえ、皆 HSP を持っている。さらに、医薬品、ポリマー、柔軟剤、

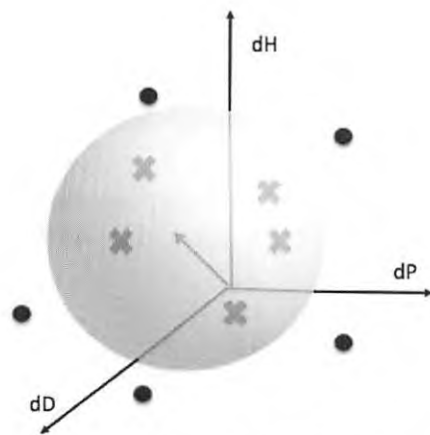


図3 HSP空間における良溶媒 (×印) が作る Sphere (球) と貧溶媒 (●印)

そして実はほとんどの有機化合物、塩のような無機化合物さえリストに入っている。十分な数の試験溶媒と接触させたときに、その物質が異なった振る舞いをすれば、実験的に立証することができる。つまり“良い”溶媒と“悪い”溶媒の2種類を見つけることが必要である。“良い”という意味の定義は、膨潤程度から完全な溶解、粒子(顔料や繊維)の分散が、大きいものから小さいものまで、防護用の手袋中を早く貫通することから貫通しないこと、なんでも良い。これらの試験どれからでも HSP を確定するのに使える。ひとたび HSP がわかれば、要求される性能に合致する化合物を体系的に設計することができる。非常に複雑な場合にも、実験結果を解釈して、物事がどうしてそうなのかを見つけ出すのに役に立つ。予測性能は非常に大きい。そして、HSP が備えている洞察力は、なぜだかを知りたがっている人の好奇心を満足させる。今や、解析を行うコンピュータ用の多くのソフトや、溶媒や他の材料の膨大なデータが有用な形で蓄積されている。コンピュータだけで合理的な予測ができるだけの十分な情報がある。そして何ができて、何ができないかを念頭において新規物質や未試験の物質、そして混合物の HSP が推算できる。一方で、これらの予測は実験的によって決定された値ほど信頼性はないが、混乱しているものを並び替えるぐらいの役には立つ。どれを試験するかを取捨選択することは時間とお金の膨大な支出を減らすことにつながる。もっと完全に理解したいと望む研究者のための、HSP の科学的なバックグラウンドに関する詳細は、さまざまな論文やウェブサイトに記載されているだろう。しかし、一般的な項目を要約すると、HSP は何かはどこにいたいかを語っている。そこは、それ自身とかなり似通った HSP の場所だ。これだけで、膨潤か完全な溶解か、湿るのか吸着、透過か、他の関連する現象の理解に結びつく。

2. 混合溶媒の取り扱い

この Sphere の両端の外に位置する溶媒では溶解しないが、混合溶媒にしたときに溶解する(図4参照)。これが正しければ、この Sphere モデルの妥当性が確認できる。

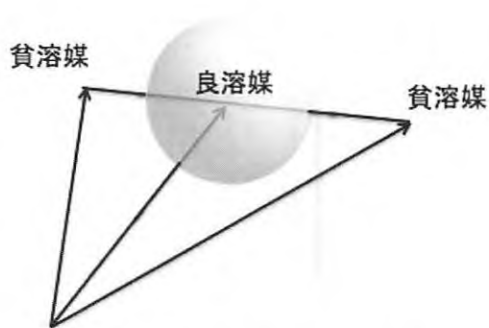


図4 貧溶媒の組み合わせが良溶媒になる

混合溶媒は混合比率に直接依存した HSP を持ち、個々の溶媒は“悪い”溶媒にも関わらず、混合溶媒の HSP は“良い” HSP になることがある。そのような相乗効果のある混合溶媒は、環境上好ましくない溶媒の代替、コストの削減、性能の向上を同時に満足するように使われ、実用上とても重要である。2つの全く溶解性のない溶媒の混合物が、良溶媒になるのを目の当たりにするのは非常に驚きだ。いくつかの例を紹介しよう。

①Hildebrand のブタノールとニトロエタンの溶解度パラメータはどちらも 23 で一緒だ。どちらの溶媒も典型的なエポキシ樹脂を溶かさない。だが、実際にエピコート 1001 というエポキシ樹脂は 50 : 50 の混合溶媒に溶かすことができる。これは HSP を使うと次のように説明できる。エポキシ樹脂の HSP は [17, 8, 8] だ。ブタノールの HSP は [16, 5.7, 15.8] で HSP 距離 (Ra) は 8.4 になる。ニトロエタンの HSP は [16.0, 15.5, 4.5] で Ra は 8.5 だ。50 : 50 の混合溶媒の HSP は [16, 10.5, 10.3] となり、Ra は 3.9 になる。ポリマーの溶媒と非溶媒を分ける線は一概にはいえないが、一般的には HSP 距離が 8 ぐらいというのは妥当な推測だ。ニトロエタンとブタノールは両方ともその距離を超えてしまっているが、混合溶媒は十分に内側だ。われわれは、あなたが PMMA をベンゼン/ニトロメタンの混合溶媒に溶かしたいだろう、などとは思っていない。われわれは単に、HSP の力を借りれば、普通ならば思いもよらない貧溶媒も含めて、さまざまな代替溶媒を思いつくことができる、と示しているだけだ。

②ウレアはエタノールにもブチロラクトンにも不溶だが、この 2 : 1 混合溶媒には溶ける。

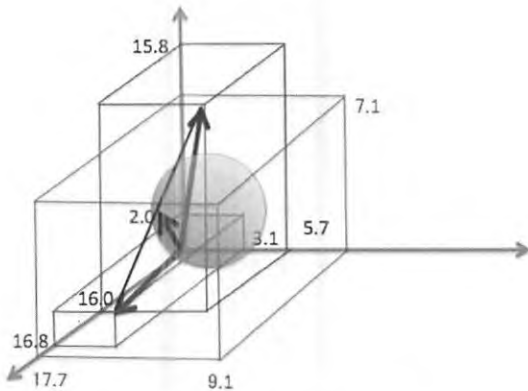


図5 PMMAの混合溶媒への溶解

③コレステロールはヘキサンにもエタノールにも溶けないが、ヘキサンと10%エタノールの混合溶媒には容易に溶解する。ついでながら、このことはアルコールが心臓疾患を減らすのに役立っていることの一つの理由かもしれない。つまり、血管からコレステロールを溶解し去り(“ヘキサンのような”膜の)、脂質を通じて細胞中へ入っていくことを助けているのかもしれない。

④ポリスチレン [18.6, 6, 4.5] はジエチルエーテル [14.5, 2.9, 4.6] ($R_a=8.8$) やプロピレンカーボネート [20.0, 18.0, 4.1] ($R_a=12.4$) には溶解しないが、50 : 50の混合溶媒 [17.3, 10.5, 4.3] ($R_a=5.3$) には溶解する。

⑤ポリメチルメタクリレート PMMA [17.7, 9.1, 7.1] はブタノール [16.0, 5.7, 15.8] ($R_a=9.9$) にも、ジエチルスルフィド [16.8, 3.1, 2.0] ($R_a=8.1$) にも溶けないが、50 : 50の混合溶媒 [16.4, 4.4, 8.8] ($R_a=5.6$) には溶解する(図5)。

そしてこれは一回限りの偶発的な結果ではない。Hansen は、各々は貧溶媒ではあるが混合溶媒では良溶媒になる60以上のペアを見つけたが、これらは正しい混合比率であれば22の異なるポリマーを溶解することができた。

3. 実 例

HSPの利用に関しては、HSPiPの中のe-Bookにさまざまな例が記載されている。本記事では開発途上のHSPiP(Ver.3)を用いて基礎的な使い方、基礎的な理論、応用の仕方を解説する。

3. 1 ポリマーの溶媒探索

実際にポリマーハンドブックに記載の良溶媒、貧溶媒のデータをもとにHSPの決定の仕方を解説する。そして、HildebrandのSP値とHSPでポリマーの溶解性の理解がどう変わるかを示す。また、HSPを決定する際にありがちな間違いとして溶媒の多様性不足について解説する(第2回)。

3. 2 医薬品の合成用溶媒探索

医薬品は、その合成溶媒に大きな制限がかけられている。もし残存した場合には、その溶媒が人体中へ投入されることになるためである。そこで、ある構造の化学物質を合成する場合、安全性が高いと確認されている溶媒だけから作る必要がある。それでは、その化学物質はどんな溶媒(もしくは混合溶媒)に溶けるのだろうか?それをHSPを用いて解析した例を紹介する。この技術は液液抽出などにも使える技術である(第3回)。

3. 3 HSPの計算方法

HildebrandのSP値と比べると圧倒的に精度の高いHSPであるが、その利用は限られていた。その一つの理由は、SP値の3次元分割法が難しいからである。ここでは、HSPの算出方法を解説する(第4回)。

3. 4 パッキンの耐溶剤性

化学の分野ではさまざまなパッキンが使われている。こうしたパッキンは製造元が耐溶剤性のデータを提供している。しかし、混合溶媒になるとその組み合わせは非常に膨大になるため情報は限られる。そこで、HSPを使ってパッキンの耐溶剤性を混合溶媒も含め解析した例を紹介する(第5回)。

3. 5 HPLCの保持時間

化学物質は混合物であることも多く、その分析としてはHPLCは有効な方法である。HPLCで分析した場合に、ある化合物の溶出位置(保持時間)はどのくらいになるかをHSPを使って解析する。基本的にはオクタデカンへの溶解のしやすさ、溶離液への溶解のしやすさで保持時間が決まる(第6回)。

3. 6 他の溶解指標との関係

HSP と他の溶解指標, カウリ・ブタノール値 (KB 値) やオクタノール/水分係数 ($\log P$) の関係を解説する (第7回).

3. 7 接着剤

溶剤型の接着剤は溶媒に完全に溶解していないと, 最大の性能はでない. しかし, 近年の環境問題から使える溶剤はますます狭まってきている. HSP を用いた溶媒の探索法について解説する (第

8回).

文 献

- 1) Allan F.M. Barton : CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, Second Edition. Boca Raton, FL. CRC Press (1991)
- 2) Charles M. Hansen : Hansen Solubility Parameters : A user's handbook, Second Edition. Boca Raton, Fla : CRC Press (2007)
- 3) HSPiP : Hansen Solubility Parameter in Practice. <http://www.hansen-solubility.com/>
- 4) HSP for beginners : <http://hansen-solubility.com/index.php?id=19>