

Hansen 溶解度パラメータを使ったポリマーの 溶媒探索

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

概要

ある種のポリマー、例えば塗料用のポリマーは重合の際に溶液重合され、貧溶媒を使って再沈され、製品となる際にも溶液の形で利用されるものがある。溶剤型接着剤も、ポリマーが完全に溶解しているときに接着強度が最大になることが知られている。そのような分野ではポリマーがどのような溶媒に溶解し、どのような溶媒に溶けないかを予測することは非常に重要になる。また、近年のオゾン層破壊問題、地球温暖化問題からも、環境に悪影響を与えないポリマーの溶媒の探索は重要度が増している。そうしたポリマーの溶解性の予測に対しては、Hansen の溶解度パラメータ法が有効であることが示されてきた。本稿では、この Hansen の溶解度パラメータを用いた高分子材料の溶解性評価方法を解説する。

1. 緒言

溶解度パラメータというと 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、Small の式¹⁾、沖津の式²⁾などの原子団寄与法による推算式が開発されている。Hansen の溶解度パラメータ (HSP) は 1 つの物質 (特にポリマー) が他の物質に溶解して溶液になるかどうか、を予測する手段としてチャールズ・ハンセンによって開発された。彼の著書³⁾には 1000 を超える化合物の HSP 値が収録されている。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。Hansen の母国、デンマーク (健康と環境問題を主導する国) では、1970 年代、油絵用の揮発油が画家に有害であるとして使用が規制された。その代替溶媒を探索するのに、HSP の技術が使われた。ポリマーに関する溶解性については、他の溶解度の推算法と比べ際立って精度の高い方法である。

2. 溶解度パラメータ

2.1 溶解度パラメータの原理

さまざまな溶媒やポリマーの Hildebrand の SP 値は、データベースやハンドブックに記載されている。しかし、Hildebrand の SP 値を用いてポリマーの溶媒探索をした場合には、その的中率は 60% 以下とされている。どうしてそのように低い値になるのか? という、Hildebrand の SP 値は蒸発潜熱が近いものは同じような値になってしまうからである。例えば、下図でニトロエタンとエタノールは蒸発潜熱と分子体積がほぼ同一なので、Hildebrand の SP 値で見るとほとんど同じ値になってしまう。

それに対して、Hansen Solubility Parameter (HSP) は SP 値を分散 (dD)、極性 (dP)、水素結合 (dH) の 3 つに分解し、3 次元のベクトルとして捉える。図 1 から明らかなように、ニトロエタンとエタノールはベクトルの方向は非常に異なってい

*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)

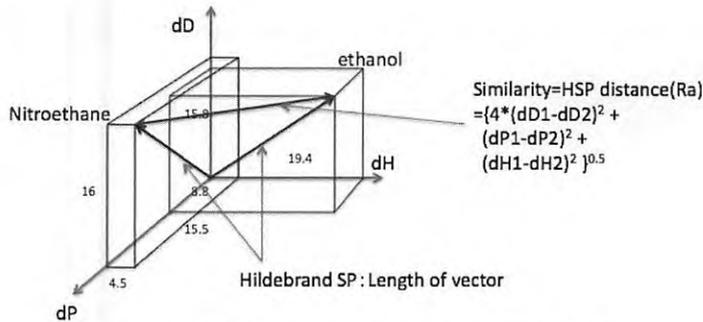


図1 Hansenの溶解度パラメータとHildebrandのSP値の概念図

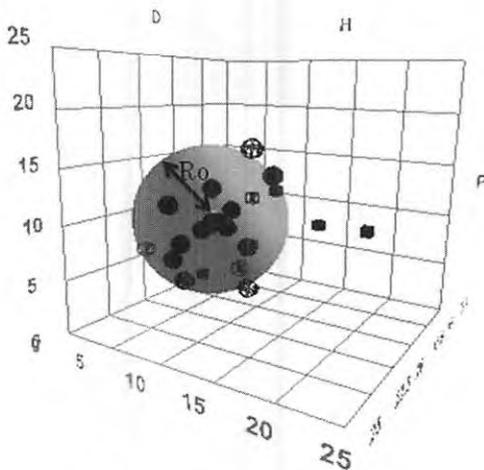


図2 相互作用半径(R_0)の概念図

る。そして、このベクトルが似たものがお互いを溶かすという原理で、Hansenの方法的中率は非常に向上する。

さらにHansenの溶解度の理論では、相互作用半径(R_0)というもの(図2)を導入して的中率を向上させている。

これはポリマーの溶解を扱ったことがあれば、感覚的によくわかることではあるが、ポリマーにはいろいろな溶媒に溶解しやすいポリマーと、フッ素系高分子のように、溶ける溶媒がほとんどないポリマーがある。つまり、溶媒のベクトルがポリマーのベクトルと多少離れていても溶解するもの、ほとんど一致していても膨潤ぐらいしかしないもの、その中間に分かれる。そこで、ある溶媒のHSPベクトルがその半径に入れば溶解する、半径の外なら溶解しない、そうした最大の半径、相互作用半径(R_0)をポリマーごとに定める。具体

的には、溶解性を検討するのに必要なパラメータは次のように定める。HSPが既知の溶媒を使って、ポリマーの溶解性試験を行い、溶解した溶媒の組と溶解しない溶媒の組を決める。溶解しない場合には膨潤性の大小でも、分散性の大小でもよい。そして、溶解した溶媒のHSPベクトルがすべて球の内側に来るような、また溶解しない溶媒のHSPベクトルはすべて球の外側に来るような最大の球を定める(場合によると、いくつかの溶媒は例外となることもある)。そして、この球の半径を相互作用半径(R_0)と呼び、球の中心点をそのポリマーのHSPベクトルと定める。これらのパラメータが求まれば、任意の溶媒に対してポリマーとのHSP距離を計算し、それが相互作用半径よりも小さければ溶解する、大きければ溶解しない確率が非常に高いと判断することができる。

例えば、ポリスチレンのHSPは[18.5, 4.5, 2.9]で相互作用半径は8である。この球の内側に来る溶媒としては、クロロベンゼン[19.0, 4.3, 2.0]HSP距離=1.36, トリクロロエチレン[18.0, 3.0, 5.3]HSP距離=3.00, トルエン[18.0, 1.4, 2.0]HSP距離=3.34である。こうした情報があると、例えばインスタント食品の容器で問題になった、防虫剤成分のポリスチレン容器に対する移り香は次のように説明される。防虫剤の成分、パラジクロロベンゼンのHSPは[19.7, 5.6, 2.7]なので、ポリスチレンからのHSP距離は2.65になる。すなわち、パラジクロロベンゼンはポリスチレンに非常に溶解しやすいことがわかる。このようにHSPを使うと、HSP距離の大小で溶解性を判断できるので非常に簡便である。

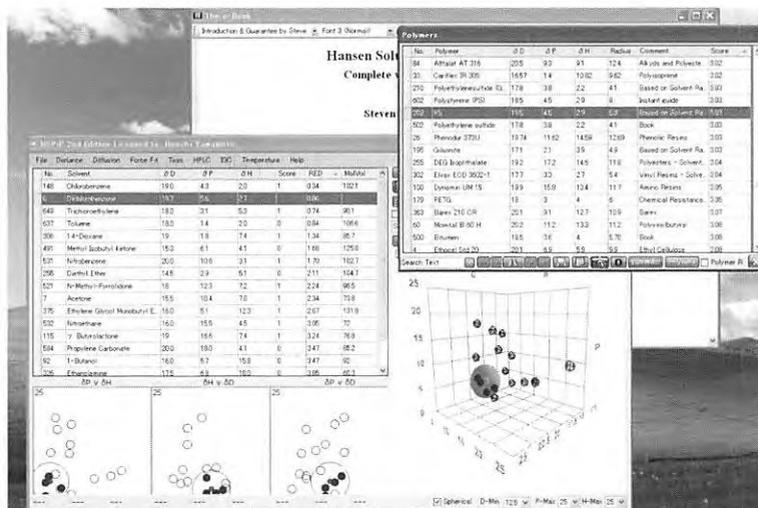


図3 ポリスチレンの HSP と代表的溶媒からの距離

2.2 実際の溶解性検討

Polymer Handbook⁶⁾に記載されている例を使って実際に計算する。Polymer Handbook に Solvent and Non Solvents for Polymers というページがあり、さまざまなポリマーの良溶媒、貧溶媒が一覧表になっている。そこからポリ塩化ビニルの良溶媒、貧溶媒を抜き出してみる。次に、各溶媒の HSP を入手する。ポリマーハンドブックやインターネットで検索しても見つかるが、値が古かったりするのであまり勧められない。HSPiP というオフィシャルのソフトウェアを購入すれば、最新の HSP のデータベースも含まれるし、データベースに記載の無い化合物については推算値を得ることができる。そして HSP の値が得られたら、表 1 のようにまとめる。ここで Score は 1 が溶解するもの、0 が溶解しないものである。この表をタブ区切りのテキストファイルでセーブ(拡張子を ssd にする)すれば、それを HSPiP で読み込むことができる。その後はソフトウェアがポリ塩化ビニルの HSP は [18.8, 9.2, 6.3] で相互作用半径は 7.3 であるとすぐに計算する。

ここでは HSPiP を持っていないと仮定して、簡略的にポリマーの HSP を求めてみる。つまり、溶解する溶媒群の HSP の平均値をポリマーの HSP と考えてみる。平均値は [17.7, 7.9, 5.5] になる。次に、ポリ塩化ビニルの HSP が [17.7, 7.9, 5.5] だとした場合に、各溶媒からの HSP 距離を

表 1 各溶剤の HSP 値とポリ塩化ビニルの溶解性

	name	dD	dP	dH	Score
1	Chlorobenzene	19	4.3	2	1
2	cyclohexanone	17.8	8.4	5.1	1
3	cyclopentanone	17.9	11.9	5.2	1
4	DMF	17.4	13.7	11.3	1
5	DMSO	18.4	16.4	10.2	1
6	MEK	16	9	5.1	1
7	nitrobenzene	20	10.6	3.1	1
8	THF	16.8	5.7	8	1
9	1,2-dichlorobenzene	19.2	6.3	3.3	1
10	diisopropyl ketone	15.6	6.7	4.1	1
11	dioxane	17.5	1.8	9	1
12	ethylene chloroide	18	7.4	4.1	1
13	isophorone	17	8	5	1
14	mesityl oxide	16.4	7.2	5	1
15	toluene	18	1.4	2	1
16	acetone(SW)	15.5	10.4	7	0
17	acetic anhydride(SW)	16	11.7	10.2	0
18	EtOH	15.8	8.8	19.4	0
19	aniline(SW)	20.1	5.8	11.2	0
20	carbon disulfide	20.2	5.8	0.6	0
21	Acetic Acid	14.5	8	13.5	0
22	ethyl acetate	15.8	5.3	7.2	0
23	hexane	14.9	0	0	0
24	vinyl chloride	16	6.5	2.4	0

SW : Swelling

求める。ベクトルの距離なので差の 2 乗和のルートを取れば良いのだが、HSP 距離のときには dD の前に 4.0 という係数がつく。

$$HSP \text{ 距離} = \sqrt{(4.0 \cdot (dD1 - dD2))^2 + (dP1 - dP2)^2 + (dH1 - dH2)^2} \quad (1)$$

それをプロット(図 4)して見るといくつかの例外

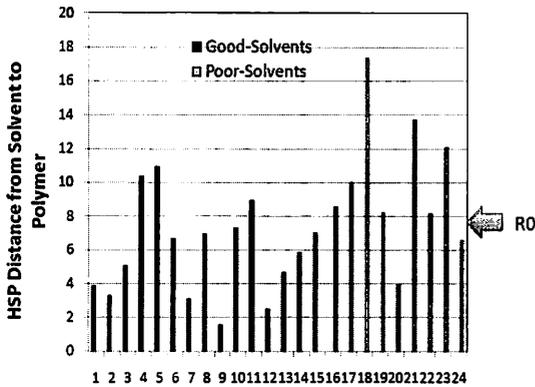
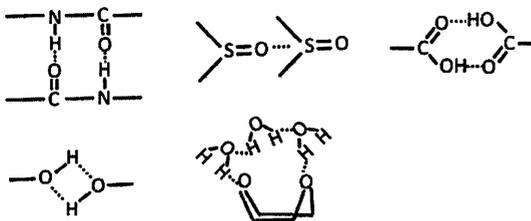


図4 HSP 距離とポリ塩化ビニルの溶解性

もあるが、HSP 距離が 8 近辺の領域では溶けるか溶けないか微妙になる。それ以下だと溶解する。それ以上だと溶解しない。そう考えたときの率は約 80% になる。ポリマーの分子量、分子量分布の効果、開始剤、添加剤の効果などさまざまな要因で例外が出てくる。外れるものは、DMF, DMSO, Dioxane, Carbon disulfide, Vinyl Chloride の 5 つである。HSP 距離が短いのに溶けない理由としては、例えば分子のサイズが大きくポリマーの中まで浸透しない、溶解する方向ではあるが溶解するのに非常に長い時間を要する、特に室温でガス状の化合物など、液密度が低いなどが考えられる。逆に HSP 距離が長いのに溶解する溶媒は解釈が難しい。

DMF や DMSO はさまざまな系で例外になりやすい。これらは大きな極性項 (dP)、水素結合項 (dH) を持つ。そこで、HSP 距離を計算すると疎水的なポリマー (dP , dH の値が小さい) からは大きな値になってしまう。しかし実際は水、カルボン酸、低分子のアルコールなどと同様に水素結合によってクラスターを作っている。そのようなクラスターを作った場合には見かけ上、大きな水素結合項はキャンセルされ、疎水的な化合物も溶解



することができる。

ジオキサンも本来は親水性のあまり大きくないエーテル化合物であるが、構造的に水と水素結合しやすく 100% 水に溶解する。そこで親水性、疎水性の両面を持つ化合物の溶解度は単純に HSP 距離だけでは理解できないが、一般的な溶媒に対しては非常に良好に溶解性を評価することが可能である。一旦ポリマーの HSP が決まれば、後は HSP 距離が 7 以下の溶媒を探索すれば高確率で良溶媒になる。

それに対して、ポリマーの溶解度を Hildebrand の溶解度で見してみる。ポリ塩化ビニルの SP 値の文献値は 19.1 である。確かにその付近の溶媒で溶解するものは 9 種類と多いが、それ以下でも以上でも溶かすものも多くある。また、溶かすものと溶かさないものの分布がほぼ同じで、これではある溶媒がポリ塩化ビニルを溶かすか溶かさないかは何もいえない。

もう一つ、HSP を使ってポリマーの溶解度を考えることのメリットを紹介する。先ほどのポリ塩化ビニルの良溶媒として、Acetone/Carbon Disulfide 混合溶媒が記載されている。この二つの溶媒はどちらも貧溶媒にリストアップされている。貧溶媒の混合物が良溶媒になる例は非常に多く知られている。HSP では溶媒の混合物はベクトルの足し算を使う。つまり、Acetone [15.5, 10.4, 7], Carbon Disulfide [20.2, 5.8, 0.6] の 50 : 50 混合物の HSP は $[(15.5+20.2)/2, (10.4+5.8)/2, (7+0.6)/2] = [17.85, 8.1, 3.8]$ になる。これと簡易的に求めた、ポリ塩化ビニルの HSP [17.7, 7.9, 5.5] との HSP 距離は 1.74 となり、非常に良く溶

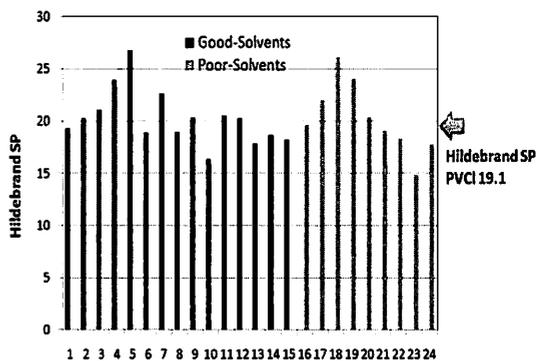


図5 Hildebrand の SP 値とポリ塩化ビニルの溶解性

解すると予測され、事実、良溶媒であった。このように簡便に混合溶媒を扱える溶解度理論は HSP だけである。

2. 3 典型的な失敗例

HSP を使うと非常に簡単に溶媒、混合溶媒を探索できるが、次によくある失敗例を紹介する。先ほどと同様に、ポリマーハンドブックからポリメチルメタクリレート (PMMA) の良溶媒、貧溶媒を取り出し、HSP の値を入れ込んだ表(表 2)を用意する。

先ほどと同様に良溶媒は Score=1, 貧溶媒は Score=0 を入れる。ここでは、先に Hildebrand の SP 値を見してみる。この場合、SP 値が 16.7 以下、29.4 以上では貧溶媒、その間では良溶媒と解析できる。こうした例が出てきてしまうので、いまだに Hildebrand の SP 値が使われるのだろう。しかし、ヘキサンやシクロヘキサンのような炭化水素系の溶媒には溶けなさそうなことは、PMMA の構造から考えても正しそうに思われる。Hildebrand の SP 値は基本的には蒸発潜熱に基づいているので、炭化水素系の溶媒でも SP 値が 18

表 2 各溶媒の HSP と PMMA の溶解性

	name	dD	dP	dH	Score
1	Acetic Acid	14.5	8	13.5	1
2	Acetone	15.5	10.4	7	1
3	Bzn	18.4	0	2	1
4	Chlorobenzene	19	4.3	2	1
5	chloroform	17.8	3.1	5.7	1
6	cyclohexanol(hot)	17.4	4.1	13.5	1
7	cyclohexanone	17.8	8.4	5.1	1
8	cyclohexyl acetate	17.01	5.6	6	1
9	dioxan	17.5	1.8	9	1
10	2-ethoxyethanol	15.9	7.2	14	1
11	ethyl acetate	15.8	5.3	7.2	1
12	isobutanol(hot)	15.1	5.7	15.9	1
13	isobutyric acid	15.7	5.4	10.5	1
14	MEK	16	9	5.1	1
15	methylene chloride	17	7.3	7.1	1
16	xylene (o-)	17.8	.1	3.1	1
17	cyclohexane	16.8	0	0.2	0
18	diethyl ether	15.49	2.9	4.6	0
19	ethylene glycol	17	11	26	0
20	formamide	17.2	26.2	19	0
21	glycerol	17.4	11.3	27.2	0
22	hexane	14.9	0	0	0
23	methanol	14.7	12.3	22.3	0

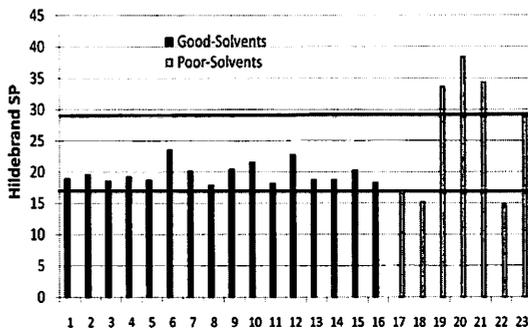


図 6 Hildebrand の SP 値と溶解性の関係

といったものは存在する。例えば、hexadecyl-cyclohexane は 18.1 とされている。したがって、非極性の炭化水素化合物でも SP 値が 16.7 以上 29.4 以下に入ってしまう、PMMA を溶解すると判断されてしまう。Hildebrand の SP 値を使うことの問題点は、似たものは似たものを溶かすといったときに、構造的には全く似てなくても分子のサイズ次第で、相当する SP 値の化合物が現れてしまうことである。

次に、PMMA を HSP で解析する。HSPiP を用いて PMMA の HSP を定めてみると [19.7, 4.9, 11.5], 相互作用半径 (R_0) は 11.1 になる。図 7 を見ると相互作用半径の 11.1 を境に、それ以下だと溶解する、それ以上だと溶解しないときれいに分離されることがわかる。一見正しそうだが、実はこの結果は信用できない。Hansen の公式な PMMA の HSP 値は [18.6, 10.5, 5.1] で、 R_0 は 8 である。なぜこのように値が大きく変わったのだろうか？それは、HSP を決めるのに使った溶媒の多様性が足りないからである。Hansen のポリマーの HSP の決め方は、なるべく広範囲の HSP

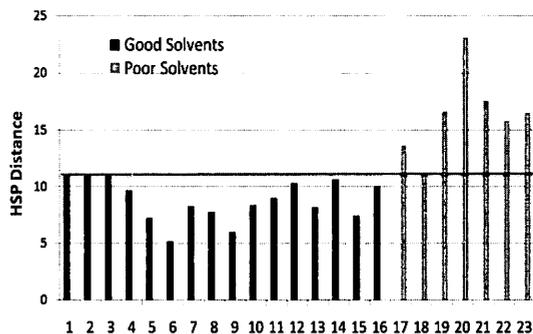


図 7 Hansen のベクトル距離と PMMA の溶解性

を持つ 88 種類の溶媒で溶解性試験をし、溶解した溶媒の HSP を球の内側、溶解しなかった溶媒の HSP を球の外側に持つような一番大きい球を考え、その中心をポリマーの HSP とするものだった。最近では、省略して 16 種類で試験をし、確認用に数種類さらに試験をするという方法で定めるとされている。その際の 16 種類の溶媒は、HSP になるべく異なった 3 次元空間上に位置するものを選択しなければならない。

PMMA の例では、ポリマーハンドブックに記載の溶媒の HSP を HSPiP を使ってプロットすると図 8 のようになる。一見して良溶媒(●)は固まっていることが分かる。貧溶媒(■)も 2ヶ所に固まっていることが分かる。このモデルが正しいかどうかを知るためには、試験がされていない、例えば球の下半分のあたりで球の内側の溶媒が溶かすか？球のすぐ外側の溶媒で溶かさないかを試験する必要がある。このように、HSP を決定するには、ある程度多様性のある溶媒群で溶解性試験を行う必要がある。

2. 4 HSPiP を使ったポリマーの HSP の決定法

Hansen 先生たちの推奨する方法を紹介する⁷⁾。

典型的な例で始めてみよう。例えば、コーティング用のポリマーを溶解したいとしよう。制限としてはコスト、安全性、環境への影響度などを考慮しなくてはならず、良い混合溶媒を見つけるのはなかなか難しい。もし、あなたが見つけたいものが顔料やナノ粒子を分散させる溶媒であっても以下の議論は同じなので読み替えて欲しい。まず、

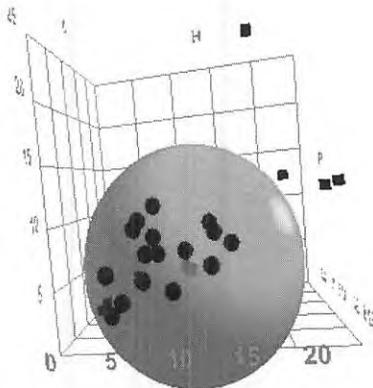


図 8 PMMA の良溶媒(●)と貧溶媒(■)

最初の仕事はポリマーの HSP を決めなくてはならない。(混合)溶媒がその HSP に近ければそれは良溶媒になるだろう。そのやり方を示そう。20 個のガラス瓶を用意しポリマーの試験片を入れる。そして少量の溶媒(5 ml ぐらい)を各々のビンに加える。どんな溶媒を使ったらいいだろうか？表 3 にリストされている溶媒は汎用であり、安全性もどちらかという高いので、良いだろう。

もし、全部が入手できなくても構わない。もし、他に使いたい溶媒があったらそれを加えても良い。メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールだとか、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンだとか、余り似通った溶媒を使うのはお勧めできない。エタノールとヘキサンだけぐらいにしておけば良い。そしてどの溶媒を入れたときにポリマーが溶解するかを調べる必要がある。例えば各々を手で振ってみて、溶けて透明な溶液に

表 3 HSP を決定するのに用いる溶媒群

Solvent	dD	dP	dH
1,4-DIOXANE	19	1.8	7.4
1-BUTANOL	16	5.7	15.8
2-PHENOXY ETHANOL	17.8	5.7	14.3
ACETONE	15.5	10.4	7
ACETONITRILE	15.3	1.8	6.1
CHLOROFORM	17.8	3.1	5.7
CYCLOHEXANE	16.8	0	0.2
CYCLOHEXANOL	17.4	4.1	13.5
DBE (Dibasic Esters)	16.2	4.7	8.4
DIACETONE ALCOHOL	15.8	8.2	10.8
DIETHYLENE GLYCOL	16.6	12	20.7
DIMETHYL FORMAMIDE	17.4	13.7	11.3
DIMETHYL SULFOXIDE	18.4	16.4	10.2
DIPROPYLENE GLYCOL	16.5	10.6	17.7
ETHANOL 99.9%	15.8	8.8	19.4
ETHYL ACETATE	15.8	5.3	7.2
GAMMA BUTYROLACTONE	19	16.6	7.4
MEK	16	9	5.1
METHANOL	15.1	12.3	22.3
METHYL ISOBUTYL KETONE	15.3	6.1	4.1
METHYLENE DICHLORIDE	18.2	6.3	6.1
n-BUTYL ACETATE	15.8	3.7	6.3
N-METHYL PYRROLIDONE	18	12.3	7.2
PM(Propylene Glycol Monomethyl Ether)	15.6	6.3	11.6
PMA(Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate)	15.6	5.6	9.8
PROPYLENE CARBONATE	20	18	4.1
TCE TETRACHLOROETHYLENE	18	5	0
TETRAHYDROFURAN	16.8	5.7	8
TOLUENE	18	1.4	2

なるか、溶けないかを見る。たとえ良溶媒でも、そのポリマーを溶解するには時間がかかることもよくある。そのようなときは、ビンに超音波を10分ぐらいかけて、取り出してすぐの状態を調べる必要がある。超音波をかけたら全部の試料が良く分散してしまったということもある。そのようなときには、超音波をかけたあと室温で10分ぐらい静置してから調べる。ポリマーの量が多すぎたり、溶媒が少なすぎたりすると、どのビンの試料も溶解していないことがある。そのような場合でも、ポリマーが膨潤していたり、していないかたなりすれば、自分の基準で“良い”溶媒と“悪い”溶媒を決めることができる。この説明が曖昧に聞こえても絶望する必要はない。あなたは科学者であり、ターゲットのポリマーの一般的な溶解物性に関しては優れた直感を持っているだろう。だから溶解にしても膨潤にしても、あなたの判断でよし悪しを正しく設定できるだろう。ひとつだけアドバイスをしておこう。溶解に対する温度の影響は非常に複雑なので、もしできるならば(最低限すべてのプロセスを体験するまでは)室温での測定を勧めたい。それは、あなたの興味の対象がポリマーでなく、例えば顔料でも同じだ。顔料が明らかに“幸福”(つまりとても綺麗に永続的に分散している)である溶媒群と、“不幸”(ビンの底に塊となって沈んでいる)溶媒群に分かれるような、同じ実験条件を見つければ良い。

もし、幸運に恵まれていれば(もしくは、すでに優れた直感があれば)、2時間ほどの作業のあと、良い溶媒と悪い溶媒のリストが手に入る。全く新しいポリマーなら、実験条件を決めるだけで1日かかるかもしれない。透明に溶解したように見えたものが、実はビンの蓋にくっついていただけなどという脱線もあるかもしれない。しかし、一旦良い溶媒と悪い溶媒のリストができあがってしまえば、HSPiPというコンピュータプログラムがHSP空間に球(Sphere)を見つけてくれる(図9)。この球とは、良溶媒のHSPベクトルはすべて球の内側に、貧溶媒のHSPベクトルは球の外側にくる、一番大きな球である。その球の中心がポリマーのHSPになる。球の半径は溶媒に対する選り好みの度合いを表す。大きな半径の場合、比較的なんにでも溶けるポリマーで、小さな半径の場合、良溶媒を見つけるのが困難なポリマーである。

この例では、良いニュースはクロロホルムが非常に良い溶媒であることが判ったことである。悪いニュースは、クロロホルムは使いたくない溶媒であることである。例えば、企業では安全性と環境の観点から“ハロゲン含有溶媒は使わない”方針のところが多い。そのようなときには混合溶媒を探索することになる(混合溶媒の探索法については次回紹介する)。

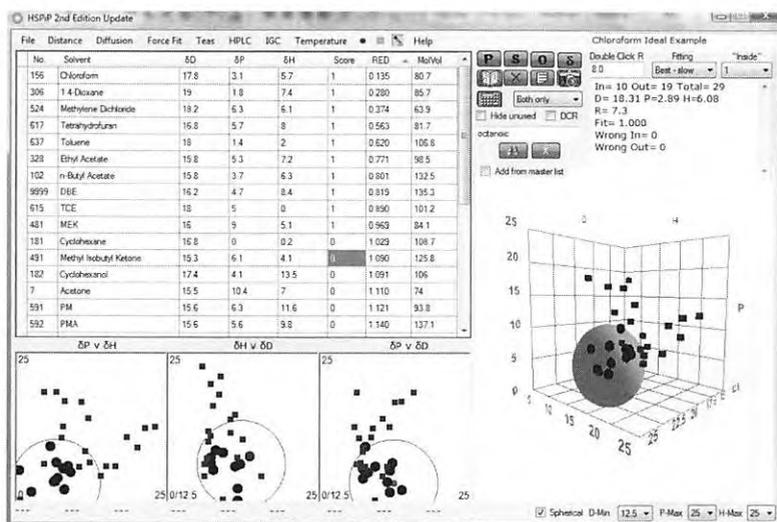


図9 ポリマーのHSP値の決定

結 言

以上，ある程度広域の溶媒群から高分子の HSP が定められると，その溶媒，混合溶媒を探索するのは非常に簡単になることを示した。

文 献

- 1) P.A. Small, *J. Appl. Chem.*, **3**, 71 (1953)
- 2) 沖津俊直, 日本接着学会誌, Vol.29, No.5, 204-211 (1993)
- 3) Hansen, Charles (2007). *Hansen Solubility Parameters : A user's handbook, Second Edition*. Boca Raton, Fla : CRC Press
- 4) Emmanuel Stefanis and Costas Panayiotou, *Int. J. Thermophys.* (2008) **29** : 568-585
- 5) HSPiP : Hansen Solubility Parameter in Practice. <http://www.hansen-solubility.com>
- 6) *Polymer Handbook*(4th Edition) ; Edited by Brandrup, J., Immergut, Edmund H., Grulke, Eric A., Abe, Akihiro, Bloch, Daniel R., John Wiley & Sons (2005)
- 7) How to use HSP : HSPiP 技術資料