

学位論文

学位授与 2020 年 3 月

関西大学審査学位論文

Hansen Solubility Parameter(HSP)を用いた

固液界面の親和性評価および工学的応用

関西大学

藤原暢之

《論題》

Hansen Solubility Parameter (HSP)を用いた

固液界面の親和性評価および工学的応用

《概要》

化学工学における単位操作において、固液界面の現象を利用した技術が主に分離工学の分野で用いられている。気液、液々、固液間の中でも固液界面の現象例としては吸着、分散およびぬれ等様々な現象がある。固液界面現象において固体と液体成分における分子間相互作用が主な要因となっている。しかし、この分子間相互作用は van der Waals 引力、静電的反発力、水素結合力およびイオン結合等様々な種類の相互作用が存在している。各界面現象において様々な分子間相互作用を評価する理論が研究されているが、固有の現象のみを対象としており、各現象を包括的に評価する理論については議論されていない。物質間の親和性および相互作用を評価する指標として Hansen Solubility Parameter (HSP)がある。HSP は物質における凝集エネルギー密度の平方根で表される物性値であり、HSP を構成する各項はそれぞれ London 分散力、双極子間力および水素結合力を表している。HSP は本来ポリマー等の溶解性および耐薬性評価に使用されてきたが、近年、微粒子の分散や膜の透過機構における物質間の相互作用評価にも用いられており、現象を横断した固液間の相互作用評価指標として期待されている。

本論文では、まず吸着における吸着媒-吸着質間の親和性評価に HSP が適応可能か検討した。吸着量と HSP 差である Ra の間に高い相関関係が存在していることを確認した。また、吸着量と Ra の関係より吸着量推算式を作成した。作成した吸着量推算式を用いることで吸着量を精度良く推算できることを確認した。次に、微粒子分散における分散性評価および表面処理の影響評価に HSP を適応させた。その結果、表面処理が微粒子表面に及ぼす影響を数値的に評価すること

ができた。微粒子表面に導入する官能基の対称性が相互作用に与えることも見出した。最後に、固液および固固系における透明性評価予測指標に HSP を用いた。HSP の分散力項と液体の屈折率に関係性が報告されている。分散力項の値を考慮した材料を組み合わせることで材料の透明性が向上することを見出した。HSP を用いて複合材料における最適な材料の組み合わせ選定が可能となることが示唆された。

《各章の要旨》

第一章では、固液界面における現象について述べ、各現象における物質間相互作用の概要について述べた。本論文で取り扱う固体のぬれ性、吸着および微粒子分散技術についてまとめた。ぬれ性評価に関しては表面および界面張力の測定手法、表面自由エネルギー解析理論について述べた。吸着については吸着に影響を与える相互作用力および吸着等温線について紹介した。最後に微粒子分散技術について微粒子表面に働く相互作用を中心にその解析手法について紹介した。また、微粒子の分散性向上技術についても述べた。

第二章では、Hansen 溶解度パラメータの概要や Hansen 溶解度パラメータの算出方法、Hansen 溶解度パラメータの温度・圧力依存性について説明した。また、現在報告されている Hansen 溶解度パラメータに関わる研究について、対象となっている物質や Hansen 溶解度パラメータを用いた応用例を紹介した。現在、ポリマーを中心に炭素材料や界面活性剤、イオン液体など様々な物質について Hansen 溶解度パラメータが算出されており、抽出や分散性、膨潤の評価など様々な応用例について報告されている。今後、これまでと同様に物質や応用例の適応範囲の拡大についての研究が進められ、Hansen 溶解度パラメータに関する研究は、圧力や温度条件が異なる条件における応用例についての報告が増加していくと予想される。また Hansen と Yamamoto らは HSP の各項を分割し 4 項で物質の凝集エネルギーバランスを表現する 4D-HSP 理論を提案した。この 4D-HSP 理論についてさらに研究が発展することにより、イオン液体、微粒子分散および表面自由エネルギーに関する HSP による研究も発展すると期待される。

第三章では、水溶液中の有機物吸着に対する HSP の応用について述べた。細孔径や比表面積といった吸着媒特性がほぼ一定の吸着媒を使用し、表面官能基が吸着に及ぼす影響について HSP を用いて評価した。実験の結果、本研究で調製した疎水性シリカ吸着媒では吸着物質の分子直径は吸着量に影響を及ぼさず、吸着媒-吸着質間の親和性が重要な要因であることを見出した。本研究の結果、吸着の選択性を HSP により評価することが可能であることが示唆された。HSP 差 R_a と吸着量との間に相関係数 0.9 を超える強い相関関係が存在していることを見出した。また相関関係より吸着量推算式を作成した。作成した推算式を用いることで吸着量を推算した結果、高

い推算精度を有していることを確認した。以上の結果より、HSP を含んだ新たな吸着等温線の構築やすでにある吸着等温線の理論式における吸着定数の意味付け等ができることが期待できる。

第四章では、微粒子の分散性評価および表面処理剤の選定に対して HSP を用いて評価を行った。微粒子の分散性評価について、HSP を用いた評価に関する報告例があるが、表面処理による HSP 変化に関しては検討が進んでいなかった。そこで、有機側鎖部が異なる 6 種のシランカップリング剤による銅粒子の表面処理を行い、各粒子表面の HSP を測定した。各シランカップリング剤の HSP は分子グループ寄与法により求めた。得られた HSP を比較検討し、その結果、HSP は表面処理を行うシランカップリング剤に対応して変化することを見出した。また、表面処理後の粒子表面の HSP における極性バランスは、導入する有機側鎖部官能基の分子対称性に影響を受けていることを確認した。また、未処理の粒子と表面処理後の粒子の各種有機溶媒中における粒子径の測定結果を比較した。その結果、粒子表面と有機溶媒の HSP 差 R_a が 8 以下の組み合わせでは測定される粒子径が減少し、 R_a が 8 以上の組み合わせでは粒子径が増加する事を確認した。以上の結果より、微粒子の分散性評価だけではなく、表面処理剤の選定および分散に最適な粒子-分散媒の選定指標に HSP が応用可能であることが示唆された。

第五章では、粒子を添加した際の透明度指標に HSP を応用し、屈折率と関係性が報告されている HSP の δ_d 項の値に着目し検討を行った。光の透過率測定の結果より、分散媒によって光の透過率が異なることを確認した。光の透過率と粒子と溶媒の δ_d の差の間には相関係数 $R=0.8$ 以上の高い相関関係が存在していることを確認した。固-固系での検証では、ポリマーフィルムを調製し、可視光の透過率および散乱強度測定の 2 方向から透明性評価を行った。透明性評価の結果、固液系で得られた結果と同様に、モデル粒子およびポリマーの $\Delta\delta_d$ と透明性との間に相関関係があることを確認した。HSP 理論を用いることで分散性や相溶性と併せて、材料の透明性について同一の指標を用いて評価することが可能であることが示唆された。

第六章では、各章を総括し、固液界面における相互作用について、HSP 理論の応用と今後の展望について論じた。本研究の成果によって固液界面現象における HSP 理論の適応が加速し、複合材料開発における評価の一助となることを期待する。

以上

課程博士

Hansen Solubility Parameter(HSP)を用いた
固液界面の親和性評価および工学的応用

理工学研究科・総合理工学専攻

環境化学

17D6009・藤原暢之

第一章 界面現象におよぼす物質間相互作用

1.1	固液界面における現象	1
1.2	表面張力の測定法	2
1.3	固体の表面自由エネルギー	3
1.4	界面張力および接着仕事	4
1.5	表面自由エネルギーのエネルギー項の分割	5
1.6	臨界張力の測定手法	9
1.7	吸着	10
1.7.1	吸着の概要	10
1.7.2	吸着量の推算法	11
1.8	微粒子の分散	15
1.8.1	分散技術の概要	15
1.8.2	拡散電気二重層および van der Waals 引力	16
1.8.3	DLVO 理論	17
1.8.4	微粒子分散におけるぬれ性および分子間相互作用	18
1.9	まとめ	19
	参考文献	20

第二章 Hansen 溶解度パラメータ (Hansen Solubility Parameter, HSP)の概要

2.1	Hansen 溶解度パラメータ	23
2.2	溶解度パラメータの計算方法	26
2.2.1	物性値を用いた溶解度パラメータの計算方法	26
2.2.1.1	Hildebrand 溶解度パラメータの計算方法	26
2.2.1.2	Hansen 溶解度パラメータの計算方法	28
2.2.2	グループ寄与法	29
2.2.2.1	グループ寄与法概要	10
2.2.2.2	van Krevelen & Hoftyzer 法	29
2.2.2.3	Stefanis & Panayiotou 法	29
2.2.3	Hansen 溶解球法	32
2.3	Hansen 溶解度パラメータの温度依存と圧力依存	38
2.4	Hansen 溶解度パラメータの応用	39
2.4.1	様々な物質の Hansen 溶解度パラメータ	41
2.4.2	様々な物質の Hansen 溶解度パラメータの算出法	41
2.4.3	Hansen 溶解度パラメータの用途	42
	参考文献	42
		46

第三章 固液吸着における Hansen 溶解度パラメータを用いた親和性評価および吸着量予測

3.1	緒言	49
3.2	実験試料および実験方法	51
3.2.1	実験試料	51
3.2.2	吸着実験方法	52
3.3	実験結果および考察	53
3.3.1	シリカ吸着媒の特性評価	53
3.3.2	グループ寄与法による吸着媒の HSP 算出結果	54
3.3.3	疎水性シリカ吸着媒による吸着実験結果	55
3.3.4	吸着量からの吸着媒表面の HSP 計算結果	61

3.4 結言	62
参考文献	63

第四章 Hansen 溶解度パラメータを用いた微粒子表面の特性評価

4.1 緒言	65
4.2 実験試料および実験方法	67
4.2.1 実験試料	67
4.2.2 実験方法	68
4.2.2.1 表面処理方法	68
4.2.2.2 分散性評価方法	69
4.3 実験結果および考察	69
4.3.1 微粒子表面のキャラクタリゼーション	69
4.3.2 シランカップリング剤の HSP 推算結果	71
4.3.3 銅粒子表面の HSP 算出結果	71
4.3.4 HSP 理論を用いた微粒子の分散性評価	80
4.4 結言	81
参考文献	82

第五章 複合材料の透明性評価における Hansen 溶解度パラメータの適応

5.1 緒言	84
5.2 理論	85
5.2.1 光散乱	85
5.2.2 散乱効率	86
5.2.3 Hansen 溶解度パラメータと屈折率間の関係	86
5.3 実験試料および実験方法	87
5.3.1 実験試料	87
5.3.2 粒子表面の HSP 算出方法	87
5.3.3 ポリマーの HSP 算出方法	89
5.3.4 ポリマーフィルム成型方法	89
5.3.5 透過度測定方法	90
5.4 実験結果および考察	91
5.4.1 シリカ粒子表面およびポリマーの HSP 算出結果	91
5.4.2 ポリマーフィルム調製条件検討結果	95
5.4.3 固-液系における透過度測定結果	96
5.4.4 固-固系における透過度測定結果	100
5.5 結言	101
参考文献	102

第六章 総括および今後の展望

6.1 第一章の総括と今後の展望	104
6.2 第二章の総括と今後の展望	104
6.3 第三章の総括と今後の展望	105
6.4 第四章の総括と今後の展望	105
6.5 第五章の総括と今後の展望	106
参考文献	107

謝辞	108
----	-----

第一章

界面現象におよぼす物質間相互作用

1.1 固液界面における現象

界面とは、お互いに混ざり合わない2相の接触する面を表し、気体-液体、気体-固体、液体-液体、液体-固体および固体-固体の5つの組み合わせにおける境界で生じる。表面は気体または真空と接触している凝集相に対して用いられる。例えば、固体-気体界面と固体表面の様に使い分けがされる。また、界面と同時にコロイドが議論されている。コロイドとはコロイド分散系の略称であり、一つの相の大きさが1nm~1 μ mの分散系のことを指す。コロイド分散系は巨視的に見ると一様な物であるが、微視的には不均一なものであり、一つの相の中にもう一つの相を形成する粒子が存在している系を表す。コロイド分散系と界面は密接に関係しており、表面積と体積比が大きく、その振る舞いが表面物性に影響を受けるといった共通点を有する。またコロイド分散系では多くの場合、重力と慣性の影響を無視できるので、バルクの効果よりも界面の効果が影響を与える。固液界面上において起こる基本的な現象としてぬれ、接着および吸着現象等がある^[1-3]。これらの現象は我々の生活に根付いている。ぬれの応用例としては塗装、微粒子分散や撥水などがある^[4,5]。接着ではパッケージングや接着剤を用いた組み立てなどがあり^[2]、吸着は脱臭効果および有機物や重金属類の除去等^[6,7]、幅広く利用されている。しかし、科学的に何故これらの振る舞いをするのかという本質的な部分は未解明な部分が多い。これらの現象において、重要となる要因の一つとして界面張力(γ)がある^[8,9]。界面張力は界面現象を熱力学的に考える上では非常に重要となる。界面張力とは界面に働くエネルギーである。表面張力は界面張力の1種であり、界面の片側が気体と接触する界面における張力を指す。気体-液体間に働くエネルギーを液体の表面張力[mN/m]と呼び、気体-固体間に働くエネルギーを固体の表面張力と呼ぶ。Fig. 1に気液界面の概略図を示す。気体と液体の界面において液体分子は凝集した状態にあり、分子同士がお互いに引き合っている。液体内部にある分子は周りに存在する分子との相互作用が働き、安定状態となっている。しかし、液体表面に存在する分子は分子間の凝集エネルギーの1部を失っている。表面張力はこの損失しているエネ

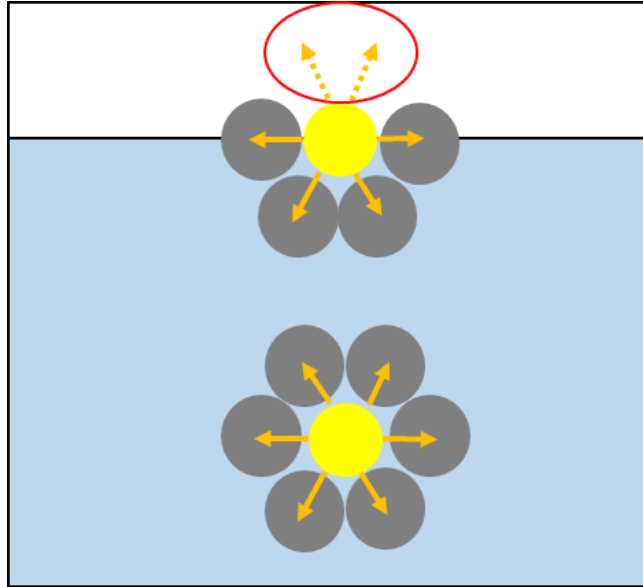


Fig.1 Schematic diagram of gas-liquid interface

ルギー量を測定することで得られる。

1.2 表面張力の測定法

表面張力の測定方法には大別して3種の方法が存在する。1つ目は毛細管現象や Wilhelmy プレート法のように原理的に固体のぬれ性を利用する方法である^[10]。2つ目は静滴法や懸滴法のような液体の曲率変化を指標として求める手法である^[11]。3つ目は振動ジェット法に代表される界面の振動周期測定による手法である^[12]。各手法において代表的な測定方法について説明する。Wilhelmy プレート法はぬれによって生じた荷重を測定し、表面張力を求める手法である。幅 L 、厚み d のプレートを吊るし、表面張力 γ の液体に触れた際のプレートの重量増加 m から以下の式で下向きにかかる張力 T が求まる。

$$T = mg = 2(L + d)\gamma \cos\theta \quad (1)$$

この時、プレートの液体による接触角が 0° であるとき、 $\cos\theta = 1$ であるため表面張力は以下の式で決定される。

$$\gamma = \frac{mg}{2(L+d)} \quad (2)$$

多くの表面張力の測定手法は実験的な補正が必要となるが、Wilhelmy プレート法はプレートの周囲長のみ依存するため、断面形状や粗面等の表面状態に無関係で、補正を必要としない測定法である^[13]。

懸滴法(ペンダント・ドロップ法)は垂直に設置した細管の先端から測定液体を押し出し、液滴(懸滴)を作成する。この懸滴の形状は押し出された液量、密度および表面張力に依存するため、懸滴の形状を解析することで表面張力を求めることができる^[11]。懸滴法にデータ解析法はいくつかが存在しており、ds/de 法や Young-Laplace 法が存在する^[14,15]。ここでは ds/de 法について説明する。ds/de 法は懸滴の最大径(赤道面直径) de および懸滴最下端から de 分だけ上昇した位置における懸滴径 ds を実測し表面張力を算出する手法である。表面張力は以下の式により計算される。

$$\gamma = \Delta\rho g d e^2 \frac{1}{H} \quad (3)$$

ここで、 $\Delta\rho$ は界面形成物質の密度差であり、 H は ds/de より決定される関数であり、その値は数値テーブルの形で与えられる^[14]。プレートにぬれにくい液体や熔融ポリマー等の測定に適している。

液体がある種の振動をすると、液面が周期的に伸縮を起こす。この復元力は表面張力に依るものであり、この運動周期を測定することで表面張力を求める手法の一つが振動ジェット法である^[12]。しかし、このような振動周期を測定する方法は大掛かりな装置が必要であり、解析理論が複雑であるといった理由から一般的には用いられていない。

1.3 固体の表面自由エネルギー

表面自由エネルギーは固体における液体の表面張力と同じであり、固体の界面張力を指す^[8]。表面張力は単位長さの線を引き上げるために必要な力を表しているのに対して、表面自由エネルギー[mJ/m²]は単位面積の面を広げるために必要な力を表す。表面張力と表面自由エネルギーの単位が異なるように見えるが、 $N=J/m$ であるため表面張力と同じである。そのため、表面張力と表面自由エネルギーは同一の力を表している。

1.4 界面張力および接着仕事

固液界面における相互作用を表す考え方として接着仕事がある。ここでは、固-液界面における接着仕事および界面張力について説明する。Fig. 2 に示すような液体柱(L)と固体柱(S)の接触面を引きはがす際に必要なエネルギーつまり接着エネルギー(W_a)を考える。

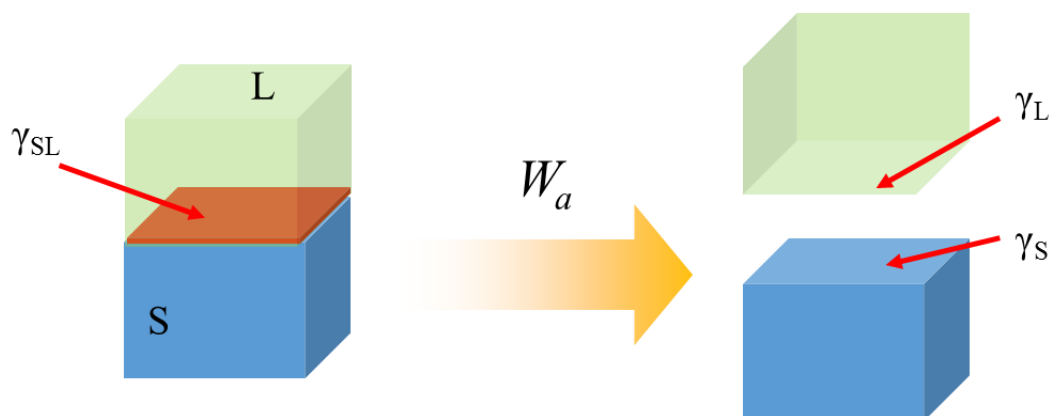


Fig. 2 Schematic diagram of adhesion work at solid-liquid interface

接着しているもともとの系が持っている界面張力は γ_{LS} であり、それぞれ引き離された後は表面自由エネルギー γ_S を有する固体表面と表面張力 γ_L を有する液体表面が生成されることができると考えることができる。この時のエネルギー収支を考えると以下の式が成り立つ。この式は Dupre 式と呼ばれる^[16]。

$$W_a = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (4)$$

液体の表面張力 γ_L を簡単に測定することができるが、固体の表面自由エネルギー γ_S および固液間の界面張力 γ_{SL} を直接測定することはできない。Fig. 3 に固体表面上に液滴を接触させた際の概略図を示す。また、併せて各成分の力のつり合いについても示している。この時、液滴端における力のバランスを考えると以下の式が成り立つ。

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (5)$$

ここで、 θ は液滴端の固体表面と液滴がなす角を表し、ぬれ易さの尺度として使用される。

式(5)は Young の式と呼ばれる。また、式(4)の Dupre の式と組み合わせる事で以下の式が成り立つ。

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos \theta) \quad (6)$$

式(6)は Young-Dupre 式と呼ばれる。Young-Dupre 式を用いることで、液体の表面張力と目的の固体に対する接触角から接着仕事を決定することができる。

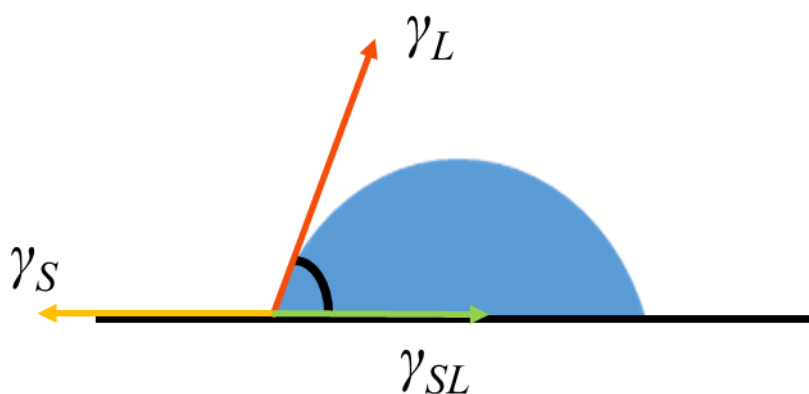


Fig. 3 Schematic diagram of Contact angle measurement

しかし、Young-Dupre 式は固液間の接着仕事に対して導出された式であるため、固体-固体間の接着仕事を評価するためには不十分である。

固体の表面自由エネルギーを求める手法として、Fowkes が提案した Fowkes 式を用いた方法がある^[8]。F.M. Fowkes は、表面張力および表面自由エネルギーは London 分散力に起因している力(γ_{1d})と水素結合力や金属結合等のその他の力(γ_{1m})の和として表せると仮定し、次の式の様に表した。

$$\gamma_1 = \gamma_{1d} + \gamma_{1m} \quad (7)$$

この物質が分散力のみを有している物質($\gamma_2 = \gamma_{2d}$)と接触すると両物質間には分散力のみが働き、分散力成分の幾何平均分だけ、それぞれの表面自由エネルギーが減少するとした。その際の界面自由エネルギー(γ_{12})は両相の表面自由エネルギーの和として次の式の様に表

される。

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \sqrt[2]{\gamma_1 \gamma_2} \quad (8)$$

式(8)を **Fowkes** の式という。つまり、式(4)と併せて考えると、**Fowkes** の式で求まる γ_{12} が最小となれば2物質間の接着仕事は最大となると考えられる。**Fowkes** の理論は固体の表面自由エネルギーを直接測定できないため、非常に有効な考え方ではあるが、極性物質同士の組み合わせや水素結合を持つような物質間の相互作用について議論できないため、界面張力と接着仕事の増減について対応しない系が存在するといった問題がある^[17]。

1.5 表面自由エネルギーのエネルギー項の分割

Fowkes が提案した表面自由エネルギー項の分割について多くの研究者が拡張を試みている^[17]。**van Oss**, **Chaudhury** および **Good** の3者は、**Fowkes** の表面自由エネルギー理論に酸塩基の理論を適応させた **vOCG** 理論を提案した^[18]。分子間力相互作用の1つに軌道間相互作用がある。軌道間相互作用とは電子の被占軌道同士の相互作用に起因する交換反発力と被占軌道と空軌道間の相互作用に起因する電荷移動力を合わせた相互作用を指す^[18]。電荷移動力は数 kcal~数十 kcal 程度の分子間力であり、**Mulliken** によって提案されたエネルギーである^[19]。**Benzene** と **Iodine** 化合物を例に説明すると、**Benzene** と **Iodine** 化合物分子が接近した際に、2つの分子の電子雲が重なりあうことで **Benzene** 側の電子の1つが **Iodine** 化合物側に移動したような構造をとる^[19]。つまり、電荷移動の無い中性構造にいくつかの電荷移動構造が混じることで系全体が安定化することを意味する。この時の **Benzene** の様に電子を出す方の分子を電子供与体(**electron donor**)といい、**Iodine** 化合物の様に電子を受け取る方の分子を電子受容体(**electron acceptor**)と呼ぶ。それぞれの頭文字を取って **D, A** とする。この **Mulliken** の電荷移動力は **Lewis** によって提唱された酸塩基相互作用であり、非共有電子対を与えるものを塩基(**base**)、受け取るものを酸(**acid**)とする^[20, 21]。**Lewis** の酸塩基の定義はプロトン(**H⁺**)を与えるものを酸、受け取るものを塩基とする **Brønsted** の定義を内包する広い概念であり、**Lewis** 酸塩基は電荷移動力として **Mulliken** によって量子化学的根拠が与えられた^[19]。この酸塩基理論を表面自由エネルギー理論に適応させたのが **vOCG** 理論である^[18]。**vOCG** 理論では接着仕事を二つの成分の和で表せるとし、以下の式を提案し

た。

$$W_a = W_a^{LW} + W_a^{AB} \quad (9)$$

ここで、 W_a^{LW} は Lifshitz-van der Waals 力を表し、分散力の他に双極子相互および双極子-誘起双極子相互作用を含んでおり、いわゆる広義的な van der Waals 引力を示す。 W_a^{AB} は酸塩基成分を表す。Oss らは、固体 S の酸成分および液体 L の塩基成分間ならびに固体 S の塩基成分と液体 L の酸成分間にそれぞれ幾何平均が成り立つと考え、次式を提案した^[18]。

$$W_{SL} = 2\{(\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW})^{1/2} + (\gamma_S^+\gamma_L^-)^{1/2} + (\gamma_S^-\gamma_L^+)^{1/2}\} \quad (10)$$

また、この式と Young-Dupre 式と併せると以下の式が導出できる。

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\{(\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW})^{1/2} + (\gamma_S^+\gamma_L^-)^{1/2} + (\gamma_S^-\gamma_L^+)^{1/2}\} \quad (11)$$

式(11)は Young-Good-Girifalco-Fowkes 式と呼ばれる。 γ^{LW} 、 γ^+ および γ^- が既知の液体 3 種をプローブ溶媒として固体表面の接触角測定を行うと、式(11)から固体の γ^{LW} 、 γ^+ および γ^- が求めることができる^[18]。

vOCG 理論の他に Kitazaki・Hata 理論がある^[21]。Kitazaki および Hata が提案した式は拡張 Fowkes の式と呼ばれ、vOCG 理論と共に現在でも界面自由エネルギーを検討する際に使用されている。Kitazaki・Hata 理論は以下に示す二つの仮定の基、Fowkes の式を拡張している^[21]。

仮定 I : 有機物の表面張力は一般に 3 種の異なった成分($\gamma^a, \gamma^b, \gamma^c$)の和として表される。

そのうちのひとつである γ^a は Fowkes の γ^d に相当し、 γ^b および γ^c は 0 にもなり得る。

仮定 II : 二物質間の界面における相互作用の結果、減少するそれぞれの自由エネルギーは対応する表面自由エネルギー成分の幾何平均の和として表すことができ、一方に対応する成分が得ない場合は、その成分の相互作用はないと考える。

仮定 I・II について物質 1 と 2 について示すと以下の様になる。

$$\left. \begin{aligned} \gamma_1 &= \gamma_1^a + \gamma_1^b + \gamma_1^c \\ \gamma_2 &= \gamma_2^a + \gamma_2^b + \gamma_2^c \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\gamma_1^a \gamma_2^a)^{1/2} - 2(\gamma_1^b \gamma_2^b)^{1/2} - 2(\gamma_1^c \gamma_2^c)^{1/2} \quad (13)$$

また、式(12)と組み合わせることで、以下の式が得られる。

$$\gamma_{12} = (\sqrt{\gamma_1^a} - \sqrt{\gamma_2^a})^2 + (\sqrt{\gamma_1^b} - \sqrt{\gamma_2^b})^2 + (\sqrt{\gamma_1^c} - \sqrt{\gamma_2^c})^2 \quad (14)$$

物質 1 または 2 のどちらかが $\gamma_2 = \gamma_2^a (\gamma_2^b = \gamma_2^c = 0)$ であれば、式(13), (14)は Fowkes の式に帰着する。また、Kitazaki らは報告の中で有機溶媒を 3 種に分別し各溶媒を用いることで、固体表面の表面自由エネルギーを決定できるとしている^[21]。各種溶媒は以下の様に大別される。

- (A) $\gamma = \gamma_a$ 型：飽和炭化水素の液体
- (B) $\gamma = \gamma_a + \gamma_b$ 型：(A)および(C)型以外の溶媒
- (C) $\gamma = \gamma_a + \gamma_b + \gamma_c$ 型：水に可溶または水素結合を持つような液体

拡張 Fowkes の式より、表面自由エネルギーを決定する方法は以下の通りである。物質 1 および 2 間の接着仕事 W_{a12} は以下式で求まる。

$$W_{a12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (15)$$

式(13)を用いる事で、以下の式が得られる。

$$W_{a12} = 2(\gamma_1^a \gamma_2^a)^{1/2} + 2(\gamma_1^b \gamma_2^b)^{1/2} + 2(\gamma_1^c \gamma_2^c)^{1/2} \quad (16)$$

ここで、1 および 2 はそれぞれ固体と液体とすると、接触角 θ からも接着仕事が求まるため、初めに(A)型の溶媒で接触角を測定することにより γ_{1a} が決定する。その後、(B)型の溶媒にて接触角を測定することで γ_{1b} が決定する。最後に(C)型の溶媒で接触角を求めることにより γ_{1c} が求まる。しかし、炭化水素類は固体表面上で自発的にぬれが進行し、一定の接触角を測定できない場合がある。このような場合では、上記の様に順を追って接触角を測定する手法は使用できないため、(B)型の溶媒 2 種類の接触角を測定し、連立方程式を解くことによって γ_{1a} および γ_{1b} を決定する方法が提案されている^[21]。

以上で説明している他に、固体表面のぬれ性を評価する指標に臨界張力という考えがある。

1.6 臨界張力の測定手法

臨界張力は 1950 年に Zisman らによって提案された指標である^[22,23]。臨界張力の求め方は同一固体表面上に表面張力が異なる液体数種の接触角を測定し、接触角($\cos \theta$)に対する液体の表面張力をプロットする。このプロットは Zisman プロットと呼ばれる。Zisman プロットの例を Fig. 4 に示す。プロットを結ぶ直線の $\cos \theta = 1$ への外挿値は測定固体の臨界張力(γ_c)となる^[23]。そして、この臨界張力は Antonow の規則により固体の表面張力とみなすことができ、臨界張力以下の表面張力を持つ液体は固体表面上でぬれ広がるとされる。

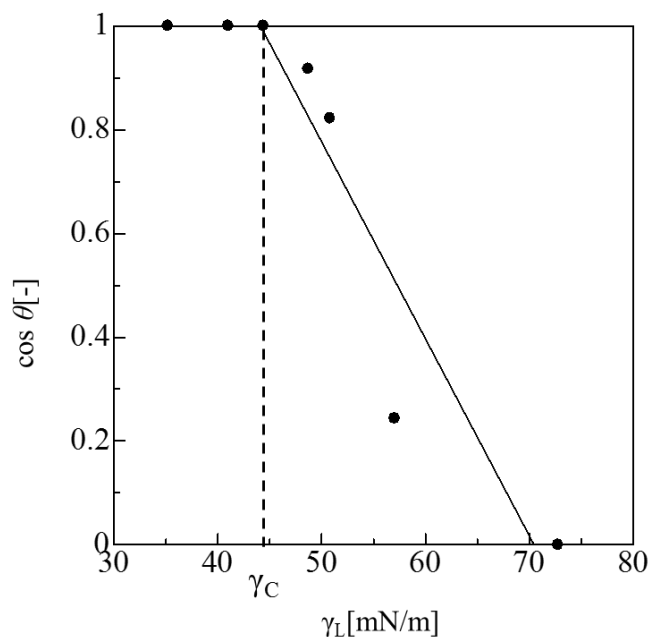


Fig. 4 Zisman plot diagram example

Antonow の規則は固液界面の界面張力は液体の表面張力から固体の表面自由エネルギーを引いた値で求まるという規則である。Zisman らの報告によれば、Antonow の規則と併せて $\cos \theta = 1$ つまり $\gamma_{SL} = 0$ の時、 $\gamma_C = \gamma_S$ となるとしている。しかし、臨界張力の考え方はいくつか問題点が含まれている。まず測定に使用する液体の種類によって求まる γ_C が異なることや、 $\gamma_{SL} = 0$ となる系はほとんど存在しないため $\gamma_C = \gamma_S$ とみなすことは実系では難しいという点がある^[22]。

1.7 吸着

1.7.1 吸着の概要

吸着とは、物質が界面に濃縮される現象を表す。Fig. 5 に吸着機構の概略図を示す。吸着している物質を吸着質(adsorbate)と呼び、これから吸着する物質を吸着物質(adsorptive)および吸着させる物質を吸着媒(adsorbent)と呼ぶ。吸着は微量汚染物質の除去のために確立された有効な手法であり、排水処理に広く使用されている。吸着媒として一般的に使用されている物質に活性炭が挙げられる。現在においても脱臭剤や水処理に利用されている^[24,25]。吸着の歴史は古く、活性炭を用いた吸着技術は 4000 年以上の歴史がある。

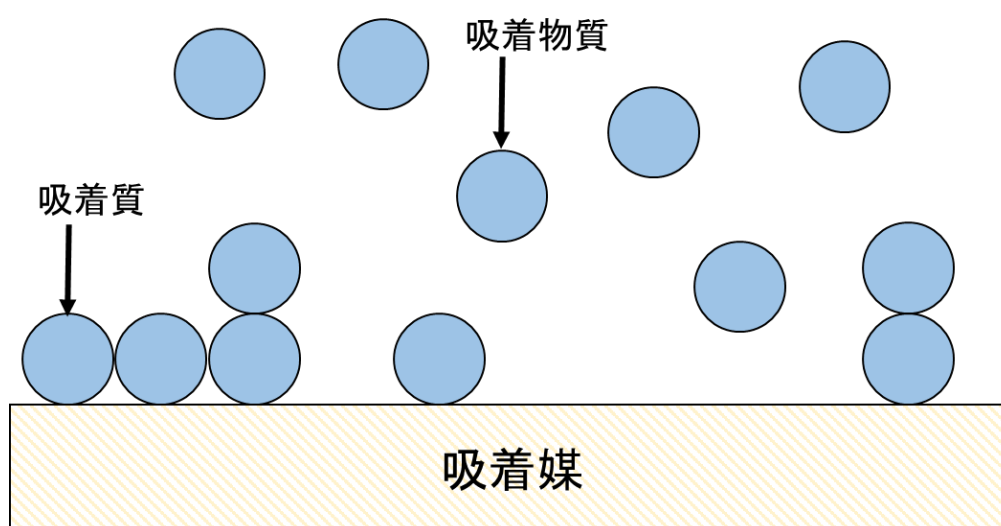


Fig.5 Adsorption mechanism model diagram

このように、吸着は我々の生活に根付いた技術として幅広く用いられている。一般的に、吸着現象に働く力は吸着媒と吸着質間の相互作用力である。吸着媒表面と吸着物質分子の

性質によって支配的な相互作用が決定される^[26]。主な相互作用としては London 分散力、双極子相互作用、静電引力および水素結合が挙げられる。吸着媒表面に存在する分子に吸着物質分子が接近すると、各分子の原子核と周囲の軌道電子の相対的振動の揺らぎにより瞬時的な分極が発生する。その分極は相対する原子にも分極を誘発させる。その分極同士の間には弱い電氣的相互作用引力が発生する。相互作用引力を London 分散力と呼び、あらゆる物質がこの力を有しており、原子核が大きく核外電子数が多い程 London 分散力は強くなる。吸着媒分子表面において電気陰性度が異なる原子が化学結合していると電気陰性度が大きい原子側に電子分布が片寄る。片寄った際に結合原子の間に電気モーメントが表れ、この力を双極子モーメントと呼ぶ。このような表面を持つ双極子モーメントは双極子モーメントを有する吸着物質を吸着する。これを双極子相互作用と呼ぶ。London 分散力および双極子相互作用等の相互作用力を van der Waals 引力と総称し、これらの相互作用により起こる吸着現象を物理吸着と呼ぶ。

吸着媒固体表面に酸または塩基サイトが存在するとき、吸着媒表面は正または負に帯電する。このような吸着媒表面はイオンの吸着および交換サイトとなる。電解質水溶液中では、電解質イオンがクーロン力により吸着媒に引かれ吸着する。水素原子より電気陰性度が大きい酸素、窒素、リンおよびハロゲン等の原子が水素原子を介して結びつく結合を水素結合と呼ぶ。吸着媒表面に酸性および塩基性のヒドロキシル基、チオール基、カルボキシル基、スルホン基およびアミノ基等の水素原子を持つ極性官能基が存在している場合、水分子や水素原子を有している物質との間に水素結合が生じる。水素結合の強さは van der Waals 引力のおよそ 5~10 倍であり、比較的強い結合となる。ベンゼン環を有している場合、このベンゼン環に π 電子雲がドーナツ状に形成されている為、負に帯電している。そのため、プロトン供与体との間に水素結合が発生する。シリカ表面にヒドロキシル基を導入した場合、ヒドロキシル基のプロトンはこの作用により、飽和有機化合物中の不飽和有機化合物成分を吸着分離できることが知られている。この様に、吸着現象においては多くの相互作用が働いている。

1.7.2 吸着量の推算法

吸着量は液相の濃度および温度に依存しており、吸着における基本的な性質である。ある温度における吸着平衡状態にある溶質濃度と吸着量の関係を表したものを吸着等温線と

呼ぶ^[27]。吸着等温線は吸着物質と吸着媒の組み合わせにより様々な形の曲線となり、吸着質 - 吸着媒間の物理化学的相互作用を表す。吸着等温線の求め方は密栓が可能な容器を数本用意し、各容器に吸着媒を充填する。この時の充填量(M_i)を変化させる。溶質濃度(C_0)の溶液を調製し各容器に一定体積(V)を加え密栓し、恒温槽中で平衡になるまで振盪攪拌させる。平衡に達した後に遠心分離やろ過により吸着媒を除去し溶液中に残存する溶質濃度を測定する。この時の測定濃度が平衡濃度(C_i)となる。吸着媒単位質量当たりの平衡吸着量(W_i)は次式で計算できる。

$$W_i = V(C_0 - C_i)/M_i \quad (17)$$

C_i を横軸とし W_i を縦軸にプロットすると Fig. 6 のような関係が得られる。この関係を吸着等温線と呼ぶ。吸着等温線を測定する際に上記の方法以外にも液量 V を変化させる方法、溶質初期濃度 C_0 を変化させる手法があるが、どの方法においても吸着過程が可逆的であるならば同じ結果となる^[26]。

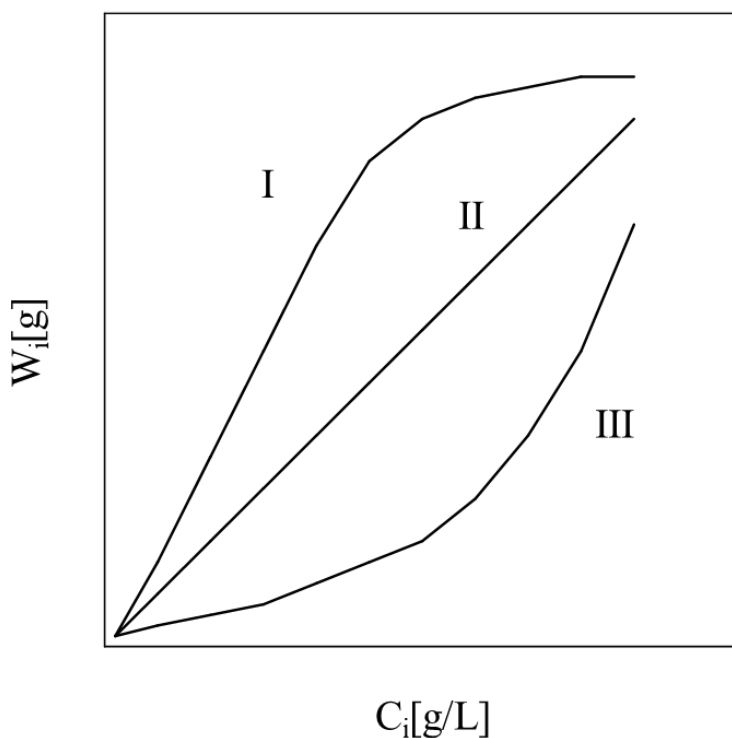


Fig. 6 Adsorption isotherm model type

図中の曲線Ⅰは一般的に確認される吸着等温線である。吸着媒表面と吸着質間に吸着を促す引力が働いていることを表す^[27]。直線Ⅱはごく希薄な溶液からの吸着、または吸着量が少なく吸着媒表面への吸着質の被覆率が少ない時に見られる。曲線Ⅲは吸着媒と吸着物質間の引力が非常に弱い場合に見られる。実験的に求めた吸着等温線を吸着機構におけるモデルとして、平衡濃度と吸着媒単位質量当たりの吸着量の量的関係を関数にて近似的に表現することが可能であり、実測を行っていない濃度における吸着量を推定することができる^[28]。この時、関数を構成する変数は濃度 C と吸着量 W である。変数に加えて吸着質や吸着媒の特性を考慮し、吸着系の特長を表す吸着パラメータを用いることで吸着式を表すことができる。吸着量が濃度に比例し直線的に増加する吸着特性を表す場合、Henry 式により評価が可能であり以下の式で表される。

$$W = K_p C \quad (18)$$

K_p は吸着定数であり、分配現象を表す時には分配係数となる。希薄溶液からの吸着現象において適応可能であるが、溶質の吸着エネルギーが高い場合、希薄溶液系においても被覆率が高くなるため、この関係から外れることがある。吸着媒表面の吸着サイトに吸着質分子が単分子吸着する際には Langmuir 式が成立する。

$$W = \alpha W_s C / (1 + \alpha C) \quad (19)$$

W_s は飽和吸着量であり、 α は吸着平衡定数を表す。希薄溶液系において Langmuir 式は $W = \alpha W_s C$ と近似でき、Henry 式と同型となる。測定データが Langmuir 式に適応可能かを判定するには以下に示す式に測定値を当てはめることで判定できる。

$$1/W = 1/W_s + (1/\alpha W_s)(1/C) \quad (20)$$

$$C/W = (1/\alpha W_s) + (1/W_s)C \quad (21)$$

$$W/C = \alpha W_s - \alpha W \quad (22)$$

各式において変数である C と W の値を当てはめた際に、直線関係が存在して入れれば適応可能であると判定できる^[29]。直線の傾きと切片から吸着定数が求まる。このプロットを行い直線関係が得られたとしても、必ずしも Langmuir の吸着モデルが成り立つわけではない。液相吸着においては、Langmuir の吸着理論に則る系は少ない。これは、実際の吸着媒表面においては吸着質分子と化学量論比で結合するような明確な吸着サイトが存在しない場合が多いためである。また実際の吸着媒表面においては、表面全体が吸着サイトとなる上に、吸着サイトのほとんどは等しい吸着エネルギーを持たない不均一系で有ることが挙げられる。Langmuir 式と共に用いられている吸着モデルとしては Freundlich 式がある。

$$W = K_F C^{1/n} \quad (23)$$

K_F および $1/n$ は吸着定数である。両辺の対数を取ることで次式が得られ、直線の傾きから $1/n$ を、 $C=1$ の吸着量より K_F が得られる。

$$\log W = \log K_F + (1/n) \log C \quad (24)$$

吸着等温線の形は n に依存し、 $n=1$ の時 $W=K_F C$ となり図中の II のような直線となる。 $n > 1$ の時は I のような曲線を描き、 $n < 1$ の時には III のような曲線となる。また $n \gg 1$ の時には、量対数プロットした吸着等温線は直線に近くなり、広い濃度範囲において同程度の吸着量となることを示す。Freundlich モデルでは無限希釈濃度における吸着等温線の傾きは無限大の値を取るため Henry 式に従わない。Freundlich 式は本来実験式であるため理論的に導出された式ではないが、吸着定数 K_F および n の物理的意味を明らかにしようとする試みが行われている^[29]。各吸着定数のおおよその意味としては $1/n$ は吸着媒と吸着質間の親和力を内包し、 K_F は親和力と吸着容量を含んでいる。Freundlich 式は低濃度から高濃度までの広範囲な吸着データを当てはめようとする外れる傾向にあるが、比較的狭い濃度域においては多くの吸着系において一致する。Radke と Prausnitz は 3 つの吸着定数 a 、 b および m を含む非線形の吸着式について報告している^[29]。

$$1/W = 1/aC + 1/b C^m \quad (25)$$

ここで、 m は 1 より小さい値をとる。この式において希薄溶液系では $W=aC$ となり Henry 式となる。高濃度溶液に対しては $W=bC^m$ となり、Freundlich 式に近似される。さらに、 m が 0 の時には $W=aC/[1+(a/b)C]$ となり、Langmuir 式になる。この式は 3 つの定数を含んでいるため、広い濃度範囲において適応可能である。

1.8 微粒子の分散

1.8.1 分散技術の概要

粒子の分散も工業における重要な固液界面現象の一つである。複合材料開発におけるポリマー中へのフィラーの添加、化粧品業界における有効成分の添加および食品業界等幅広い分野にて微粒子の分散は検討されている。微粒子をバルク中にて最適分散させることは主に 3 つの過程に分けることができる。1)微粒子を分散媒でぬらす「ぬれ」、2)剪断力などを加え目的の大きさまで細かくする「微細化」、3)分散状態を保つ「分散安定化」過程である^[30]。これらの過程は別々に起きるわけではなく、同時に進行し複雑な過程をとっていると考えられる。Fig. 7 に過程の概略図を示す。微粒子を分散媒中に添加し攪拌機等により分散させた場合、微粒子が分散媒にぬれると同時に微細化が始まる。微細化した粒子の比表面積は大きく、自由エネルギーも増大しており熱力学的に不安定であるため、時間経過とともに自由エネルギーが低い凝集状態へ向かう。しかし、凝集すると共に系全体に機械的なエネルギーが与えられると、さらに微細化するというような過程をとる。

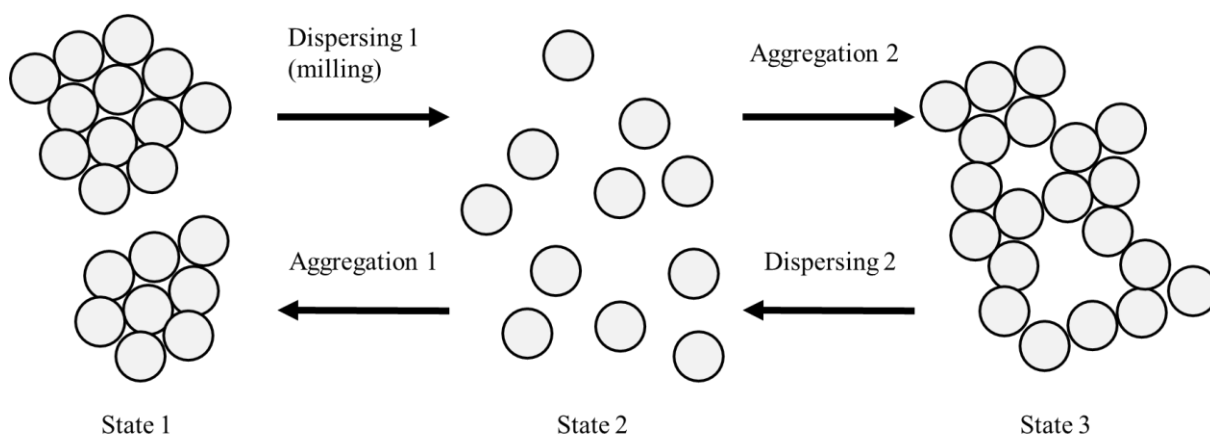


Fig. 7 Image of dispersion and aggregation of particles

分散媒がプラスチックのような常温で固体の場合、プラスチックを熔融状態にて微粒子を分散させ、冷却などにより固体状態へと変化させることにより、分散状態を保持させることができる。そのため分散媒が液体の時に比べ分散安定性は高い。しかし、微粒子を熔融状態のプラスチック中に分散させた際の微粒子の凝集による粗大化を防ぐためにも分散安定性について検討することは重要である。微粒子の分散・凝集の過程において重要となるのが粒子-分散媒間の相互作用である^[31]。この相互作用の解析手法については多くの研究がなされている^[31, 32, 33]。粒子に対する相互作用としては電気二重層による静電的反発力と van der Waals 引力が主に議論されている^[31]。

微粒子を分散させる際の相互作用によるアプローチとして大きく分けて 2 種類の方法がある。1 つ目が粒子の凝集を防ぐため粒子間に斥力を持たせる方法である^[32]。斥力を付与する代表的な方法として粒子表面を解離基またはイオン吸着により帯電させる方法がある。2 つ目が粒子間の引力を減少させる方法である^[33]。手法としては、微粒子表面へシランカップリング処理などによる表面改質を施すことで分散媒中でのエネルギーの安定性を高める方法である。

1.8.2 拡散電気二重層および van der Waals 引力

電解質溶液中に分散した微粒子表面は解離基や吸着イオンにより帯電している。粒子表面の電荷と反対符号の電解質イオンが粒子表面に引き寄せられる。集まった電解質イオンの熱運動により、粒子表面付近にイオン雲が形成される。このイオン雲を拡散電気二重層といい、微粒子表面の表面電位を大きく変化させる。固体表面の帯電の機構は固体の種類や溶液中に含まれるイオン組成などにより変化する^[31]。カーボンブラックは粒子表面に OH 基や COOH 基等の酸性基を持つため、溶液中では負に帯電する。タンパク質表面のように、NH₂ 基と COOH 基の 2 種類の解離基を有する物質は pH で電位の符号が変化する。つまり、低い pH では NH₃⁺ で正に、高い pH では COO⁻ で負に帯電し、ある pH の時等電位点が存在する。粒子同士が接近し、各粒子の拡散電気二重層が重なりあうと粒子間に反発力が発生する^[31]。この力はクーロン力ではなく粒子間の電解質イオン濃度が高くなる結果発生する浸透圧効果によるものである。1 個の粒子について考えた際、液体中の粒子には静水圧と電解質イオンの浸透圧が働く。さらに、粒子が帯電している場合、粒子表面の拡散電気二重層から 2 種類の力を受ける。一つ目がイオン雲内部ではバルク相と比較すると

電解質イオン濃度が高いため過剰の浸透圧が生じる。この過剰浸透圧は粒子に対して圧力として働く。二つ目に電解質イオンと粒子の表面電荷の間にクーロン引力が働く。つまり、電解質イオンが表面電荷を外向きに引くため、粒子表面を外向きに引っ張る力となる。この張力を Maxwell の張力という^[32]。このような状態の 2 個粒子が互いに近づき、それぞれの拡散電気二重層が重なり合うと、過剰浸透圧と Maxwell の張力の両方が変化する。粒子間の領域に注目すると電解質イオン濃度が上昇する。したがって、粒子間に斥力が働く。この時、Maxwell の張力は相手粒子の表面電荷からの強い静電斥力により減少する。したがって、本質的に過剰浸透圧効果による斥力ととらえることができ、イオンの熱運動が粒子間力に影響を及ぼしていると考えられる。

粒子を凝集させる原動力は van der Waals 引力である^[31]。原子や分子間に作用する van der Waals エネルギーは原子間距離の 6 乗に反比例する力である。van der Waals 引力は量子力学的な揺らぎによる力である。分子は中性であっても内部にプラスとマイナスの電荷(陽子および電子)を有している。プラス電荷の重心とマイナス電荷の重心が一致しなければ電気双極子を持つため分子間に引力が働く。また、プラスとマイナスの電荷の重心が一致したとしても絶えず量子的な揺らぎが起こっているため、瞬間的にはどんな分子も双極子を持つ。そのためあらゆる物質はこの引力を有している。

1.8.3 DLVO 理論

粒子の分散および凝集は粒子間相互作用の全ポテンシャルエネルギー(V_t)により議論される^[33, 34]。等価な二つの球状粒子(半径 α 、表面間距離 H)間の全相互作用エネルギーは以下の式で与えられる。

$$V_t(H) = \frac{64 \pi \alpha n k T \gamma^2}{\chi^2} \exp(-\chi H) - \frac{A \alpha}{12H} \quad (26)$$

ここで、右辺第 1 項は拡散電気二重層による静電相互作用エネルギーを表し、右辺第 2 項は van der Waals 引力による相互作用エネルギーを表す。ここで、 A は Hamaker 定数を表し、 χ は Debye-Huckel パラメータを表し、 k は Boltzman 定数である。分散系の安定性はこの式で求まる $V_t(H)$ を用いて定量的に議論できる。この理論が DLVO 理論であり、ロシア

の Derjaguin と Landau およびオランダの Verwey と Overbeek の 4 名より提案された^[33, 34]。 $V_t(H)$ と表面距離 H の関係を描いたものをポテンシャル曲線という。これは 1 つの粒子の表面を原点にとり、相手の粒子を無限遠から近づける際に必要なエネルギー V_t と粒子間距離の関係を示す曲線であり、曲線の勾配はその位置で働く粒子間の相互作用力を表す^[33, 34]。ポテンシャル曲線を描いた際に極大値 $V_{\max} \leq 0$ ならばブラウン運動によって衝突した分子は常に凝集する。この現象を急速凝集と呼ぶ。反対に $V_{\max} > 0$ の場合凝集形態は安定的であり、この凝集を緩慢凝集と呼び、凝集速度は V_{\max} の大きさに支配される。また、 V_{\max} の値が kT の 10~15 倍以上あれば分散し、それ以下であれば凝集するとされている^[33, 34]。

1.8.4 粒子分散におけるぬれ性および分子間相互作用

粒子の分散を検討する際に粒子間の相互作用だけではなく、粒子-分散媒間の相互作用つまりぬれ性についても検討する必要がある。粒子-分散媒間の凝集エネルギーと粒子-粒子間の凝集エネルギーを考えた際、粒子-粒子間の凝集エネルギーと粒子-分散媒間の凝集エネルギーの差が大きい場合、分散状態はエネルギー的に不利になるため、粒子はエネルギー的に安定な凝集の方向へ進む。一方で、粒子-分散媒間の凝集エネルギーと粒子-粒子間の凝集エネルギーが似ている場合、分散状態でも安定となるため粒子の凝集を緩和させることができる^[35]。粒子-分散媒間の凝集エネルギーを変化させる手法としては粒子表面への表面処理である^[36]。表面処理として 2 種類あり、一つ目は表面処理剤による表面改質である。例としては、**Toluene** 等の極性の低い液体中で微粒子を分散させたい場合、未処理の金属微粒子ではぬれ性が悪いため分散せずに沈殿してしまう。そのため、微粒子表面へシランカップリング剤または脂肪酸を用いて表面処理を行い、粒子表面を疎水性に近づけさせることにより、分散安定性を向上させることができる^[36]。また、反対に炭素系材料等の疎水性物質を水や極性溶媒中へ分散させる際には表面処理による親水化が行われる^[37]。親水化の手法としては強酸処理による COOH 基や SO_3H 基の導入などがある。二つ目が微粒子表面への高分子の吸着である^[38]。微粒子表面に高分子を吸着させると、厚い吸着層を形成し、系の安定化に大きな影響を与える。しかし、微粒子表面にただ高分子が吸着すればよいのではなく、高分子による立体障害作用を考慮する必要があるとされている^[38]。高分子を導入した場合、高分子内に粒子と吸着する部分(トレイン部)と分散媒に親和性があり自由に交じり合い広がって立体障害を形成する部分(可溶連鎖部)が生じる。この

高分子が形成する構造をループ・トレイン構造と呼び、微粒子の分散に影響を与える。立体障害作用とは吸着した高分子が粒子表面の直接的な接触を阻害することにより分散性を向上させる。高分子分散剤を添加する際の分散効果は、高分子の分子量、粒子径および粒子濃度に依存する。また高分子が形成する分子構造にも強く影響を受けるため、使用する系によって適した分散剤を選択する必要がある。また、吸着層の厚さは可溶連鎖部と分散媒の親和性によって変化する。樹脂に対して貧溶媒であれば分子鎖は縮まるが、良溶媒中では分子鎖をいっぱいに広げることができ、立体障害作用を十二分に発揮することができる。しかし親和性が大きすぎる場合、粒子表面から高分子分散剤の脱着が起こるため、逆に不安定化をもたらす。このように、微粒子-分散媒間のエネルギーを安定化させることで分散性を向上させることができる。しかし微粒子-分散媒間のエネルギーバランスを求めることはまだ確立されておらず、現在 Hansen 溶解度パラメータ、HLB および Lewis の酸塩基理論等様々な観点から評価が行われている^[39, 40, 41]。

1.9 まとめ

本章では固液界面を中心に界面間の相互作用が重要となる現象について述べた。本論文で取り扱う固体のぬれ性、吸着および微粒子分散技術についてまとめた。ぬれ性評価に関しては表面および界面張力の測定手法、表面自由エネルギー解析理論について述べた。吸着については吸着に影響を与える相互作用力および吸着等温線について紹介した。最後に、微粒子分散技術について微粒子表面に働く相互作用を中心にその解析手法について紹介した。また微粒子の分散性向上についても述べた。いずれの現象においても重要となるのは固液間の相互作用である。この相互作用を正しく理解し、制御することにより界面現象を制御することができる。

参考文献

- [1] Affandi, M., Tripathy, M., Majeed, A. B. A., *Journal of Molecular Liquids* **2017**, 240, 340-344.
- [2] Okamatsu, T., Yasuda, Y., Ochi, M., *Journal of Applied Polymer Science*, **2001**, 80 (11), 1920-1930.
- [3] Dabrowski, A., *Advances in Colloid and Interface Science*, **2001**, 93 (1-3), 135-224.
- [4] Sun, S. H., Zeng, H., Robinson, D. B., Raoux, S., Rice, P. M., Wang, S. X., Li, G. X., *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, 126 (1), 273-279.
- [5] Neinhuis, C., Barthlott, W., *Annals of Botany*, **1997**, 79 (6), 667-677.
- [6] Kim, N. J., Hirai, M., Shoda, M., *Journal of Hazardous Materials*, **2000**, 72 (1), 77-90.
- [7] Fu, F. L., Wang, Q., *Journal of Environmental Management*, **2011**, 92 (3), 407-418.
- [8] Fowkes, F.M., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1964**, 56(12), 40-52.
- [9] Grifalco, L.A., *Journal of Physical Chemistry*, **1957**, 61(7), 904-909.
- [10] Rolo, L. I., Caco, A. I., Queimada, A. J., Marrucho, I. M., Coutinho, J. A. P., *Journal of Chemical and Engineering Data*, **2002**, 47 (6), 1442-1445.
- [11] del Rio, O. I., Neumann, A. W., *Journal of Colloid and Interface Science*, **1997**, 196 (2), 136-147.
- [12] Eggers, J., Villermaux, E., *Reports on Progress in Physics*, **2008**, 71 (3), 79.
- [13] Ham, H. T., Choi, Y. S., Chung, I. J., *Journal of Colloid and Interface Science*, **2005**, 286 (1), 216-223.
- [14] Abe, M., *Measurement Techniques and Practices of Colloid and Interface Phenomena*, Springer, **2019**.
- [15] Stalder, A. F., Melchior, T., Muller, M., Sage, D.; Blu, T., Unser, M., *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, **2010**, 364 (1-3), 72-81.
- [16] Schrader, M. E., *Langmuir*, **1995**, 11 (9), 3585-3589.
- [17] Rusanov, A. I., *Surface Science Reports*, **1996**, 23 (6-8), 173-247.
- [18] van Oss, C.J., Good, R.J., Chaudhury, M.K., *Journal of Protein Chemistry*, **1986**, 5(6), 385-405.

- [19] Mulliken, R.S., *Journal of American Chemical Society*, **1952**, 74 (3), 811-824.
- [20] Lewis, G.N., Seaborg, G.T., *Journal of American Chemical Society*, **1939**, 61(7), 1886-1894.
- [21] Kitazaki, M., Hata, T., *Journal of the Adhesion Society of Japan* **1972**, 8 (3), 131-141.
- [22] Tsunoda, T., *Shikizai*, **1972**, 45, 32-38
- [23] Zisman, W.A., *Advances in Chemistry*, **1964**, 1-51.
- [24] Bandosz, T. J., Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation PREFACE. In Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, Bandosz, T. J., Ed. Elsevier Academic Press Inc: San Diego, **2006**; Vol. 7, 5-7
- [25] Schoenecker, P. M., Carson, C. G., Jasuja, H., Flemming, C. J. J., Walton, K. S., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2012**, 51 (18), 6513-6519.
- [26] Abe, I., *Ore Science*, **2002**, 2(5), 275-281.
- [27] Foo, K. Y., Hameed, B. H., *Chemical Engineering Journal*, **2010**, 156 (1), 2-10.
- [28] Kano, F., Abe, I., Kamaya, H., Ueda, I., *Surface Science*, **2000**, 467(1-3), 131-138.
- [29] Radke, A. J., Prausnitz, J. M., *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, **1974**, 11(4), 445-451.
- [30] Ishimori, M., *VDIC Technical Review*, **1999**, 5, 1-8.
- [31] Usui, S., Sasaki, H., *Shigentosozai*, **1991**, 107(9), 585-591.
- [32] Oshima, H., *Japan Society of Colour Material*, **2004**, 77 (7), 328-332.
- [33] Derjaguin, B.V., Landau, E.M., *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, **1941**, 14.
- [34] Verwey, E.J.W., Overbeek, J.Th. G., Theory of the Stability of Lyophobic Colloids: The Interaction of Sol Particles Having an Electric Double Layer, *Elsevier*, **1948**..
- [35] Wieneke, J.U., Kommos, B., Gaer, O., Prykhodko, I., Ulbricht, M., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2012**, 51, 327-334.
- [36] Suss, S., Sobisch, T., Peukert, W., Lerche, D., Segets, D., *Advanced Powder Technology*, **2018**, 29, 1550-1561.
- [37] Neira-Velazquez, M. G., Hernandez-Hernandez, E., Ramos-deValle, L. F., Avila-Orta, C. A., Perera-Mercado, Y. A., Solis-Rosales, S. G., Gonzalez-Morones, P., Ponce-Pedraza, A., Avalos-Borja, M., Narro-Cespedes, R. I., Bartolo-Perez, P., *Plasma Processes and Polymers*, **2013**, 10 (7), 627-633.
- [38] Kushi, Y., *Japan Society of Colour Material*, **2004**, 78 (3), 141-148..

[39] Hansen, C. M.; *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*; CRC Press: Boca Raton, FL, **1999**.

[40] Bouchemal, K., Briancon, S., Perrier, E., Fessi, H., *International Journal of Pharmaceutics*, **2004**, 280(1-2), 241-251.

[41] Sun, Y. P., Fu, K. F.; Lin, Y., Huang, W. J., *Accounts of Chemical Research*, **2002**, 35 (12), 1096-1104.

第二章

Hansen 溶解度パラメータ (Hansen Solubility Parameter, HSP)の概要

2.1 Hansen 溶解度パラメータ

実在溶液のモデルの一つとして Hildebrand が導いた正則溶液理論は、混合のエントロピーは理想混合の法則に従うが、混合のエントルピーは理想的ではないとして混合を熱力学的に扱う理論である^[1]。正則溶液論では、混合した際の静電相互作用（イオン結合）、会合（水素結合）、双極子相互作用（分極）等が作用していないとしている。溶質と溶媒の間の相互作用力がロンドン分散力のみの場合は正則溶液と呼ばれる。したがって、正則溶液論では成分 1 と成分 2 が溶液となる場合の混合熱は以下の式で表すことができる。

$$\Delta E_M = \frac{n_1 V_1 \cdot n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \left\{ \left(\frac{\Delta E_1^V}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2^V}{V_2} \right)^{1/2} \right\}^2 \quad (1)$$

ここで、 ΔE_M [J•mol]は混合熱、 n [-]はモル数、 V [cm³/mol]はモル体積、 ΔE^V [J/mol]は蒸発エネルギーである。下付き添え字 1 および 2 はそれぞれ成分 1 および成分 2 を示している。蒸発エネルギーは凝集エネルギーとも呼ばれ、液体中で働く分子間力を振り切って液体から気体に相変化するためのエネルギーである。Hildebrand は正則溶液論における混合熱の計算式に含まれる $\Delta E^V/V$ の項を溶解度パラメータ δ [(MPa)^{1/2}]として定義した^[2]。

$$\delta = \left(\frac{\Delta E}{V} \right)^{1/2} \quad (2)$$

ここで、 ΔE [J/mol]は凝集エネルギー、 V [cm³/mol]はモル体積である。溶解度パラメータの単位は(cal/cm³)^{1/2}、(J/cm³)^{1/2}、(MPa)^{1/2}で表されるが、現在では SI 組立単位である(MPa)^{1/2}

で表されることが多い。溶解度パラメータは凝集エネルギー密度であり、単位体積当たりの蒸発エネルギーを表しているため、物質の分子間力を表す尺度として用いられる。溶解度パラメータを式(1)に代入すると溶解熱は溶解度パラメータを用いて次の式のように表すことができる。

$$\Delta E_M = \frac{n_1 V_1 \cdot n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3)$$

したがって、成分1と成分2の溶解度パラメータの差が小さい場合、溶解熱が小さくなるため溶解しやすいと判断することができる。

Hildebrand は溶解度パラメータをポリマーの溶解性と相関させるため、溶解度パラメータだけではなく、水素結合を説明するための他のパラメータを使用するなどの検討を行った^[1,2]。また、Crowley らは溶解度パラメータに水素結合パラメータと双極子モーメントに与えられたパラメータを用いることによりポリマーの溶解性と相関させた^[3]。しかし、溶解度パラメータ自体が物質間に働く相互作用力を表しているため、溶解度パラメータに加えて、相互作用力である水素結合力や双極子間力を考慮したパラメータを用いることは、溶解度パラメータの定義から欠点を抱えていると考えられる^[4]。そこで、Blanks らは Hildebrand の溶解度パラメータを分散と極性に寄与する項に分割した^[5]。Blanks らのように、Hildebrand の溶解度パラメータを分割する試みはいくらかの研究者によって行われており、現在最も用いられている溶解度パラメータは Hildebrand の溶解度パラメータを3つに分解した Hansen 溶解度パラメータである^[4]。Hansen 溶解度パラメータ δ_d 、 δ_p 、 δ_h は Hildebrand の溶解度パラメータの凝集エネルギーの項をロンドン分散力、双極子間力、水素結合力に関するエネルギーの和で与えられると仮定し、3成分に分割した溶解度パラメータである^[4]。

$$\Delta E = \Delta E_d + \Delta E_p + \Delta E_h \quad (4)$$

$$\delta_d = \frac{\Delta E_d}{V}, \quad \delta_p = \frac{\Delta E_p}{V}, \quad \delta_h = \frac{\Delta E_h}{V} \quad (5)$$

ここで、下付き添え字 d 、 p 、 h はそれぞれ分散力項、双極子間力項、水素結合力項を表している。Hansen 溶解度パラメータと Hildebrand の溶解度パラメータの関係は次のような式で表される。

$$\delta_i^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (6)$$

Hansen 溶解度パラメータのそれぞれの項は、Blanks と Prausnitz によって提案された方法^[1-5]に従って非極性項である δ_d を分割し、Böttcher 方程式^[6]に従って δ_p を分割している。現在、Hansen 溶解度パラメータは液体、気体、固体を含む 1200 種以上の有機化合物や 500 種以上のポリマーについて報告されている^[7]。Hansen 溶解度パラメータのデータベースは Hansen、Abott および Yamamoto の 3 名によって現在も編集が続けられており、Hansen 溶解度パラメータの計算用ソフトウェア Hansen solubility parameter in practice (HSPiP) のバージョン更新などを通して公開されている。このデータベースの値は蒸発潜熱などの物性値から求めた値、双極子間力、分子構造から決定されており、基準物質が存在するわけではなく、数千種類の溶媒に対して実際の現象と矛盾がないように調整されている^[7]。

Hansen 溶解度パラメータは、式(7)で示される R_a [(MPa)^{1/2}]を用いることにより定量的に溶解性を評価することができる。

$$R_a = \left\{ 4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2 \right\}^{1/2} \quad (7)$$

ここで、下付き添え字 1 および 2 はそれぞれ成分 1 および成分 2 を示している。ここで、 δ_d の項にかかっている係数 4 は Hansen が双極子間力と水素結合力に対する分散力の影響を補正するために決定した係数である。この係数は 32 種類のポリマーに対する溶媒の溶解性評価のデータを用いて決定された^[4]。この係数に対して、Hansen は Prigogine の対応状態原理による興味深い可能性を示している^[4]。また、Prausnitz、Good、Beerbower、Gardon らによる報告では、混合熱に及ぼす影響は分散力に比べて双極子間力や水素結合力は小さく^[4]、双極子間力や水素結合力が分散力よりも 1/8 から 1/2 程度であるというのが一般的である^[4]。

Hansen によって報告されている Hansen 溶解度パラメータは純溶媒の値が多く、混合溶媒の Hansen 溶解度パラメータを必要とする場合、純溶媒の Hansen 溶解度パラメータと体

積分率を用いて式(8)により計算される。

$$\delta_{mix} = \phi_1 \cdot \delta_{i1} + \phi_2 \cdot \delta_{i2} \quad (8)$$

ここで、 ϕ は混合溶媒中の体積分率であり、下付き添え字 mix 、1 および 2 は混合溶媒、成分 1 および成分 2 を表している。また、下付き添え字 i は d, p または h が入る。

2.2 溶解度パラメータの計算方法

2.2.1 物性値を用いた溶解度パラメータの計算方法

2.2.1.1 Hildebrand 溶解度パラメータの計算方法

溶解度パラメータは分子間力を表す尺度として用いられており、様々な物性と相関がある。Hildebrand の溶解度パラメータは正則溶液論から導き出されており、正則溶液論では溶媒-溶質間に作用する力は分子間力のみとして扱っている^[1]。したがって、液体の凝集エネルギーと蒸発エンタルピーの関係から、溶解度パラメータは以下の式によって表される。

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H - RT}{V}} \quad (9)$$

ここで、 ΔH [J] は蒸発エンタルピー、 R [J/K·mol] は気体定数、 T [K] は温度、 V [cm³/mol] はモル体積である。物質の蒸発エンタルピーおよびモル体積のデータがあれば、その物質の Hildebrand 溶解度パラメータは式(9)を用いて算出することができる。一般的に溶解度パラメータは 25 °C の値を用いるため、必要となる蒸発エンタルピーも 25 °C のデータである。

また、表面張力と蒸発エンタルピー変化には次の式で表されるような関係がある。

$$\gamma = \frac{K(\Delta H^V - RT)}{V^{2/3}} \quad (10)$$

ここで、 γ [mN/m] は表面張力、 K は定数、 ΔH^V [J] は蒸発エンタルピー、 R [J/K·mol] は気体定数、 T [K] は温度、 V [cm³/mol] はモル体積である。式(9)および式(10)から以下の式が導かれ

る。

$$\delta = K' \left(\frac{\gamma}{V^{1/3}} \right)^{1/2} \quad (11)$$

ここで、 K' [-]は定数である。Becher は OH 基や COOH 基を持つ物質以外の液体について定数を決定し、以下の式を提案している^[8]。

$$\delta = 7.653 \left(\frac{\gamma}{V^{1/3}} \right)^{1/2} \quad (12)$$

物質の表面張力およびモル体積のデータがあれば、その物質の Hildebrand 溶解度パラメータは式(12)を用いて算出することができる。また、OH 基や COOH 基を持つ物質については以下の式が提案されている^[9]。

$$\delta = 12.13 \left(\frac{\gamma}{V^{0.45}} \right)^{1/2} \quad (13)$$

この式の定数とモル体積の乗数は OH 基や COOH 基を持つ 50 種の化合物を持用いて決定されている。

Little らは界面活性剤の Hildebrand 溶解度パラメータと HLB 値の関係を次の式によって表している^[10]。

$$\delta = \frac{118.8}{54 - HLB} + 6.0 \quad (14)$$

ここで、HLB 値 (Hydrophile-Lipophile Balance) とは界面活性剤の親水基と疎水基のバランスを表した数値である。また、 δ [(cal/cm³)^{1/2}]は Hildebrand 溶解度パラメータである。式(14)の定数を導出する際に、Hildebrand の法則より化合物の沸点を用いて蒸発モルエネルギーを算出した非イオン界面活性剤の Hildebrand 溶解度パラメータとイオン性界面活性剤の溶媒との親和性を評価して算出した Hildebrand 溶解度パラメータを用いている。

2.2.1.2 Hansen 溶解度パラメータの計算方法

Hansen 溶解度パラメータの分散力項である δ_d の物性値を用いた算出は Blank と Prausnitz によって提案されている^[5]。Blank らは Hydrocarbons、Cycloalkanes、Aromatic hydrocarbons についてモル体積と蒸発エネルギーおよび凝集エネルギー密度に関係性があることを見出し、対臨界温度 T_r を用いてモル体積から蒸発エネルギーおよび凝集エネルギー密度を算出することにより δ_d を算出している。

Hansen は屈折率と δ_d の関係について式(15)のように表している^[4]。

$$\delta_d = \frac{n_D - 0.784}{0.0395} \quad (15)$$

ここで、 n_D [-] は屈折率である。式(1-15)の係数は 540 個のデータを用いて決定されている^[4]。

分極に関する溶解度パラメータについて、Blanks と Prausnitz によって報告されたが^[5]、Blanks らによって報告されたのは Hansen 溶解度パラメータの双極子間力項である δ_p と水素結合力である δ_h を組み合わせた値であった。Hansen と Skaarup によって Böttcher の方程式を用いた溶媒の誘電率から δ_p の値を求める式が報告された^[11]。

$$\delta_p^2 = \frac{12108}{V^2} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + n_D^2} (n_D^2 + 2) \mu^2 \quad (16)$$

ここで、 δ_p [cal/cm³] は Hansen 溶解度パラメータの双極子間力項、 V [cm³/mol] はモル体積、 ϵ [F/m] は誘電率、 n_D [-] は屈折率、 μ [D] は双極子モーメントである。式(16)は多くの物性値を必要とするため、一般的には Hansen と Beerbower によって簡素化された式(17)が用いられている^[12]。

$$\delta_p = \frac{37.4\mu}{V^{1/2}} \quad (17)$$

Hansen 溶解度パラメータの水素結合力項である δ_h の算出方法に関して、Novaki らがソルバトクロミズム現象を応用した手法を 2016 年に報告した^[13]。ソルバトクロミズムとは溶媒分子の極性に依存して色素分子の色調が変化する現象である。Novaki らは Hansen 溶解度パラメータの δ_h 項は溶媒のルイス酸/塩基性に関係していることから^[13]、ソルバトクロミック色素である E-2,6-di-tert-butyl-4-(2-(1-hexylquinolin-1-ium-4-yl)vinyl)phenolate)を用いて溶媒のルイス酸/塩基性を測定し、これらの間には相関関係が存在しており、各溶媒における吸収波長を測定することで δ_h が算出できることを報告している。

2.2.2 グループ寄与法

2.2.2.1 グループ寄与法概要

物性値が必要な場合、必ずしもデータが存在するとは限らない。実験によって値を得るには時間とコストがかかるため、理論的な計算によって物性値を算出することが重要となる。一般的に、物性値を計算によって推算する方法としてグループ寄与法が用いられている。グループ寄与法は、Wilson と Deal によって提案された熱力学的手法によって溶液を構成している成分の化学構造に基づいて物性値を推算するグループ溶液モデルが基礎となっている^[14]。グループ寄与法とは、グループ（メチル基、ヒドロキシル基、アミノ基など）の数と種類によって物性値が依存するとして、物質の構造をグループに分割し、そのグループに割り当てられたパラメータを用いて物性値を算出する方法である。グループ寄与法によって物性値を推算する場合、必要となる情報は物質の構造のみであるため非常に簡便である。有機化合物の密度、粘度、表面張力、臨界定数、気液平衡など様々な物性値に対するグループ寄与法が提案されている^[15-19]。Hildebrand 溶解度パラメータと Hansen 溶解度パラメータについても様々なグループ寄与法が提案されている^[20-22]。

2.2.2.2 van Krevelen & Hoftyzer 法

van Krevelen と Hoftyzer は凝集エネルギーである ΔE_d^v 、 ΔE_p^v および ΔE_h^v が置換基の種類および数に依存していると考え、Hansen 溶解度パラメータを推算するグループ寄与法を提案した^[21]。Krevelen & Hoftyzer 法はポリマーを含む有機化合物の Hansen 溶解度パラメータを算出するために提案された。 δ_d を推算する式は式(18)で表される。

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \quad (18)$$

ここで、 F_{di} [(MJ/m³)^{1/2}/mol]は分散力に起因するモル引力定数である。分散成分のエネルギーはグループパラメータの単純な加算によって計算される。また、 δ_p を推算する式は式(19)で表される。




$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} \quad (19)$$

ここで、 F_{pi} [(MJ/m³)^{1/2}/mol]は双極子間力に起因するモル引力定数である。極性基同士の相互作用のため、双極子間力の加算は単純加算になっていない。また、同一の極性基が対称の位置に存在する場合 (ex. ヒドロキノン)、 δ_p は Table 1 で示される補正が加えられる。 δ_h を推算する式は式(20)で表される。

$$\delta_h = \sqrt{\frac{\sum E_{hi}}{V}} \quad (20)$$

ここで、 E_{hi} [J/mol]は水素結合エネルギーである。Hansen によって構造グループあたりの水素結合エネルギーがほぼ一定であることが報告されているため^[21]、水素結合エネルギーの加算は式(20)の形で表現している。

Table 1 Group parameters of van Krevelen and Hoftyzer for estimation of Hansen solubility parameter

Structural group	F_{di} [(MJ/m ³) ^{1/2} /mol]	F_{pi} [(MJ/m ³) ^{1/2} /mol]	E_{hi} [J/mol]
-CH ₃	420	0	0
-CH ₂ -	270	0	0
>CH-	80	0	0
>C<	-70	0	0
=CH ₂	400	0	0
=CH-	200	0	0
=C<	70	0	0
	1620	0	0
	1430	110	0
 (o, m, p)	1270	110	0
-F	(220)	-	-
-Cl	450	550	400
-Br	(550)	-	-
-CN	430	1100	2500
-OH	210	500	20,000
-O-	100	400	3000
-COH-	470	800	4500
-CO-	290	770	2000
-COOH	530	420	10,000
-COO-	390	490	7000
HCOO-	530	-	-
-NH ₂	280	-	8400
-NH-	160	210	3100
>N-	20	800	5000
-NO ₂	500	1070	1500
-S-	440	-	-
=PO ₄	740	1890	13,000
Ring	190	-	-
One plane of symmetry	-	0.50 ×	-
Two planes of symmetry	-	0.25 ×	-
More planes of symmetry	-	0 ×	0 ×

2.2.2.3 Stefanis & Panayiotou 法

Stefanis と Panayiotou による Hansen 溶解度パラメータを推算するグループ寄与法は、基礎分子構造成分を描く UNIFAC と結合理論に基づくグループの二つの関数グループを用いている^[1-22]。結合理論に基づくグループは ABC 構成に基づいている^[22]。Hansen 溶解度パラメータの推算に用いる式は式(21), (22), (23)で表される。

$$\delta_d = \sum_i N_i C_i + W \sum_j M_j D_j + 17.3231 \quad (21)$$

$$\delta_p = \sum_i N_i C_i + W \sum_j M_j D_j + 7.3548 \quad (22)$$

$$\delta_h = \sum_i N_i C_i + W \sum_j M_j D_j + 7.9793 \quad (23)$$

ここで、 C_i [-]は各溶解度パラメータにおける一次グループの定数であり、 N_i [-]はその一次グループが化合物中に何個含まれているかを示している。 D_j [-]も同様に二次グループの定数であり、 M_j [-]が化合物中の個数である。一次グループと二次グループのパラメータを Table 2 および Table 3 に示す。パラメータは Levenberg-Marquardt 法を用いて最小二乗法によりデータに最も適した値となるように決定した。式(22)および(23)は算出された δ_p と δ_h が $3(\text{MPa})^{1/2}$ よりも高い場合のみ適応可能である。式(22)および(23)で算出された δ_p と δ_h が $3(\text{MPa})^{1/2}$ よりも低い場合、以下の式を用いて算出する。

$$\delta_p = \sum_i N_i C_i + W \sum_j M_j D_j + 2.7467 \quad (24)$$

$$\delta_{hb} = \sum_i N_i C_i + W \sum_j M_j D_j + 1.3720 \quad (25)$$

δ_p と δ_h が $3(\text{MPa})^{1/2}$ よりも低い場合のグループパラメータは Table 4 に示す。

Table 2 First-order group parameters of Stefanis and Panayiotou for estimation of Hansen solubility parameter

First-order groups	δ_d [(J/cm ³) ^{1/2}]	δ_p [(J/cm ³) ^{1/2}]	δ_{hb} [(J/cm ³) ^{1/2}]
-CH ₃	-0.9714	-1.6448	-0.7813
-CH ₂ -	-0.0269	-0.3045	-0.4119
-CH<	0.6450	0.6491	-0.2018
>C<	1.2686	2.0838	0.0866
CH ₂ =CH-	-1.0585	-2.0035	-1.2985
-CH=CH-	0.0048	-0.1984	-0.0400
CH ₂ =C<	-0.4809	-0.7794	-0.8260
-CH=C<	0.5372	-0.9024	-1.8872
>C=C<	0.3592	1.0526	-15.4659
CH ₂ =C=CH-	-1.6518	***	-0.9980
CH≡C-	0.2320	-1.3294	1.0736
C≡C	-0.2028	-0.7598	-1.1083
ACH	0.1105	-0.5303	-0.4305
AC	0.8446	0.6187	0.0084
ACCH ₃	0.2174	-0.5705	-1.1473
ACCH ₂ -	0.6933	0.6517	-0.1375
CH ₃ CO	-0.3551	2.3192	-1.3078
CH ₂ CO	0.6527	3.7328	-0.5344
CHO (aldehydes)	-0.4030	3.4734	0.1687
COOH	-0.2910	0.9042	3.7391
CH ₃ COO	-0.5401	-0.3970	1.5826
CH ₂ COO	0.2913	3.6462	1.2523
HCOO	***	1.9308	2.1202
COO	0.2039	3.4637	1.1389
OH	-0.3462	1.1404	7.1908
ACOH	0.5288	1.1010	6.9580

Table 2 (Continued)

First-order groups	δ_d [(J/cm ³) ^{1/2}]	δ_p [(J/cm ³) ^{1/2}]	δ_{hb} [(J/cm ³) ^{1/2}]
CH ₃ O	-0.5828	0.1764	0.1460
CH ₂ O	0.0310	0.8826	-0.1528
CHO (ethers)	0.8833	1.6853	0.4470
C ₂ H ₅ O ₂	-0.1249	3.6422	8.3579
CH ₂ O (cyclic)	0.2953	0.1994	-0.1610
CH ₂ NH ₂	-0.5828	1.4084	2.5920
CHNH ₂	0.0112	-1.1989	0.3818
CH ₃ NH	***	0.6777	5.6646
CH ₂ NH	0.8116	0.9412	1.3400
CH ₃ N	0.8769	1.2046	1.6062
CH ₂ N	1.4681	2.8345	1.2505
ACNH ₂	1.6987	1.6761	4.5274
CONH ₂	-0.0689	6.0694	5.2280
CON(CH ₃) ₂	0.4482	5.7899	3.0020
CH ₂ SH	1.2797	-0.8223	4.4646
CH ₃ S	***	0.4944	-1.4861
CH ₂ S	1.0595	0.7530	-0.2287
I	0.7797	0.6777	0.2646
Br	0.5717	0.6997	-1.0722
CH ₂ Cl	0.2623	0.5970	-0.5364
CHCl	0.4462	2.8060	-1.4125
CCl	2.7576	2.0406	0.1101
CHCl ₂	1.1797	1.8361	-3.2861
CCl ₂	0.3653	0.1696	-1.4334

Table 2 (Continued)

First-order groups	δ_d [(J/cm ³) ^{1/2}]	δ_p [(J/cm ³) ^{1/2}]	δ_{hb} [(J/cm ³) ^{1/2}]
CCl ₃	***	1.2777	-2.6354
ACCl	0.8475	-0.0339	-0.7840
ACF	0.1170	0.1856	-0.7182
Cl-(C=C)	0.2289	2.3444	3.8893
CF ₃	-0.2293	-1.9735	-1.4665
CH ₂ NO ₂	***	6.8944	-1.2861
CHNO ₂	***	8.0347	-2.3167
ACNO ₂	1.4195	4.4838	-0.7167
CH ₂ CN	-0.3392	6.5341	-0.8892
CF ₂	-0.9729	***	***
CF	0.1707	***	***
F (except as above)	-0.7069	***	***
CH ₂ =C=C<	-0.2804	***	-1.9167
O (except as above)	0.0472	3.3432	0.0256
Cl (except as above)	0.2256	1.8711	-0.3295
>C=N-	-0.3074	-0.0012	-5.3956
-CH=N-	0.9672	1.9728	0.7668
NH (except as above)	***	0.0103	2.2086
CN (except as above)	0.0861	6.5331	-0.6849
O=C=N-	-0.1306	1.6102	4.0461
SH (except as above)	1.0427	1.9813	4.8181
S (except as above)	1.4899	9.2072	-0.6250
SO ₂	1.5502	11.1758	0.1055
>C=S	0.7747	0.0683	3.4080
>C=O (except as above)	-0.4343	0.7905	1.8147
N (except as above)	1.5438	2.5780	1.1189

Table 3 Second-order group parameters of Stefanis and Panayiotou for estimation of Hansen solubility parameter

Second-order groups	δ_d [(J/cm ³) ^{1/2}]	δ_p [(J/cm ³) ^{1/2}]	δ_{hb} [(J/cm ³) ^{1/2}]
(CH ₃) ₂ -CH-	0.0460	0.0019	0.3149
(CH ₃) ₃ -C-	-0.0738	1.1881	-0.2966
Ring of 5 carbons	-0.6681	-2.3430	-0.3079
Ring of 6 carbons	-0.3874	-3.6432	***
-C=C-C=C-	-0.1355	-3.5085	-1.0795
CH ₃ -C=	-0.0785	0.3316	0.3875
-CH ₂ -C=	-0.3236	-2.3179	-0.5836
>C{H or C}-C=	-0.2798	***	-1.1164
string in cyclic	-0.1945	***	***
CH ₃ (CO)CH ₂ -	-0.0451	-0.3383	-0.4083
C _{cyclic} =O	-0.2981	0.4497	-0.4794
ACCOOH	-0.2293	-0.6349	-0.9030
>C{H or C}-COOH	***	-0.2187	1.1460
CH ₃ (CO)OC{H or C}<	-0.5220	-0.0652	0.3085
(CO)C{H ₂ }COO	***	-2.3792	0.8412
(CO)O(CO)	-0.2707	-1.0562	1.6335
ACHO	0.3772	-1.8110	-1.0096
>CHOH	0.1123	0.2564	-0.1928
>C<OH	-0.0680	0.1075	1.2931
-C(OH)C(OH)-	***	0.6419	0.3870
-C(OH)C(N)	-0.0809	0.5683	-0.6326
C _{cyclic} -OH	-0.0876	-3.5220	0.5914
C-O-C=C	0.2063	0.6080	1.1344
AC-O-C	0.2568	0.8153	0.6092
>N{H or C}(in cyclic)	0.2218	-2.2018	-0.0452
-S-(in cyclic)	0.4892	0.3040	0.2297
ACBr	0.1234	-0.4495	0.3397
(C=C)-Br	-0.4059	-0.0024	-1.1304
Ring of 3 carbons	0.0200	1.8288	-0.8073
ACCOO	-0.1847	0.4059	-0.1921
AC(ACH _m) ₂ AC(ACH _n) ₂	-0.3751	-1.2980	0.6844
O _{cyclic} -C _{cyclic} =O	0.2468	2.7501	0.1220
AC-O-AC	-0.5646	-3.4329	2.0830
C _{cyclic} H _m =N _{cyclic} -C _{cyclic} H _n =C _{cyclic} H _p	0.7002	0.0691	-2.7661
N _{cyclic} H _m -C _{cyclic} =O	0.2956	2.8958	1.3125
-O-CH _m -O-CH _n -	0.0839	0.3451	0.3767
C(=O)-C-C(=O)	-0.4865	-0.4888	1.2482

Table 4 First-order group parameters of Stefanis and Panayiotou for estimation of Hansen solubility parameter at low δ_p and low δ_{hb}

First-order groups	Low δ_p [(J/cm ³) ^{1/2}]	Low δ_{hb} [(J/cm ³) ^{1/2}]	First-order groups	Low δ_p [(J/cm ³) ^{1/2}]	Low δ_{hb} [(J/cm ³) ^{1/2}]
-CH ₃	-0.72412	0.29901	CHO	***	-0.40667
-CH ₂ -	-0.14030	-0.11610	CH ₂ O (cyclic)	-0.33305	***
-CH<	0.58978	0.1386	CH ₂ NH ₂	***	***
CH ₂ =CH-	-0.29774	1.35521	CH ₂ NH	0.83214	***
-CH=CH-	-0.22864	0.48189	CHNH	1.25999	***
CH ₂ =C<	0.64816	0.11148	CH ₃ N	***	-0.17004
-CH=C<	1.22566	-0.03066	CH ₂ N	0.65229	-1.03686
>C=C<	****	-0.12117	CH ₂ S	***	0.14606
CH ₂ =C=CH-	-0.32258	***	CH ₂ Cl	***	0.48952
CH≡C-	-0.74895	0.43846	CHCl	***	0.12996
C≡C	***	-0.35107	CHCl ₂	***	0.52541
ACH	0	0.13532	ACCl	-0.110778	0.44238
AC	0.16369	-0.17405	CCl ₂ F	***	***
ACCH ₃	-0.47724	-0.28733	ACF	***	-0.37183
ACCH ₂ -	-0.33086	-0.88084	Cl-(C=C)	***	0.66062
ACCH<	0.86718	-1.44666	CF ₃	***	-0.08871
CH ₃ CO	1.71923	***	CH ₂ =C=C<	1.20154	***
CH ₂ CO	2.16274	***	O (except as above)	-0.48942	***
COO	1.60913	0.37204	Cl (except as above)	***	1.12515
OH	1.84013	***	S (except as above)	0.11058	***
CH ₃ O	-0.40320	***	>C=O (except as above)	***	-0.05529
CH ₂ O	***	***			

2.2.3 Hansen 溶解球法

一般的に、化学構造が分かっている物質の Hansen 溶解度パラメータは分子グループ寄与法で算出されている^[15]。しかし、C₆₀ フラーレンや TiO₂ のようにグループ寄与法で算出できない物質の場合は、これらの物質の溶媒への溶解度や分散性を測定することによって Hansen 溶解球を作成し、Hansen 溶解度パラメータを算出することができる^[23, 24]。溶解性の評価は δ_d 、 δ_p および δ_h の 3 次元グラフで表すことにより視覚化することができる。ここで、目的物質に対して良溶媒と貧溶媒の溶解度パラメータを 3 次元図にプロットすると、良溶媒は似たところに集まってくる。この集まっている溶媒は Hansen 溶解球と呼ばれる球を構成することが知られている。Hansen 溶解球は、目的物質に対して良溶媒は球の内側、貧溶媒は球の外側に存在するような球となる。この球の中心を、目的物質の溶解度パラメータと定めることができる^[23-25]。球の半径は相互作用半径 R_o [(MPa)^{1/2}] と呼ばれる。Hansen 溶解球法の考え方は溶解度パラメータの差が小さいほど溶解するという理論に基づいている。Hansen 溶解球法で作成した Hansen 溶解球の例を Fig. 1 に示す。RED (Relative Energy Difference) [-] は R_o と式(17)で算出される R_a [(MPa)^{1/2}] で表される。RED ≤ 1 であれば良溶媒、RED > 1 であれば貧溶媒となり、溶解性の指標として用いることができる。

$$RED = \frac{R_a}{R_o} \quad (26)$$

Hansen 溶解球法は目的物質に対して溶媒が良溶媒か貧溶媒かを判断する必要があるため、実験を伴う Hansen 溶解度パラメータの算出方法である。Hansen 溶解球を作成する際に必要となる溶解性評価は、溶解度^[23]、粒子の平均粒径^[24]、凝集点^[26]などの測定によって良溶媒と貧溶媒を判断している。

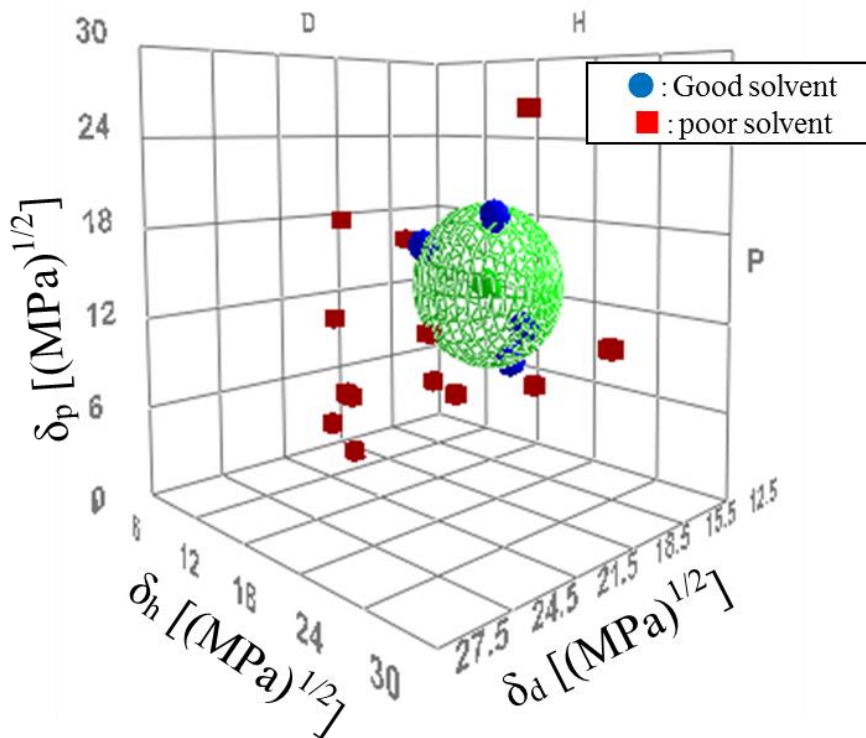


Fig. 1 Sample of Hansen solubility sphere

2.3 Hansen 溶解度パラメータの温度依存と圧力依存

Hansen 溶解度パラメータは物性値であるため、温度依存や圧力依存が存在する。一般的に、報告されている Hansen 溶解度パラメータは 25 °C、101.3 kPa における値である。Hansen 溶解度パラメータの温度依存と圧力依存は Williams らによって報告されている^[27]。Williams らは δ_d の温度、圧力依存を Hildebrand が報告している凝集エネルギーの温度依存から算出している^[1]。凝集エネルギーの温度依存・圧力依存は式(27)で表される。

$$E = -\frac{k}{V^n} \tag{27}$$

ここで、 E [J]は凝集エネルギー、 k は溶媒の性質に関する係数、 V [cm³/mol]はモル体積、 n は会合

しない通常液体であれば 1.5 である。Hansen 溶解度パラメータの分散力項である δ_d を式(27)に代入すると、式(28)が得られる。

$$\delta_d = -\frac{k^{1/2}}{V^{(n+1)/2}} \quad (28)$$

式(28)を微分すると式(29)が得られる。

$$\frac{\delta_{dref}}{\delta_d} = \left(\frac{V_{ref}}{V}\right)^{-1.25} \quad (29)$$

ここで、 $\delta_{dref}[(\text{MPa})^{1/2}]$ はある温度、圧力における溶解度パラメータの分散力項、 $\delta_d[(\text{MPa})^{1/2}]$ は 25 °C、101.3 kPa における溶解度パラメータの分散力項、 $V_{ref}[\text{cm}^3/\text{mol}]$ はある温度・圧力におけるモル体積、 $V[\text{cm}^3/\text{mol}]$ は 25 °C、101.3 kPa におけるモル体積である。式(29)により、目的とする温度、圧力におけるモル体積のデータが存在すれば、目的とする温度、圧力における Hansen 溶解度パラメータの分散力項を得ることができる。

δ_p の温度、圧力依存は Hansen と Beerbower によって報告されている式(17)から Williams らが導いた^[27]。式(17)を温度または圧力で微分すると式(30)が得られ、 δ_p の温度・圧力依存は式(31)で表すことができる。

$$\left(\frac{\partial \delta_p}{\partial V}\right)_{T,P} = -\frac{1}{2}V^{-3/2}(37.4\mu) \quad (30)$$

$$\frac{\delta_{pref}}{\delta_p} = \left(\frac{V_{ref}}{V}\right)^{-0.5} \quad (31)$$

ここで、 $\delta_{pref}[(\text{MPa})^{1/2}]$ はある温度・圧力における溶解度パラメータの双極子間力項、 $\delta_p[(\text{MPa})^{1/2}]$ は 25 °C 101.3 kPa における溶解度パラメータの双極子間力項、 $V_{ref}[\text{cm}^3/\text{mol}]$ はある温度・圧力におけるモル体積、 $V[\text{cm}^3/\text{mol}]$ は 25 °C、101.3 kPa におけるモル体積である。式(31)より、目的とする温度、圧力におけるモル体積のデータが存在すれば、目的とする温度、圧力における Hansen 溶解度パラメータの双極子間力項を得ることができる。

δ_h の温度、圧力依存は凝集エネルギーとモル体積で表される式(32)を温度または圧力で微分し整理して算出された。 δ_h の温度、圧力依存は式(33)で表すことができる。

$$\delta_h^2 = \frac{E_h}{V} \quad (32)$$

$$\frac{\delta_{href}}{\delta_h} = \exp \left[-1.32 \times 10^{-3} (T_{ref} - T) - \ln \left(\frac{V_{ref}}{V} \right)^{0.5} \right] \quad (33)$$

ここで、 δ_{href} [(MPa)^{1/2}]はある温度・圧力における溶解度パラメータの水素結合力項、 δ_h [(MPa)^{1/2}]は 25 °C、101.3 kPa における溶解度パラメータの水素結合力項、 T_{ref} [cm³/mol]はある温度、 T [cm³/mol]は 25 °C、 V_{ref} [cm³/mol]はある温度・圧力におけるモル体積、 V [cm³/mol]は 25 °C、101.3 kPa におけるモル体積である。式(33)より、目的とする温度・圧力におけるモル体積のデータが存在すれば、目的とする温度・圧力における Hansen 溶解度パラメータの水素結合力項を得ることができる。

2.4 Hansen 溶解度パラメータの応用

2.4.1 様々な物質の Hansen 溶解度パラメータ

Hansen によって報告されている Hansen 溶解度パラメータは有機化合物 1200 種以上、ポリマー 500 種以上である^[7]。また、多くの研究者によってさまざまな物質の Hansen 溶解度パラメータが論文や特許によって報告されている。Hansen 溶解度パラメータに関する報告について、いくつか紹介する。

近年、電子材料として注目されているフラーレン^[23] やカーボンナノチューブ^[28]などは溶媒に対する溶解性、分散性などを評価するために Hansen 溶解度パラメータが算出されている。また、縮合環構造を持つ有機化合物の複雑混合物であるアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータについても報告されている^[25]。アスファルテンは原油に含まれる物質であり、凝集性を評価するために Hansen 溶解度パラメータが算出されている。

Hansen 溶解度パラメータは分散力、双極子間力、水素結合力の三つに分割しているため、イオン間相互作用のあるイオン性の物質や金属結合を持つ金属についての研究は進んでいない。界面活性剤は油相と水相に対する親和性のキャラクタリゼーションなどに応用が期待されているが、非イオン界面活性剤の Hansen 溶解度パラメータが報告されているのみである^[29]。イオンについては、イオン液体の溶解度パラメータが報告されている^[30-33]。金属については、金属酸化物である TiO₂ や ZrO₂ の Hansen 溶解度パラメータが報告されている^[24, 34]。

2.4.2 様々な Hansen 溶解度パラメータの算出方法

Hansen 溶解度パラメータは物性値やグループ寄与法、Hansen 溶解球法を用いることによって算出できる。グループ寄与法で算出できない物質は一般的に Hansen 溶解球法を用いて Hansen 溶解度パラメータが算出されているが、ほとんどの溶媒に溶解しないポリマーや、逆にほとんどの溶媒に溶解してしまう界面活性剤などは溶解性評価によって良溶媒と貧溶媒に分けることが難しいため、Hansen 溶解球法では算出が困難である。ポリマーや界面活性剤は Hansen 溶解度パラメータを用いた応用が期待されるため^[4]、Hansen 溶解球法以外の算出方法についても検討されている。非イオン界面活性剤やいくつかのポリマーの Hansen 溶解度パラメータを算出する方法として、逆相ガスクロマトグラフを用いた方法が提案されている^[29, 35-37]。界面活性剤やポリマーをパッキングしたカラムを用いていくつかの物質の保持時間を測定し、保持時間が長い溶媒はパッキングされた物質との親和性が高いとして Hansen 溶解度パラメータを算出している。しかし、報告されている計算方法は親和性が高かった溶媒の平均として物質の Hansen 溶解度パラメータを算出しているため、実験に使用する溶媒の種類と数が算出結果に大きく影響するという問題点がある。また、ガスクロマトグラフを用いている関係上、算出される Hansen 溶解度パラメータは 298K ではなく高温である。界面活性剤やポリマーの Hansen 溶解度パラメータを算出する他の算出方法が期待されている。

気体の Hansen 溶解度パラメータは二酸化炭素の超臨界流体を用いた抽出などについて研究されており^[38]、膜分離^[39]、気泡の拡散^[40]や吸着^[41]などに対する応用が期待されている。現在気体の Hansen 溶解度パラメータは、炭化水素、フロン、二酸化炭素など数十種類が報告されている。また、Sato らによって気体の Hansen 溶解度パラメータを算出する方法が報告されている^[42]。Hansen は C₆₀ フラーレンの各種有機溶媒に対する溶解度とフラーレンと有機溶媒の HSP 差 R_a の間に比例関係が存在している事を報告している^[23]。Sato らは R_a と溶解度の比例関係が存在していることに着目し、気体の Hansen 溶解度パラメータを算出している^[42]。

2.4.3 Hansen 溶解度パラメータの用途

Hansen 溶解度パラメータの差である R_a が小さい物質同士であるほど良溶媒と評価できるため、 R_a を用いて様々な評価が行われている。Yamamoto らは、ビール工場から廃棄されるホップ苞部分からのポリフェノール類を抽出する際に Hansen 溶解度パラメータを用いている^[43]。抽出対象

であるポリフェノール類の Hansen 溶解度パラメータに近い溶媒を用いることにより、高い抽出量を得ることができると報告している。さらに、Yamamoto らは抽出溶媒として混合溶媒を用いる際には Hansen 溶解度パラメータを用いることにより、最適混合比を算出できると述べている。また、Srinivas らは Ethanol と Water を用いた亜臨界抽出にも Hansen 溶解度パラメータを用いて評価できることを報告しており^[38]、様々な温度や圧力条件における抽出分離に Hansen 溶解度パラメータが用いることができると考えられるため、抽出溶媒の種類が限定される食品業界への適応が期待される。

Wieneke らは Hansen 溶解度パラメータを用いて、TiO₂ の溶媒中の分散性を評価している^[24]。TiO₂ の Hansen 溶解度パラメータを用いることにより、TiO₂ を良く分散させるための純溶媒の選択や混合溶媒の調製が可能であったと報告している。また、Wang らは ZrO₂ の分散挙動を Hansen 溶解度パラメータにより解析している^[34]。Hansen 溶解度パラメータは溶媒に対する溶解性だけではなく、有機溶媒中の分散も評価することができ、さらに有機物質だけでなく金属酸化物の分散も評価できることが示唆されている。

Evans らは Vinylidene fluoride + Hexafluoropropylene - Tetrafluoroethylene 三元共重合体高分子を原料とした手袋の溶媒に対する溶解度と透過挙動について検討している。溶解度パラメータから算出した χ パラメータが溶解度や定常状態における透過速度と比例関係にあることを報告している^[44]。また膜分離では、混合気体の分離^[39]や混合液体の分離^[45]における透過性と溶解度パラメータに関係があるという報告がある。Orme らは Polyphosphazene 膜でガスを分離する際の Methane、Hydrogen sulfide および Carbon dioxide の透過性が、ポリマーの Hansen 溶解度パラメータの δ_p と相関があることを報告している^[39]。また、Liu らは水溶液から Ethylbenzene および Nitrobenzene を抽出する際に、Hansen 溶解度パラメータを用いて中空繊維支持液膜の抽出剤に用いる溶媒を選択している。抽出したい溶媒に対して Hansen 溶解度パラメータの差が小さい抽出剤を選択することで、高い抽出性能を示したと報告している^[46]。

Liu らはゴムの膨潤と Hansen 溶解度パラメータの関係について報告している^[46]。Hansen 溶解度パラメータの差が小さい溶媒中においてニトリルゴムが膨潤しやすいことを見出している。ゴムの膨潤挙動が Hansen 溶解度パラメータを用いて評価できることは、バイオエタノールに侵されにくい自動車部品の選択に用いるなどの応用が期待される。

2017 年に Hansen が Hansen 溶解度パラメータを発表してから 50 周年を迎えた。現在までの Hansen 溶解度パラメータは分散力項、双極子間力項および水素結合力項の 3 項により物質間の相互作用を表現していた。新たな考えとしてこれらの項をさらに細分化する試みが行われている^[47]。

つまり分散力、双極子間力および水素結合力の3項ではなく、これらの項の内1項を2項に分割した4D-HSP理論である。分割する項については現在多くの検討が重ねられている。最も有力な分割法としては水素結合力項をドナー/アクセプター項に分割する理論である。Beerbowerらは極性および非極性溶媒における4成分溶解度パラメータを開発した^[48, 49]。

$$\delta_T^2 = \delta_D^2 + \delta_O^2 + 2 * \delta_a * \delta_b \quad (34)$$

ここで、下付き文字D、O、aおよびbはそれぞれDispersion、Orientation、AcidおよびBaseを表す。 δ_O を δ_p とし、 δ_h を式(35)とすることで3成分のHansen溶解度パラメータとなる。

$$\delta_h^2 = 2 * \delta_a * \delta_b \quad (35)$$

この時 δ_O および δ_D の値はHansenらが報告している値を用いる。またYamamotoは、HSP理論の発展形としてHildebrandが定義した溶解度パラメータ δ_t の分割についても報告している^[50]。元来、Hansenが定義したHSPはHildebrandの溶解度パラメータを内包し、3成分に分割したことでベクトルの向きを考慮した情報を持ち、溶解性予測において高い精度を誇っている。水素結合力項である δ_h 項を取り入れることで、アルコールなどの水素結合性の物質に対しても適合できるようになったが、ドナー/アクセプター相互作用に基づく配位結合ネットワークに関しては明確に定義されていない。化合物の沸点と沸点における蒸発潜熱との間に相関関係が存在している。つまり、蒸発潜熱Hvはほぼ一定で85となる。しかし、水素結合性のアルコール類やカルボン酸類に関しては、同じ沸点でも他の化合物より多くの蒸発潜熱を必要とする。Yamamotoは水素結合性の化合物における過剰な必要エネルギーに注目し、以下の関係式を報告した^[50]。

$$E_{Net} = Hv_{298} - 85 * Boiling\ point \quad (36)$$

$$\delta_t = ((Hv_{298} - RT)/M_{vol})^{0.5} \quad (37)$$

$$E_{Net} = \delta_t^2 * M_{vol} + 8.31 * 298.15 - 85 * Boiling\ point \quad (38)$$

$$\delta_{Net} = (E_{Net}/M_{vol})^{0.5} \quad (39)$$

$$\delta_t^2 = \delta_{reg}^2 + \delta_{Net}^2 \quad (40)$$

δ_{reg} はトルートンの規則の溶解度パラメータ、 δ_{Net} はネットワークの溶解度パラメータを表す。この δ_{reg} および δ_{Net} の考え方をを用いることで、水素結合力項の考察や他の熱力学物性値との関係性について広く検討することができる。一例として、Yamamoto は Antoine 定数の C と δ_{Net} について関係性が存在しており、 δ_{Net} の値が大きくなるにつれて C が小さくなると報告している^[50]。

$$\log P = A - B/(T + C) \quad (41)$$

式(41)は Antoine の C が小さくなる程、 $B/(T+C)$ が大きくなり蒸気圧が小さくなることを表している。つまり温度がどの程度有効に蒸気圧に反映されるかを示す指標であると考えられる。 δ_{Net} が大きくなるにつれ、分子内のネットワークが強固になり、温度は有効的に蒸気圧に変換されず、Antoine の C が小さくなると考えられる。

以上で述べたように、Hansen 溶解度パラメータは相互作用力であるロンドン分散力、双極子間力、水素結合力を定量的に扱うことができるため、有機溶媒やポリマーだけでなく、様々な物質について研究が進められており、溶解性、分散性、膨潤など様々な応用例が報告されている。近年では、Hansen 溶解度パラメータに関する特許の取得件数も増加しており、Hansen 溶解度パラメータの技術の実用化が進んでいる。また、Hansen 溶解度パラメータは物性値であるため、温度依存や圧力依存が存在するが、Hansen 溶解度パラメータの温度依存や圧力依存についての研究報告例は少ない。溶解性評価や分散性、膨潤などは温度の影響が大きいため、Hansen 溶解度パラメータの温度依存性や圧力依存について明らかになることで、多様な条件での評価に Hansen 溶解度パラメータを用いた研究が進められていくと考えられる。また、4D-HSP 理論も確立しつつあるが、現在の検討は液体にのみなされている。しかし、無機物質である金属酸化物やゼオライトなどといった固体に関しては、4D-HSP 理論は議論が進んでいない。この理由として、液体の場合は各種物性値と Hansen 溶解度パラメータの各項と相関を取ることができるため妥当性の検討や考察を進めることができるが、固体物性と Hansen 溶解度パラメータの相関に関してはいまだに報告はない。そのため、各種固体物性と Hansen 溶解度パラメータの検討を進めることで、4D-HSP 理論の展開は進んでいくと考えられる。

参考文献

- [1] Hildebrand, J. H.; Scott, R. L. *The Solubility of Nonelectrolytes, 3rd ed.*, Dover Publications Inc.: **1950**.
- [2] Hildebrand, J. H.; Scott, R. *Regular Solutions*, Prentice-Hall Inc., **1962**.
- [3] Crowley, J. D., Teague, G. S. Jr., Lowe, J. W. Jr. *Journal of Paint Technology*, **1966**, 38, 269-280.
- [4] Hansen, C. M., *The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient and Their Importance in Surface Coating Formulation*, (1967).
- [5] Blanks, R. F., Prausnitz, J. M., *Industrial and Engineering Chemistry Fundamental*, **1964**, 3, 1-8.
- [6] Bottcher, C. J. F., *Theory of Electric Polarization*, **1952**.
- [7] Hansen, C. M., *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, CRC Press: Boca Raton, FL, **1999**; ISBN: 0-8493-1525-5.
- [8] Becher, P., *Journal of Colloid Interface Science*, **1972**, 38, 291-293.
- [9] Sheldon, T. J., Adjiman, C.S., Cordiner, J. L. *Fluid Phase Equilibria*, **2005**, 231, 27-37.
- [10] Little, R. C. *Journal of Colloid Interface Science*, **1978**, 65, 587-588.
- [11] Hansen, C. M., Skaarup, K., *Journal of Paint Technology*, **1967**, 39, 511-514.
- [12] Hansen, C., Beerbower, A., *Solubility Parameters. In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, **1971**.
- [13] Novaki, L. P., Moraes, E. O., Goncalves, A. B., de Lira, R. A., Linhares, V. N., de Oliveira, M. C. K., Meireles, F. A., Gonzalez, G.; El Seoud, O. A., *Energy & Fuels*, **2016**, 30 (6), 4644-4652.
- [14] Wilson, G., M., Deal, C. H., *Industrial and Engineering Chemistry Fundamental*, **1962**, 1, 20-23.
- [15]] Elbro, H. S.; Fredenslund A., Rasmussen, P. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **1991**, 30, 2576-2582.
- [16] Yang, C., Lai, H., Liu, Z., Ma, P., *Journal of Chemical and Engineering Data*, **2006**, 51, 1345-1351.
- [17] Darwish, E., Al-Sahhaf, T. A., *Fluid Phase Equilibria*, **1995**, 105, 229-239.
- [18] Yan, X., Dong, Q., Hong, X., *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2003**, 48, 374-380.
- [19] Tochigi, K., Yoshida, K., Kurihara, K., Ochi, K., Murata, J., Yasumoto, M., Sako, T., *Fluid Phase Equilibria*, **2001**, 183/184, 173-182.
- [20] Hoy, K. L., *Tables of Solubility Parameters*, **1985**.
- [21] van Krevelen, D. W., Hoftyzer, P. J., *Properties of Polymers 2nd Edition*, **1976**.
- [22] Stefanis, E., Panayiotou, C., *International Journal of Thermophysics*, **2008**, 29, 568-585.

- [23] Hansen, C. M., Smith A. L., *Carbon*, **2004**, 42, 1591–1597.
- [24] Wieneke, J. U., Kommoß, B., Gaer, O., Prykhodko, I., Ulbricht, M., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2012**, 327-334.
- [25] Acevedo, S., Castro, A., Vasquez, E., Marcao, F., Ranaudo, M. A., *Energy Fuels* **2010**, 24, 5921-5933.
- [26] Laux, H., Rahimian; I., Butz, T., *Fuel Processing Technology*, **2000**, 67, 79-89.
- [27] Williams, L. L., Rubin, J. B., Edwards, H. W., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2004**, 43, 4967-4972.
- [28] Ham, H. T., Choi, Y. S., Chung, I. J., *Journal of Colloid Interface Science*. **2005**, 286, 216-223.
- [29] Choi, P., Kavassalis, T., Rudin, A., *Journal of Colloid Interface Science*, **1996**, 180, 1-8.
- [30] Yoo, B., Afzal, W., Prausnitz, J. M., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2012**, 51, 9913-9917.
- [31] Sistla, Y. S., Jain, L., Khanna, A., *Separation and Purification. Technology*. **2012**, 97, 51-64.
- [32] Batista, M. L. S., Neves, C. M. S. S., Carvalho, P. J., Gani, R., Coutinho, J. A. P., *Journal of Physical Chemistry B*, **2011**, 115, 12879-12888.
- [33] Agata, Y., Yamamoto, H., *Chemical Physics*, **2018**, 513, 165-173.
- [34] Wang, S., Liu, J., Pai, C., Chen, C., Chung, P., Chiang, A. S., Chang S., *Journal of Colloid Interface Science*, **2013**, 407, 140-147.
- [35] Adamska, K., Bellinghausen, R., Voelkel, A., *Journal of Chromatography A*, **2008**, 1195, 146-149.
- [36] Reddy, A. S., Ramanaiah, S., Reddy, K. S., *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, **2013**, 18, 172-180.
- [37] Zhao, S., Zhang, W., Zhang, F., Li, B., *Polymer Bulletin*, **2008**, 61, 189-196.
- [38] Srinivas, K., King, J. W., Monrad, J. K., Howard, L. R., Hansen, C.M., *Journal of Food Engineering*, **2009**, 74, 342-354.
- [39] Orme, C. J., Stewart, F. F., *Journal of Membrane Science*, **2005**, 253, 243-249.
- [40] Wood, J. R., Bader, M. G., *Journal of Materials Science*, **1994**, 29, 844-850.
- [41] Matsui, T., Nagashima, K., Fukamachi, M., Shimoda, M., Osajima, Y., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **1992**, 40, 1902-1905.
- [42] Sato, T., Hamada, Y., Sumikawa, M., Araki, S., Yamamoto, H., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2014**, 53, 19331-19337.
- [43] Yamamoto, H., Kumamura, D., Nagano, C., Takeuchi, F., Fujii, M., Tagashira M., Ohtake, Y.,

Kagakukougakuronbunshuu, **2008**, 34, 331-338.

[44] Evans, K. M., Hardy, J. K., *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, 93, 2688-2698.

[45] Liu, Y., Shi, B., *Separation and Purification Technology*, **2009**, 65, 233-242.

[46] Liu, G., Hoch, M., Wrana, C., Kulbaba, K., Qiu, G., *Polymer Testing*, **2013**, 32, 1128-1134

[47] Hiroshi, Y., Abbot, S., Hansen, C.M., *Hansen Solubility Parameters 50th Anniversary Conference, preprint*, **2017**, 1-13.

[48] Hiroshi, Y., Abbot, S., Hansen, C.M., *Hansen Solubility Parameters 50th Anniversary Conference, preprint*, **2017**, 14-21.

[49] Beerbower, A., Wu, P. L., and Martin, A., *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **1984**, 73(2), 179-188

[50] Hiroshi, Y., Abbot, S., Hansen, C.M., *Hansen Solubility Parameters 50th Anniversary Conference, preprint*, **2017**, 22-36.

第三章

固液吸着における Hansen 溶解度パラメータを用いた親和性評価および吸着量予測

3.1 緒言

吸着とは、物質が界面に濃縮される現象を表す。Fig. 1 に吸着機構の概略図を示す。吸着している物質を吸着質(adsorbate)と呼び、これから吸着する物質を吸着物質(adsorptive)および吸着を生じさせる物質を吸着媒(adsorbent)と呼ぶ。吸着は微量汚染物質除去のために確立された有効な手法であり、排水処理に広く使用されている。吸着の歴史は古く、活性炭を用いた吸着技術は 4000 年以上の歴史がある。吸着媒として最も知られている物質として活性炭が挙げられる。現在においても脱臭剤や水処理に応用されている^[1,2]。

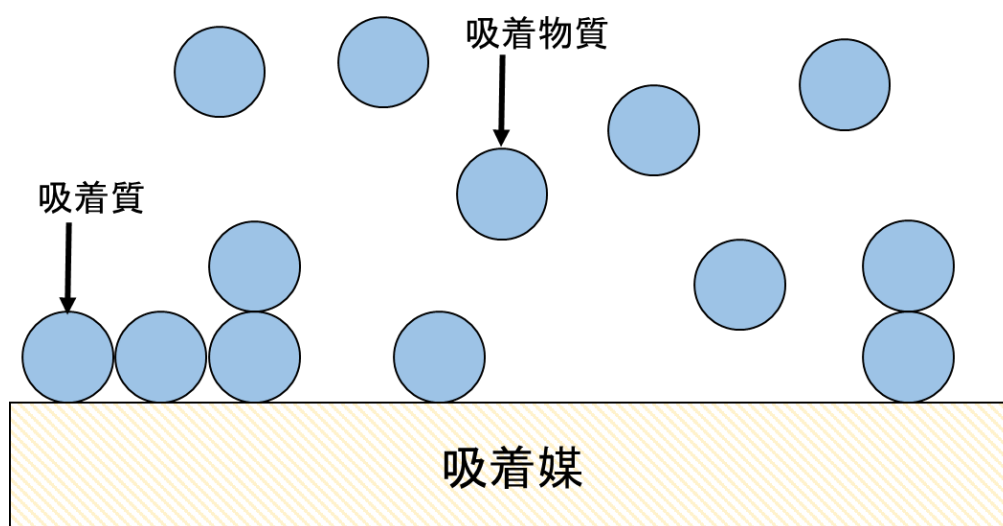


Fig.1 Adsorption mechanism model diagram

このように吸着は我々の生活に根付いた技術として幅広く用いられている。一般的に、吸着現象に働く力は吸着媒と吸着質間の相互作用力である。吸着媒表面と吸着物質分子の性質によって

支配的な相互作用が決定される^[3,4]。主な相互作用としては London 分散力、双極子相互作用、静電引力および水素結合が挙げられる。

固体吸着媒を用いた吸着において、目的物の吸着量は吸着媒の細孔径、比表面積および吸着材表面と吸着質間の親和性が重要な要因であると報告されている^[5,6,7]。これらの要素の中で細孔径および比表面積は機器分析を行うことにより求めることができるが、吸着媒-吸着質間の親和性は数値的に評価することは難しく、漠然とした親水性-疎水性または酸性-塩基性といった指標でのみ評価されている。

親和性の定量的な評価指標として、Liner Solvation Energy Relationship(LSER)モデルが挙げられる^[8,9,10]。LSER モデルは水素結合力と dipole-dipole 相互作用を用いて物質間の相互作用を定量的に評価する指標となっている。LSER モデルは Taft らにより提案された関数モデルある^[8]。溶媒の極性を表すパラメータを π^* 、水素結合供与性を表すパラメータを α 、水素結合受容性を表すパラメータを β とすると溶媒中の溶質の性質(P)はこれらのパラメータの線形により表すことができると仮定し、以下の式を定義した。

$$P = P_0 + a\pi^* + b\alpha + c\beta \quad (1)$$

ここで、係数 a 、 b および c はそれぞれ溶媒の極性、水素結合供与性および水素結合受容性に対する感度を表している。各パラメータを求めることにより、任意の溶媒に対する各種物性について水素結合を含む溶媒効果を整理することができる。

Zhang らは固液系における吸着現象に対して LSER モデルを応用させ、吸着量を評価することができる^[9]。しかし、この LSER モデルの欠点として必要なパラメータの決定が困難であることが挙げられる。Taft らは各種 LSER モデルパラメータの決定は種々の色素を用いた結果を総合比較して、パラメータの最高値を決定しているため新たな溶媒についてパラメータを決定が難しい^[10]。

本章では、吸着媒-吸着質間の親和性の定量的な評価アプローチとして Hansen 溶解度パラメータ(HSP)に着目した。溶解度パラメータは Hildebrand により定義された物性値であり、凝集エネルギーをモル体積で割った値の平方根、つまり凝集エネルギー密度の平方根として表される^[11]。Hildebrand 溶解度パラメータ(δ_i)^[11, 12]は物質の凝集エネルギーの評価に一般的に使用されている。溶解度パラメータは物質の凝集エネルギー密度を示す物性であり、物質の相溶性、濡れ性、凝集性および分散性の評価に有用である^[13]。Hansen は物質間の相互作用において、分散力(δ_d)、分子

間双極子相互作用(δ_p)および水素結合相互作用(δ_h)の 3 種の力が主に作用していると考え、Hildebrand 溶解度パラメータを 3 つの因子からなるものとして HSP を定義した^[14]。HSP の応用例としてはポリマーの耐薬性評価や食品からの有効成分抽出などに応用されている。Hildebrand は物質の溶解度と溶媒溶質間の溶解度パラメータの差の間に関係が存在していると述べている^[11]。

$$RT\ln(a_2/X_2) = V_2\phi_1^2(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2)$$

ここで、 α 、 X 、 V および ϕ はそれぞれ活量、溶解度、モル体積および体積分立を表す。また、添え字 1 および 2 は溶媒と溶質を表す。式(2)を HSP に適応させると以下の式となる^[15]。

$$RT\ln(a_2/X_2) = V_2\phi_1^2(R_a)^2 \quad (3)$$

Hansen らはこの関係を用いてフラーレンの溶解度について検討を行っている^[15]。また、Sato らは純粋な有機溶媒中の酸素溶解度と R_a の関係性について検討している^[16]。さらに酸素の HSP は R_a と溶解度の相関係数を最大とすることによって決定できる事を報告している^[16]。また、溶解度以外にもこの関係を用いた検討が行われており、Araki らの報告では膜を透過する有機物の流量は膜と有機物の HSP の差に比例していることを報告している^[17]。言い換えると、有機物と膜の間の親和性が膜分離において支配的な要因であると言える。したがって、親和性が支配的な系であれば HSP を用いることで評価することが可能であると考えられる。

本研究では、吸着機構において比表面積と細孔径がほぼ一定であれば、親和性の変化による吸着性能の変化を観察することができると考え、異なる表面官能基を有するシリカ吸着媒による吸着実験を行った。

3.2 実験試料および実験方法

3.2.1 実験試料

本研究では、吸着材としてシランカップリング剤を加水分解反応および縮重合反応させたシランカップリングゾル粉体吸着材を用いた。調製方法は 50 mL 集気瓶に Cetyltrimethylammoniumbromide (CTAB) を 0.08 mL 採取し、Ethanol を 25 mL 添加し 90 °C の温度条件で 400 rpm で加熱攪拌し完全溶解させた。シリカ源を 0.1 mL 添加し、室温 (25 °C) で 400 rpm

で攪拌し完全溶解させた。シリカゾル粉体表面の官能基を変化させるために、3種の疎水性シリカ前駆体を用いた。用いたシリカ前駆体は Phenyltrimthoxysilane (PhTMS)、Ethyltrimthoxysilane (ETMS) および n-Propyltrimthoxysilane (PrTMS) を用いた。酸触媒として 1 mol/L の HNO₃ 7.5 mL を室温で 400 rpm で攪拌しながら 60 mL/h の流速で滴下した。その後 3 時間室温で攪拌し、加水分解および縮重合反応させた。角型アルミナプレートに縮重合反応させたゾルを 3 mL 程度採取し、180 °C で 3 時間焼成した。この時、昇温速度は 1 °C/min で昇温させた。焼成後、疎水性シリカゾルを粉体として回収し、Ethanol に 24 時間浸漬洗浄させ CTAB を除去し、乾燥機にて 24 時間乾燥させた^[17]。目的の疎水性官能基がシリカ吸着媒表面に導入されているか確認するために、FT-IR (FT-IR-6800, JASCO) を用いて分析を行った。

3.2.2 吸着実験方法

有機物濃度が 5 wt% の水-有機物混合液を 8 種の有機物でそれぞれ 100 ml 調製した。使用した有機物は水と混和可能な有機溶媒の中から HSP に差が表れるような組み合わせを選択した。使用した有機物は、Acetone、Ethyl acetate、Methyl acetate、Tetrahydrofuran (THF)、Methyl ethyl ketone (MEK)、1-Butanol、1-Propanol および 2-Propanol を用いた。調製した混合液 40 mL に対してシリカ吸着媒を 0.2 g 添加した。その後室温にて 24 時間攪拌させた。攪拌終了後、0.2 μm フィルターを用いてシリカ吸着媒を除去した。吸着前後の混合液の密度を密度計 (Anton paar DMA4500) で測定した。また、各種水-有機混合溶液における密度と濃度の検量線を作成した。作成した検量線を用いて、吸着前後での混合液の密度から濃度を求め、有機物の吸着量を算出した。吸着量算出に使用した式は以下の式である^[3]。

$$q_{org} = (C_0 - C)V/W_{silica} \quad (4)$$

ここで、 q_{org} は有機物の吸着量 [mmol/g-silica] を表し、 C_0 および C_1 は吸着前後の溶媒の濃度 [mol/g] を、 V は混合溶媒の体積を、 W_{silica} は用いた疎水性シリカ吸着媒の重量 [g] を表す。また、本実験で用いた各種吸着材は 24 時間で十分に飽和吸着に達していることを確認している。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 シリカ吸着媒の特性評価

エチル基、プロピル基およびフェニル基を用いて調製した各種シラン吸着媒の FT-IR のスペクトル Fig. 2 に示す。全ての吸着媒で現れる、1020 と 1065 cm^{-1} のピークは Si-O-Si の非対称振動に帰属できるピークである^[18, 19]。一般的に、ベンゼン誘導体の C-H 伸縮振動は 3000–3100 cm^{-1} の領域に特長的領域として現れる^[20]。PhTMS により改質した吸着媒の FT-IR スペクトルにおいても C-H 対称伸縮振動が 3000–3100 cm^{-1} の領域で観測された。また、C-C 伸縮振動のピークは芳香族の場合、1200–1650 cm^{-1} の範囲で観察され、PhTMS 吸着媒においても同様に確認できる^[20]。ETMS で改質した吸着媒中の 1250 cm^{-1} のピークは Si-C₂H₅ 振動と判断することができる^[21]。また ETMS および PrTMS 修飾吸着媒に見られる 2800–3000 cm^{-1} のピークは飽和脂肪族炭化水素に帰属できるピークであると考えられる^[21, 22]。さらに、1403 cm^{-1} 付近のピークは H-C-H の曲げ振動を表す^[21, 22]。以上結果から、目的の疎水性官能基が導入できたことがわかった。

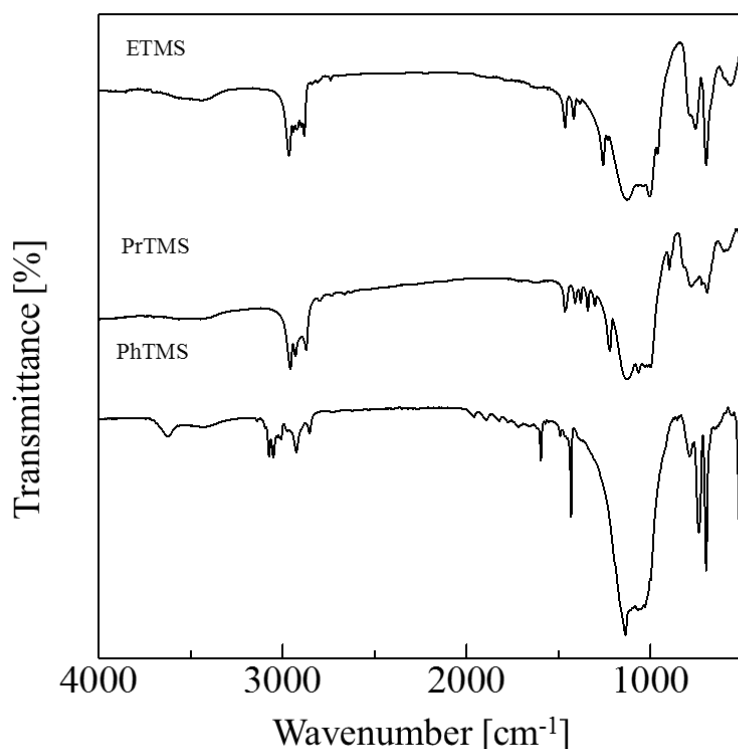


Fig. 2 FT-IR spectra of hydrophobic silica adsorbents

3.3.2 グループ寄与法による吸着の HSP 算出結果

加水分解および縮合反応が完全に起こった場合の各吸着材のシロキサン結合を Fig. 3 に示す^[17]。シリカ吸着材の 1 ユニットにおける HSP 値を van Krevelen & Hoftyzer 法により求めた。各疎水性シリカ吸着材の HSP 値の推算値を Table 1 に示す。ここで、本実験に使用したグループ寄与法のシリカのパラメータは HSP が既知である、Tetraethylorthosilicate、Octamethylcyclotetrasiloxane および Decamethylcyclopentasiloxane の HSP 値を用いて最小二乗法により決定した。これらの HSP は Hansen solubility parameters in Practice (Ver.5.1.05)を参照した^[14, 16]。

官能基として Ethyl および Propyl 基を有するシリカ吸着媒の HSP 値は非常に類似していた。しかし、Phenyl 基を有する吸着媒の HSP 値における分散力項(δ_d)の値は異なっていた。 δ_d は分子内の分極率(屈折率)に関連していると Hansen らは報告している^[14]。炭化水素類において分極率が高くなるのは Benzene や Toluene 等の環状化合物が挙げられる。芳香族由来の電子が分子内の分極に影響を与えているためである^[14]。したがって、環状構造が置換している PhTMS 吸着媒の δ_d はその他の吸着媒の δ_d と比較して高くなったと考えられる。Si に結合する疎水性官能基の炭素数が多くなるほど、極性を表す δ_p と δ_h の値は低くなる傾向を確認した。この傾向は炭素数が多くなるほど 1 分子に及ばず Si が有する極性の影響が低くなるためであると考えられる。またこの傾向は、報告されているアルコール類等の HSP の傾向と同じである。

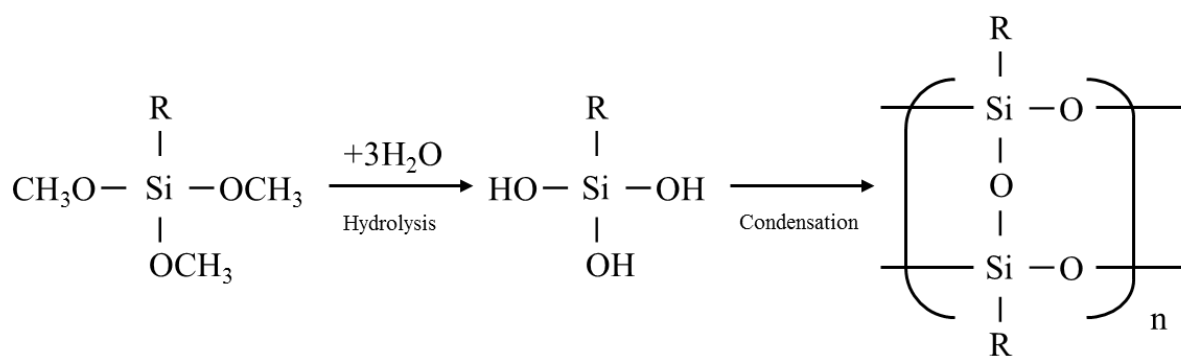
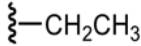
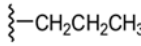
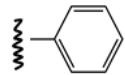


Fig. 3 Schematic of the reaction process for silicon alkoxide

Table 1 HSPs of different types of hydrophobic silica

functional group	δ_d [(MPa) ^{1/2}]	δ_p [(MPa) ^{1/2}]	δ_h [(MPa) ^{1/2}]	δ_t [(MPa) ^{1/2}]
Ethyl 	14.4	4.4	5.1	15.9
Propyl 	14.9	3.5	4.6	16.0
Phenyl 	19.7	3.3	4.4	20.5

3.3.3 疎水性シリカ吸着媒による吸着実験結果

Fig. 4 に Ethyl 基で修飾した吸着材における Tetrahydrofuran (THF) 水溶液の初期濃度を変化させた際の実験結果を示す。横軸は初期濃度を示している。縦軸は吸着量を示している。この結果より、今回の条件において初期濃度は吸着量に大きな影響を与えていないことがわかる。今回使用した全ての吸着材において初期濃度の影響について検討を行った。結果として、検討した濃度範囲では初期濃度が吸着量に対して影響がないことを確認している。

Ethyl、Propyl および Phenyl で修飾した各吸着媒を用いた吸着実験の結果を Table 2 に示す。全ての吸着媒でアルコール類の吸着量が他の有機物と比較して低い結果となった。また、各吸着媒で吸着量の大小関係の順序が変化していた。各吸着媒での吸着量の差に親和性以外の要因が影響を与えているかを確認するため分子直径に注目した。Table 3 に実験で使用した有機物の分子直径^[17]と Propyl 基にて修飾した吸着媒による吸着量を示す。また Fig. 5 に分子直径と吸着量の関係をプロットした図を示す。Table 3 および Fig. 5 より分子直径が同一の有機物において吸着量に差が表れる事が確認できた。今回使用した有機物の中では分子直径が最大である Ethyl acetate の吸着量が最大となった。また、本実験で検討したすべての吸着媒において同様に分子直径が同一でも吸着量が異なった。以上の結果より本研究で使用した疎水性シリカ吸着媒における吸着機構は、吸着質の分子直径が吸着量に大きな影響を与えておらず、吸着媒-吸着質間の水素結合力や双極子間力を中心とする親和性が支配的であると考えられる。

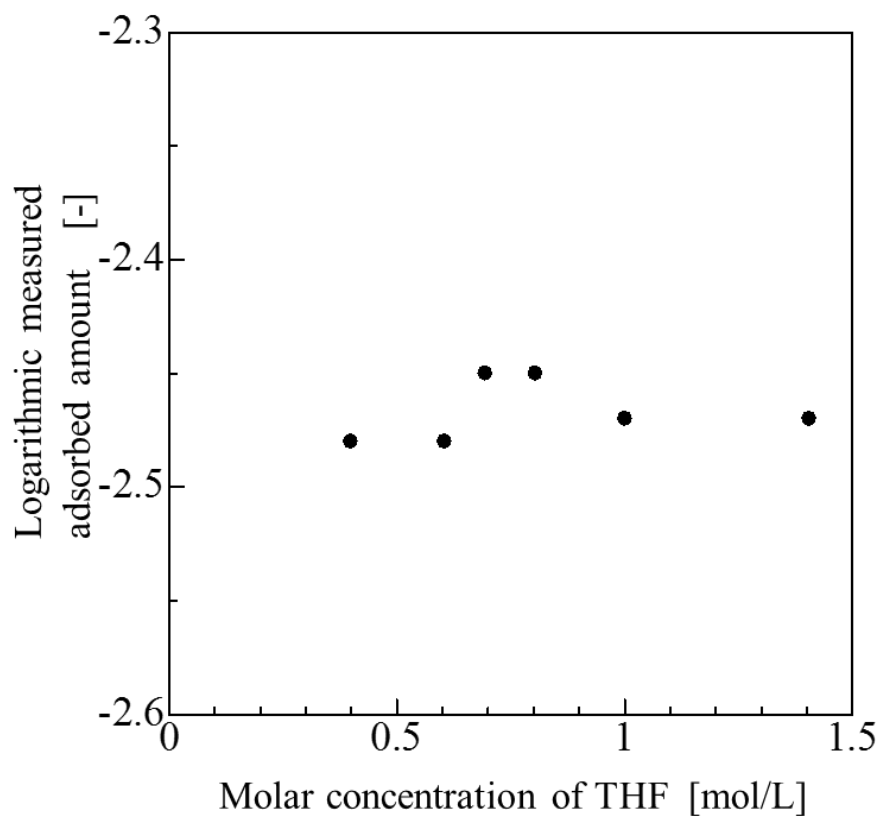


Fig. 4 Effect of initial concentration on adsorption.
EMTS-modified silica adsorption

Table 2 Adsorbed amount of each hydrophobic adsorbents

Solvent	Ethyl		Propyl		Phenyl	
	q [mmol/g]	Log q [-]	q [mmol/g]	Log q [-]	q [mmol/g]	Log q [-]
Ethyl acetate	6.18	-2.21	5.57	-2.25	5.44	-2.26
Methyl acetate	2.78	-2.56	4.19	-2.38	5.19	-2.28
Tetrahydrofuran (THF)	3.37	-2.47	3.51	-2.45	7.1	-2.15
Methyl ethyl ketone (MEK)	1.68	-2.77	2.88	-2.54	4.07	-2.39
Acetone	1.60	-2.80	2.39	-2.62	2.32	-2.63
1-Butanol	1.11	-2.96	1.09	-2.96	0.85	-3.07
2-Propanol	0.27	-3.58	1.40	-2.85	0.66	-3.18
1-Propanol	0.22	-3.65	1.27	-2.90	0.75	-3.12

Table 3 Kinetic diameter of solvent and adsorbed amount by Propyl adsorbent

Solvent	Kinetic diameter [nm]	q [mmol/g]	Log q [-]
Ethyl acetate	0.52	5.57	-2.25
Methyl acetate	0.50	4.19	-2.38
THF	-	3.51	-2.45
MEK	0.50	2.88	-2.54
Acetone	0.47	2.39	-2.62
1-Butanol	0.50	1.09	-2.96
2-Propanol	0.47	1.40	-2.85
1-Propanol	0.47	1.27	-2.90

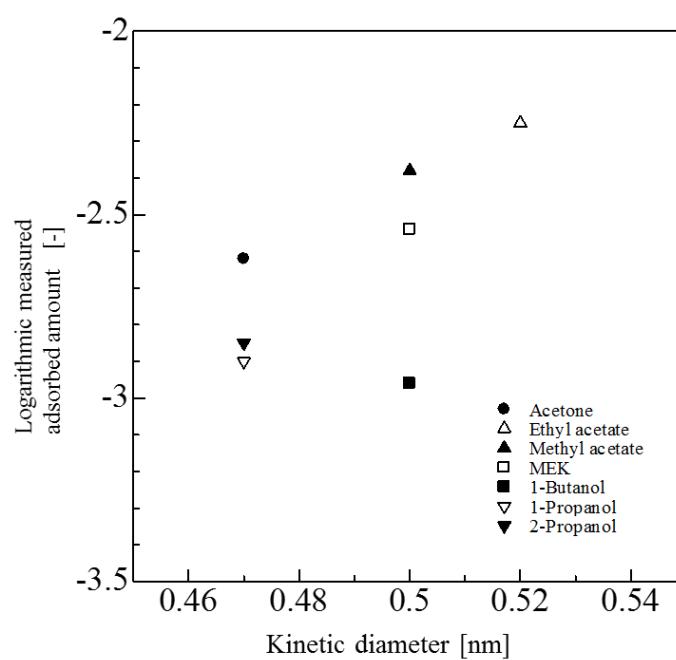


Fig. 5 Correlation between adsorbed amounts and kinetic diameter of molecules with Propyl hydrophobic silica adsorbent

親和性の影響を検討するために各吸着材の HSP 値と溶媒の HSP 値の差 R_a に注目した。溶媒の HSP 値および各吸着媒と溶媒の HSP 差 R_a および吸着量の対数を表 4 に示す。 R_a と吸着量の対数の関係性を図 6 に示す。図 4 より R_a と吸着量の対数の間には直線関係が存在していることが確認された。この結果、 R_a が小さくなるほど吸着量が増加する結果となった。Ethyl、Propyl および Phenyl 基を修飾した吸着媒と有機物の HSP 差 R_a と有機物吸着量間の相関係数を算出したところ、それぞれ $R=0.924$ 、 0.956 および 0.981 と非常に高い相関性を確認した。

Table 4 HSPs of solvents and amounts of solvent adsorbed to Ethyl-, Propyl- and Phenyl- modified silica adsorbents

Solvent	δ_d [(MPa) ^{1/2}]	δ_p [(MPa) ^{1/2}]	δ_h [(MPa) ^{1/2}]	$R_a(\text{ethyl-})$ [(MPa) ^{1/2}]	Log q (ethyl-) [-]	$R_a(\text{propyl-})$ [(MPa) ^{1/2}]	Log q (propyl-) [-]	$R_a(\text{phenyl-})$ [(MPa) ^{1/2}]	Log q (phenyl-) [-]
Acetone	15.5	10.4	7.0	6.7	-2.80	7.5	-2.62	11.3	-2.63
Ethyl acetate	15.8	5.3	7.2	3.6	-2.21	3.7	-2.25	8.5	-2.26
Methyl acetate	15.5	7.2	7.6	4.3	-2.56	5.0	-2.38	9.8	-2.28
THF	16.8	5.7	8.0	5.7	-2.47	5.6	-2.45	7.2	-2.15
MEK	16.0	9.0	5.1	5.6	-2.77	6.0	-2.54	9.3	-2.39
1-Butanol	16.0	5.7	15.8	11.2	-2.96	11.7	-2.96	13.8	-3.07
1-Propanol	16.0	6.8	17.4	12.9	-3.65	13.5	-2.90	15.4	-3.12
2-Propanol	15.8	6.1	16.4	11.7	-3.58	12.3	-2.85	14.6	-3.18

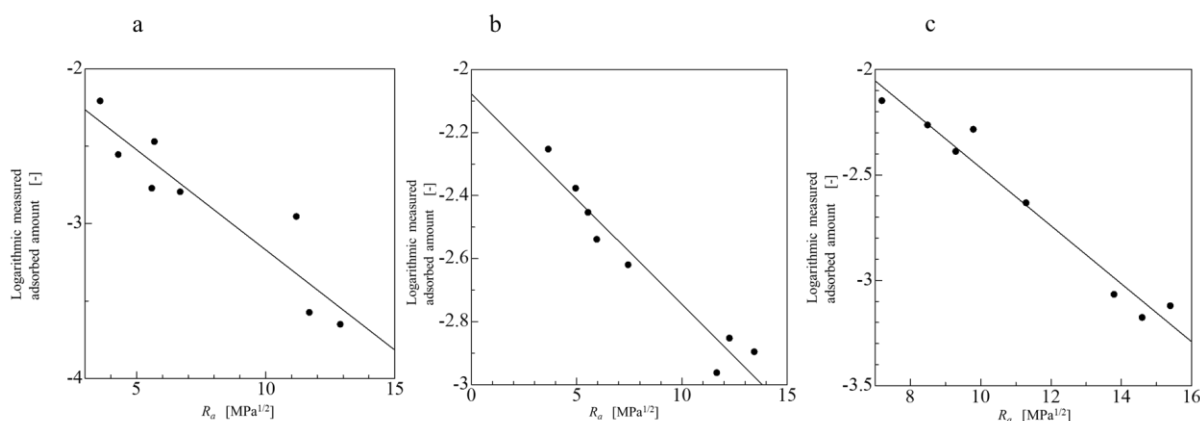


Fig. 6 Relationship between the separation of HSPs of solvent/modified adsorbent, calculated by the group contribution method, and adsorbed amounts of organic solvents

a: Ethyl, b: Propyl, c: Phenyl

以上の結果より吸着において吸着媒と目的物質の親和性が支配的であると考えられ、Ethyl、Propyl および Phenyl 基で修飾した吸着媒それぞれの Fig. 6 で表される関係性を式に表したところ以下の式が得られた。

$$\log q = -0.130R_a - 1.8784 \quad (5)$$

$$\log q = -0.067R_a - 2.0772 \quad (6)$$

$$\log q = -0.138R_a - 1.0820 \quad (7)$$

各吸着媒による有機溶媒の吸着量の測定値と、8種類の溶媒に対する HSP を用いた吸着量の計算値を Tables 5-7 に示す。Ethyl、Propyl および Phenyl 基を有する吸着媒による吸着量の実測値と推算値の平均偏差はそれぞれ 9.13 %、2.08 % および 2.33 % であった。またそれぞれの吸着媒における最大偏差は 22.33 %、3.59 % および 6.56 % であり、各吸着媒における吸着材における吸着量の実測値と推算値間の相関係数はそれぞれ 0.961、0.968 および 0.980 であった。この結果、吸着量推算式を用いることで、実験をすることなく HSP 差 R_a より吸着量を推算可能であると考えられる

Table 5 HSPs of solvents and amounts adsorbed to Ethyl-modified silica

	R_a [(MPa) ^{1/2}]	log q calculated	log q measured	Deviation [%]
Acetone	6.7	-2.74	-2.62	4.47
Ethyl acetate	3.6	-2.34	-2.25	3.76
Methyl acetate	4.3	-2.44	-2.38	2.44
THF	5.7	-2.62	-2.45	6.56
MEK	5.6	-2.60	-2.54	2.39
1-Butanol	11.2	-3.32	-2.96	12.21
1-Propanol	12.9	-3.54	-2.90	22.33
2-Propanol	11.7	-3.39	-2.85	18.90

Table 6 HSPs of solvents and amounts adsorbed to Propyl-modified silica

	R_a [(MPa) ^{1/2}]	log q calculated	log q measured	Deviation [%]
Acetone	7.5	-2.58	-2.62	1.73
Ethyl acetate	3.7	-2.32	-2.25	3.04
Methyl acetate	5.0	-2.41	-2.38	1.31
THF	5.6	-2.45	-2.45	0.23
MEK	6.0	-2.48	-2.54	2.51
1-Butanol	11.7	-2.86	-2.96	3.59
1-Propanol	13.5	-2.98	-2.90	2.73
2-Propanol	12.3	-2.90	-2.85	1.52

Table 7 HSPs of solvents and amounts adsorbed to Phenyl-modified silica

	R_a [(MPa) ^{1/2}]	log q calculated	log q measured	Deviation [%]
Acetone	11.3	-2.64	-2.63	0.32
Ethyl acetate	8.5	-2.26	-2.26	0.23
Methyl acetate	9.8	-2.43	-2.28	6.56
THF	7.2	-2.08	-2.15	3.17
MEK	9.3	-2.37	-2.39	0.67
1-Butanol	13.8	-2.99	-3.07	2.48
1-Propanol	15.4	-3.21	-3.12	2.75
2-Propanol	14.6	-3.10	-3.18	2.43

次に作成した関係式を用いることで、実験を行わなくても吸着量を予測することが可能かを検討した。検討した有機物として Dimethyl formamide (DMF) を選択した。吸着媒としては Ethyl 基を有する吸着媒を用いて実験を行った。DMF の HSP は $\delta_d=17.4$ 、 $\delta_p=13.7$ 、 $\delta_h=11.3$ および Ethyl 吸着媒との $R_a=12.7$ であった。式(6)を用いて吸着量を推算した場合、 $\text{Log } q=-3.59$ となった。DMF の吸着量の実測値は $\text{Log } q=-3.56$ であり偏差は 1.09 % であった。この結果より、吸着媒の HSP 値と吸着物質の HSP 差 R_a がわかることで吸着量を推算することが可能であると考えられる。

3.3.4 吸着量からの吸着媒表面の HSP の計算結果

吸着量と R_a の間に高い相関関係が存在していることを確認した。Sato らはガス溶解度と、溶質となる気体と溶媒の HSP 差 R_a の相関関係を用いて気体の HSP の推算が可能であると報告している^[6]。これはガス溶解度が気体-溶媒間の親和性に強く依存していることに基づいている。本研究の結果、本研究で用いたシリカ吸着媒による吸着機構では吸着媒と吸着物質の親和性が支配的であると見出した。そこで我々は、ガス溶解度と同様に相関関係を用いて吸着媒表面の HSP 算出を試みた。各疎水性シリカ吸着媒の HSP は 8 種類の有機物の吸着量から計算した。詳細な吸着媒の HSP の決定手順としては以下の手順となる。まず、吸着媒の HSP 値の仮値を入力する。次に、吸着媒の仮 HSP 値と各有機物の HSP 差 R_a を求める。 R_a と $\log q$ (吸着量の対数)間の相関係数を求める。その後、 $\log q$ と R_a の相関係数が最も高くなるように吸着媒の HSP を算出した。

EtTMS、PrTMS、PhTMS で修飾した各疎水性シリカ吸着媒の吸着量の対数と、吸着媒と溶媒の HSP 値から算出した R_a 値は、 $R_{\text{ethyl}} = 0.951$ 、 $R_{\text{n-propyl}} = 0.991$ および $R_{\text{phenyl}} = 0.978$ であった。吸着量と R_a の相関関係より求めた各シリカ吸着媒の HSP 値を Table 8 に示す。

ここで、 R_a はグループ寄与法による値と今回の直線関係から求めた推算値との間の HSP の差を表す。Ethyl および Propyl 基の推算値とグループ寄与法での値の間の R_a は 4.4 以下であった。しかし、Phenyl 基の R_a は 6.7 である。吸着量から推算した HSP は実測結果に則した値である。今回検討した溶媒の δ_d の値は 15.0~17.0 の範囲で検討を行った。そのため高 δ_d 領域について検討することができず Phenyl 基で修飾した吸着媒の HSP 値がグループ寄与法による結果と比較して異なると考えられる。 δ_d の値が 18.0 以上の溶媒を用いて検討を行うことで、より信頼できる値が得られると考えられる。DMF を用いた式の精度実験の結果を考慮すると HSP 理論を用いる事で吸着量の予測が可能である。また、本実験の結果より、同じ吸着媒による吸着量の変化は、吸着媒表面と吸着質との水素結合力や双極子間力といった親和性が支配的であると考えられる。

Table 8 Difference in HSP value of each adsorption in each calculation method

functional group	δ_d [(MPa) ^{1/2}]	δ_p [(MPa) ^{1/2}]	δ_h [(MPa) ^{1/2}]	δ_t [(MPa) ^{1/2}]	R_a [(MPa) ^{1/2}]
Ethyl (Group contribution method)	14.4	4.4	5.1	15.9	-
Ethyl (estimated value)	14.5	0.0	4.7	15.2	4.4
Propyl (Group contribution method)	14.9	3.5	4.6	16.0	-
Propyl (estimated value)	15.6	5.3	7.1	18.0	3.4
Phenyl (Group contribution method)	19.7	3.3	4.4	20.5	-
Phenyl (estimated value)	16.8	6.0	6.7	19.1	6.7

3.4 結言

本章では、吸着現象に対して Hansen 溶解度パラメータ理論の適応を試みた。実験の結果、吸着量と吸着媒表面-吸着物質間の HSP 差 R_a の間には相関関係が存在している事を見出した。また、この相関関係を用いる事で吸着量の予測が可能であった。また、吸着量と R_a の関係を用いる事で吸着媒表面の HSP を決定可能であることが示唆された。しかし、今回用いた系は水-有機 2 成分混合液系における有機物の吸着のみ検討を行っている。水の HSP は非常に特異的な値を示し、今回の検討では吸着媒-吸着質間の London 分散力や水素結合力といった親和性だけに焦点を当てていた。そのため有機 2 成分における吸着機構についても検討を行う必要がある。Hansen 溶解度パラメータを用いることで吸着における親和性を簡便に数値化することが可能であることが示唆された。吸着定数の物理的な意味づけや新たな吸着式の構築が期待される。

参考文献

- [1] Bandosz, T. J., Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation PREFACE. In Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, Bandosz, T. J., Ed. Elsevier Academic Press Inc: San Diego, **2006**; Vol. 7, pp V-VI.
- [2] Schoenecker, P. M., Carson, C. G., Jasuja, H., Flemming, C. J. J., Walton, K. S., *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, 51 (18), 6513-6519.
- [3] Abe, I., *Ore science*, **2002**, 2(5), 275-281.
- [4] Kano, F., Abe, I., Kamaya, H., Ueda, I., *Surface Science* **2000**, 467 (1-3), 131-138.
- [5] Abe, I., Iwasaki, S., Iwata, Y., Kominami, H., Kera, Y., *Tanso*, **1998**, 1998(185), 277-284
- [6] H. Marsh, F. RodriguezReinoso, *Activated Carbon*, **2006**, 1–536.
- [7] Moreno-Castilla, C., ADSORPTION OF ORGANIC SOLUTES FROM DILUTE AQUEOUS SOLUTIONS. In Adsorption by Carbons, Bottani, E. J.; Tascon, J. M. D., Eds. Elsevier Science By: Amsterdam, **2008**, 653-678.
- [8] M.J. Kamlet, R.M. Doherty, M.H. Abraham, R.W. Taft, *Carbon*, **1985**, 23, 549–554.
- [9] S.J. Zhang, X.T. Liu, T. Karanfil, *Separation Purification Technology*, **2013**, 117, 111–117.
- [10] Hiroko, Y., Mitsuhiro, H., *Journal of the Society of Fiber Science and Technology*, **1987**, 43(7), 348-353
- [11] Hildebrand, J. H., Scott, R. L. *Regular Solutions*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, **1962**
- [12] Hildebrand, J. H., Scott, R. L. *The Solubility of Nonelectrolytes*, 3rd ed.; Dover Publications Inc.: New York, **1950**.
- [13] Ham, H. T., Choi, Y. S., Chung, I. J., *Journal of Colloid and Interface Science*, **2005**, 286 (1), 216-223.
- [14] Hansen, C. M.; *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*; CRC Press: Boca Raton, FL, **1999**.
- [15] Hansen, C. M., Smith, A. L., *Carbon*, **2004**, 42 (8-9), 1591-1597.
- [16] Sato, T., Hamada, Y., Sumikawa, M., Araki, S., Yamamoto, H., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2014**, 53(49), 19331-19337.
- [17] Araki, S., Gondo, D., Imasaka, S., Yamamoto, H., *Journal of Membrane Science*, **2016**, 514, 458-466.
- [18] C.Y. Wang, J.Z. Zheng, Z.X. Shen, Y. Lin, A.T.S. Wee, *Thin Solid Films*, **2001**, 397, 90-94.
- [19] Yasuhara, S., Chung, J., Tajima, K., Yano, H., Kadomura, S., Yoshimaru, M., Matsunaga, N., Samukawa, S., *Journal of Physics D-Applied Physics*, **2009**, 42 (23), No.235201.

[20] Demircioglu, Z., Ozdemir, F. A., Dayan, O., Serbetci, Z., Ozdemir, N., *Journal of Molecular Structure* **2018**, 1161, 122-137.

[21] Yang, J., Chen, J. R., Song, J. H., *Vibrational Spectroscopy*, **2009**, 50 (2), 178-184.

[22] Yoshida, H., Ehara, A., Matsuura, H., *Chemical Physics Letters* **2000**, 325 (4), 477-483.

第四章

Hansen 溶解度パラメータを用いた微粒子表面 の特性評価

4.1 緒言

高分子用いた材料開発において材料 1 種類のみで目的の機能を発現させることが難しいため、高分子を単独で材料に使用することはほとんど無い。そのため目的の機能を発現させるために、他の材料と組み合わせて使用されている^[1-4]。代表的な加工手法としては、無機材料を添加する手法^[1,2]、繊維による強化^[3,5]およびラミネート加工^[4,6]が挙げられる。その中でも熱伝導性や強度を向上させるため、銅や TiO_2 等の無機材料を添加する手法が工業的に広く用いられている^[7,8]。目的の機能を最大限に発揮するためには、添加剤をベースとなる高分子中に高分散をさせる必要がある^[1,9,10]。高分散をさせるための手法として、添加剤である微粒子表面にシランカップリングや脂肪酸などで表面処理する手法がある^[9,10]。シランカップリング処理を行った TiO_2 をシリコンゴム中に添加することで、ゴム中での分散性が向上する。さらに、未処理の TiO_2 を添加した場合と比較して、誘電特性と引っ張り強度が向上すると報告がされている^[11]。また Mallakpour らは、シランカップリング処理した TiO_2 微粒子を PVA に添加することで、純粋な PVA と比較して熱安定性が向上したと報告している^[2]。上記のように微粒子に表面処理を行うことで、ポリマー中で高分散させることができ、目的の機能性の発現または向上が期待できる。しかし、表面処理を行う際の表面処理剤の選定は、種類が多くそれぞれ特性が異なるため、最適なシランカップリング剤の選定を行うことは困難である。そのため、表面処理剤の選定は過去の経験則に基づいている。しかし、経験則に基づいた選定では時間や試薬などのコストが大量に必要となること、また明確な指標がないため新たな組み合わせごとにトライ&エラーを繰り返さなくてはならず、開発速度が大幅に遅れるという問題がある。そのため、最適な表面処理剤の選定または分散媒の選定を行うための数値的指標が求められている。

本研究では、分散性の評価およびカップリング剤の選定指標として Hansen 溶解度パラメータ (HSP)理論に注目した^[12]。HSP は凝集エネルギー密度の平方根で表される物性値である。C. M.

Hansen によって 1200 種類以上の有機化合物および 500 種類以上のポリマーの HSP 値が報告されている^[12, 13]。近年では、フラーレン^[14]、カーボンナノチューブ^[15]およびアスファルテン^[16]といった炭素化合物の HSP 値が報告されている。また、界面活性剤^[17]や気体^[18]等の HSP 値も報告されている。応用例としては、HSP を使用した抽出量の評価^[19]および膜分離^[20]など幅広い分野において物質間の親和性評価や溶媒-溶質選定に応用されている^[13]。また近年では、HSP はポリマー複合材料開発に応用されている。報告の一つとして、HSP を用いて複合材料の機械的強度を評価している^[21]。また、Lu らは形状記憶ポリマー(SMP)の化学反応性形状記憶効果(SME)の分子構造と添加物の組み合わせの構成関係と作動機構について現象論的熱力学モデルを提案しており、その中で溶解度パラメータをファクターとして用いている^[22]。HSP はポリマーおよびポリマー複合材料開発における特性評価や材料選定において評価指標や選定基準として応用が期待されている。

HSP 理論を用いた微粒子分散および表面処理効果の検討においては、Wieneke らが TiO₂ の HSP 値と分散性について報告している^[23]。また、Sho らは脂肪酸で表面処理した ZrO₂ の HSP 値について報告している^[24]。しかし既存の報告では、未処理または脂肪酸による表面処理についての報告が大半であり、シランカップリング処理に関する HSP の報告は少ない。数少ない報告の内、Su らはシランカップリング処理を行ったナノシリカを用いて Polydimethylsiloxane 複合架橋膜を調製し、機械的特性を評価している。その報告の中で膜の引っ張り強度の向上について HSP を用いて検討を行っている^[25]。しかし、脂肪酸およびシランカップリング処理の報告を合わせても、表面処理前後の微粒子表面 HSP 値の変化について検討した例は少ない。

本研究では、報告例が殆んどない上に、ゴムの強度および電気特性の向上といった点で重要である銅粒子に注目した^[8]。銅粒子を有機溶媒中に分散させ粒子径を測定した。粒子径測定の結果を元に各溶媒に対する粒子の親和性を評価した。親和性評価結果より Hansen 溶解球法を用いて、銅粒子表面の HSP 値を求めた。さらに、銅微粒子表面にシランカップリング処理を行った。シランカップリング処理後の銅微粒子表面の HSP 値を分散性評価からの Hansen 溶解球法により求めた。シランカップリング処理を行ったことによる HSP 値の変化について検討を行った。シランカップリング剤はポリマー等の非極性物質への分散性向上を想定し、疎水性のシランカップリング剤を選定した^[20, 22]。

4.2 実験試料および実験方法

4.2.1 実験試料

本研究に用いた金属微粒子および有機溶媒は和光純薬工業株式会社製の試薬を用いた。有機溶媒は特級試薬を用いた。銅粒子は Sigma Aldrich 社製の 1 次粒径が 40~60 nm の試薬を用いた。粒子の表面処理に用いたシランカップリング剤は東京化成工業株式会社製の試薬を用いた。本実験で銅粒子に修飾するシランカップリング剤として Phenyltrimethoxysilane (PhTMS)、Methyltrimethoxysilane (MTMS)、Ethyltrimethoxysilane (ETMS)、n-Propyltrimethoxysilane (PrTMS)、Isobutyltrimethoxysilane (IbTMS)および Hexyltrimethoxysilane(HTMS)を使用した。各シランカップリング剤の分子構造を Fig. 1 に示す。シランカップリング剤の HSP 値はグループ寄与法の 1 種である van Krevelen & Hoftyzer 法(K&H 法)より算出した^[26,27]。シランカップリングの HSP を実験的に決定していないのは、シランカップリング剤は液体であるため、Hansen 溶解球法による評価が困難であるからである。難しい理由として、液体であるため幅広い種類の有機溶媒に相溶しやすく、目視などによる溶解性の評価が難しいからである。また、シランカップリング剤は水やエタノールと反応する。そのため、使用できる溶媒に偏りが生じ、正確な HSP が算出できないと考えられる。以上の理由などにより、グループ寄与法を用いて HSP 値の算出を試みた。

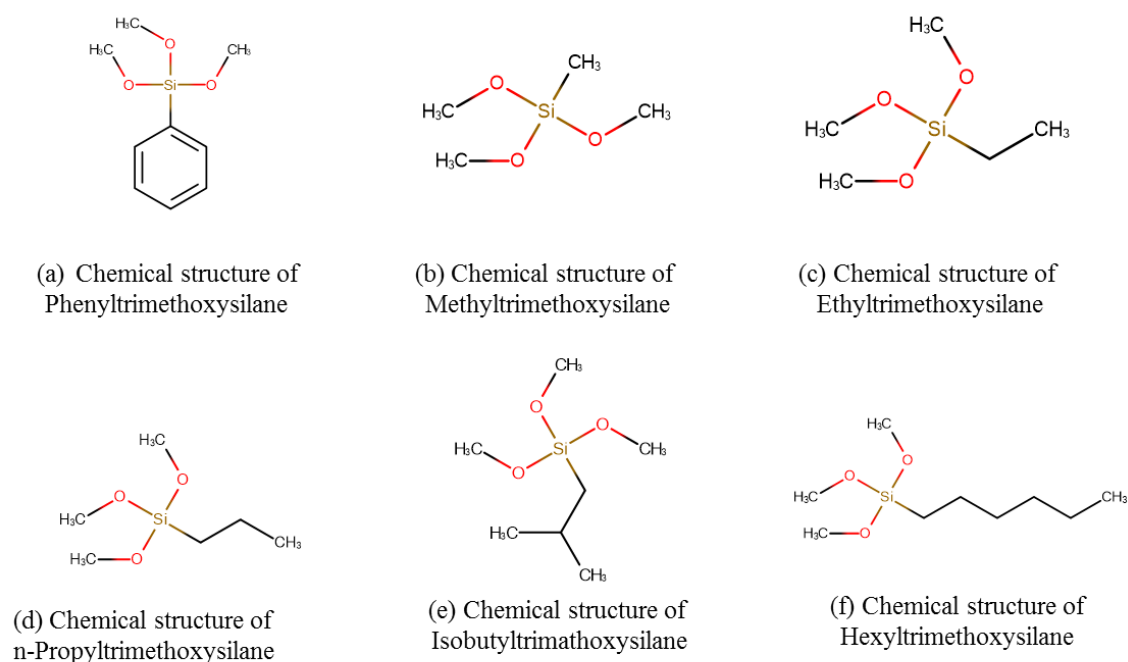


Fig. 1 Chemical structure of silane coupling agent
(a)Phenyltrimethoxysilane, (b)Methyltrimethoxysilane, (c)Ethyltrimethoxysilane,
(d)n-Propyltrimethoxysilane, (e)Isobutyltrimethoxysilane and (f)Hexyltrimethoxysilane

4.2.2 実験方法

4.2.2.1 表面処理方法

銅粒子（一次粒径：40～60 nm）500 mg をエタノール水溶液(Ethanol:90 wt%) 20 mL に添加した。添加後攪拌させながら各種シランカップリング剤それぞれを最適添加量加えて 60 分間攪拌した。攪拌後、遠心分離により粒子を回収し、80 °Cで 60 分間乾燥した。乾燥した粒子を回収後 FT-IR (FT-IR-6800, JASCO)を用いて、KBr 法で粒子表面の官能基を評価した。表面処理後の各銅粒子を PhTMS-Cu、MTMS-Cu、ETMS-Cu、PrMTS-Cu、IbTMS-Cu および HTMS-Cu と呼ぶ。また、各シランカップリング剤の最適添加量は以下の式より算出した。

$$x = \frac{S_m \times g}{\theta_m} \quad (9)$$

$$\theta_m = \frac{N_A \times 1.3E^{-19}}{M} = \frac{78300}{M} \quad (10)$$

ここで、x は最適添加量[g]を表し、 S_m は微粒子の比表面積[m²/g]、g は微粒子重量[g]、 θ_m はシランカップリング剤の理論最小被覆面積[m²/g]を表す。 N_A はアボガドロ定数[mol⁻¹]を表し、M はシランカップリング剤のモル質量[g/mol]を表す。また、 $1.3E^{-19}$ はシランの加水分解後のシロキサン結合が形成する 3 角形の面積[m²]を表す。

4.2.2.2 分散性評価方法

HSP を実験的に決定するためには、HSP が既知の溶媒に対する目的物の溶解性を評価し Hansen 溶解球法により決定する。しかし、本研究で用いた銅粒子は溶媒に溶解しないため、有機溶媒中における粒子の粒子径の大小および分散安定性試験を基に HSP の決定を行った。つまり、粒子と溶媒間の親和性が高いほど、粒子-溶媒間の相互作用が強くなり、粒子同士が凝集せずに単分散に近い状態となり測定される粒子径は 1 次粒径に近づく。反対に親和性が低いほど、粒子同士が凝集し、1 次粒径から離れるという考え方に基づいている。

未処理の銅粒子および表面処理を行った銅粒子 10 mg につき 20 mL の純溶媒を加え、24 時間静置した。その後、5 分間の超音波処理を行い、粒径アナライザーによる粒子径の測定を行った。本研究では、濃厚系粒径アナライザー（大塚電子株式会社, FPAR-1000）を用いて動的光散乱法に

より、有機溶媒中での銅粒子の粒子径を測定した。本装置の適正粒径範囲は 3 nm~5 μm であるため、本研究で用いる銅粒子の粒径は条件を満たしている。未処理の銅粒子に関しては分散媒として有機溶媒 23 種で測定を行った。PhTMS では 19 種、MTMS では 16 種、ETMS では 16 種、PrTMS では 17 種、IbTMS では 16 種および HTMS では 16 種の溶媒で粒子径測定を行った。したがって、表面処理後の銅粒子は合計 100 系で分散実験を行った。また、粒子径測定前の超音波処理の時間 (5~30 分) を変化させ、超音波処理の影響について検討を行ったが、粒子径の大きな変化等の影響がないことを確認している。未処理の銅粒子に関しては分散安定性実験を行い、粒子径と合わせて溶媒に対する親和性評価を行った。分散安定性評価実験方法は粒子径測定と同じ溶媒にて評価を行った。試料調製としては、銅微粒子 1 mg に対して溶媒を 20 mL 添加した。超音波処理時間は 5 分間行った。超音波処理後、スクリー管を静置させ、3 時間後に観察し、分散安定性を目視評価した。各微粒子について使用した溶媒が全て同じではないのは Hansen 溶解球法により HSP 値を求める際、3D グラフ上でばらついており、かつ球の周りが貧溶媒で囲まれている必要がある。そのため、各材料において球の相互作用半径および 3D グラフ上での位置が異なるため選定した溶媒が異なっている。

4.3 実験結果

4.3.1 微粒子表面キャラクタリゼーション

各シランカップリング処理後の銅粒子の FT-IR 分析結果を Fig. 2 に示す。全てのシランカップリング処理後の銅粒子で確認できる 600 cm^{-1} 付近のピークは Cu-O 結合に由来するピークである^[28]。同様に、 1000 cm^{-1} 付近のピークは Si-O-Si-結合に由来するピークである^[29, 30]。PhTMS-Cu で確認できる $3000\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ の領域で観測されるスペクトルは、ベンゼン誘導体の C-H 伸縮振動に由来するピークである^[31]。芳香族間の C-C 伸縮のピークは $1200\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ の範囲で観察され、PhTMS-Cu においても確認できる^[31]。また、飽和脂肪族炭化水素を有機側鎖に持つシランカップリング剤で処理した銅粒子で見られる 1403 cm^{-1} のピークは H-C-H の曲げ振動を表す^[32, 33]。ETMS-Cu で見られる 1250 cm^{-1} のピークは Si-C₂H₅ 振動と判断することができる^[32]。また、IbTMS-Cu で見られる $2800\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ のピークはメチン基の伸縮振動のピークである^[33]。 1300 cm^{-1} 付近に見られるピークはメチン基の変角振動に由来するピークである。また $700\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ の範囲で確認できるピークはメチン基由来の C-C 骨格振動のピークである^[33]。以上の結果より、各表面処理後の銅粒子に対して目的の官能基を導入できたことを確認した。

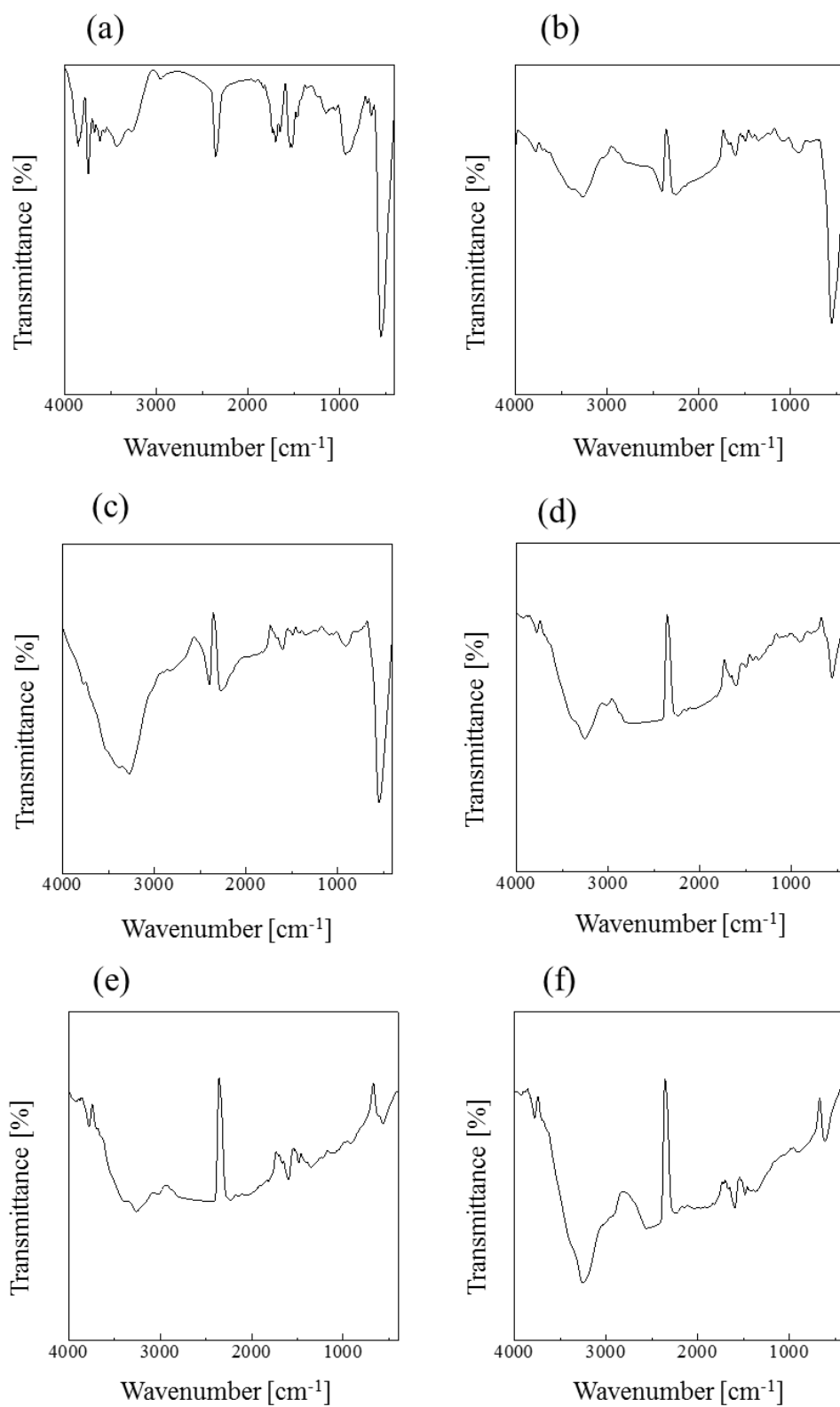


Fig. 2 FT-IR spectra of silane coupling agent modified Cu particles
 (a)PhTMS-Cu (b) MTMS-Cu, (c) ETMS-Cu, (d) PrTMS-Cu, (e) IbTMS-Cu and (f) HTMS-Cu

4.3.2 シランカップリング剤の HSP 推算結果

グループ寄与法の一つである K&H 法^[23]のパラメータを追加した改良型 K&H 法^[20]により求めたシランカップリング剤の HSP を Table 1 に示す。置換している官能基が鎖式炭化水素類のシランカップリング剤の HSP 値は炭素数が増加するほど極性項である δ_p と δ_h の値が減少する傾向を確認した。これは HSP 理論では炭化水素類は極性の相互作用が起こらないため、 δ_p および δ_h の値は 0 に近い値を示す^[4]。そのため分子全体の極性の度合いを考えた際に、炭化水素部の割合が増加するにつれて極性項の値が低下したと考えられる。またこれは、Hansen らが報告している炭素数の異なるアルコール類についても同様な傾向が存在する^[4]。

Table 1 HSPs of other silane coupling agents calculated by the group contribution method

Solvent	δ_d [(MPa) ^{1/2}]	δ_p [(MPa) ^{1/2}]	δ_h [(MPa) ^{1/2}]	δ_t [(MPa) ^{1/2}]
PhTMS	19.5	4.4	2.5	20.1
MTMS	15.1	15.3	11.2	24.2
ETMS	15.5	11.5	9.7	21.6
PrTMS	15.7	9.2	8.7	20.2
IbTMS	15.2	7.1	8.4	18.8
HTMS	16.1	4.7	6.9	18.1

4.3.3 銅粒子表面の HSP 算出結果

使用した溶媒と溶媒の HSP 値および分散安定性評価実験と粒子径測定結果を Table 2 に示す。表の Point の数値は粒子径測定結果および分散安定性評価の Score 値の合計値を表している。本実験では、Point の値が 2、つまり粒子径測定結果および分散安定性評価の 2 つの実験で Score 1 となった溶媒のみを良溶媒と評価している。数種の溶媒における分散安定性評価結果の例を Fig. 3 に示す。左から DMSO、THF、GBL および Methanol を用いたときの写真である。Methanol を用

いたときの粒子径測定結果では貧良の閾値である 250 nm に近い粒子径が測定された。しかし、分散安定性が悪いため貧溶媒と評価している。また、有機溶媒中の銅粒子の粒子径評価および分散安定性評価結果より作成した Hansen 溶解球を Fig. 4 に示す。Fig. 4 の Hansen 溶解球より銅粒子の HSP 値は $\delta_d=16.7$ 、 $\delta_p=17.1$ 、 $\delta_h=6.5$ および $\delta_i=24.8$ (MPa)^{1/2} と決定された。

得られた銅粒子の HSP 値は双極子間力を表す δ_p の値が高い結果となった。この理由としては、金属が導体であるため、分子内で常に分極している。そのため、極性を表す δ_p の値が高くなったと考えられる。



Fig. 3 Example of dispersion stability evaluation experiment results
(From the left, DMSO, THF, GBL and methanol)

Table2 Solubility score of Cu particles in some organic solvents and Hansen solubility parameters of used organic solvents
(Point represents the sum of the value of score. The value of point was evaluated as 2 as a good solvent and 1 and 0 as a poor solvent)

Solvent	δ_d [(MPa) ^{1/2}]	δ_p [(MPa) ^{1/2}]	δ_h [(MPa) ^{1/2}]	Particle size [nm]	Score (Particle size) [-]	Score (Dispersion stability) [-]	Point [-]
γ -Butyrolactone (GBL)	18.0	16.6	7.4	211.3	1	1	2
Acetonitrile	15.3	18.0	6.1	226.2	1	1	2
Methanol	14.7	12.3	22.3	240.6	0	0	0
Methyl Ethyl Ketone (MEK)	16.0	9.0	5.1	255.0	0	0	0
Benzyl Alcohol	18.4	6.3	13.7	265.9	0	0	0
Acetone	15.5	10.4	7.0	288.5	0	0	0
N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP)	18.0	12.3	7.2	293.1	0	1	1
N-Methyl Formamide	17.4	18.8	15.9	302.3	0	1	1
Dimethyl Sulfoxide (DMSO)	18.4	16.4	10.2	303.8	0	0	0
1,4-Dioxane	17.5	1.8	9.0	369.4	0	0	0
Tetrahydrofuran (THF)	16.8	5.7	8.0	408.2	0	0	0
N,N-Dimethyl Acetamide	16.8	11.5	9.4	422.6	0	0	0
Ethyl Benzoate	17.9	6.2	6.0	422.7	0	0	0
Dimethyl Formamide (DMF)	17.4	13.7	11.3	444.6	0	1	1
Ethanol	15.8	8.8	19.4	479.6	0	0	0
Chloroform	17.8	3.1	5.7	496.7	0	0	0
Formamide	17.2	26.2	19.0	497.6	0	0	0
Toluene	18.0	1.4	2.0	1026.4	0	0	0
Cyclohexane	16.8	0.0	0.2	1871.1	0	0	0

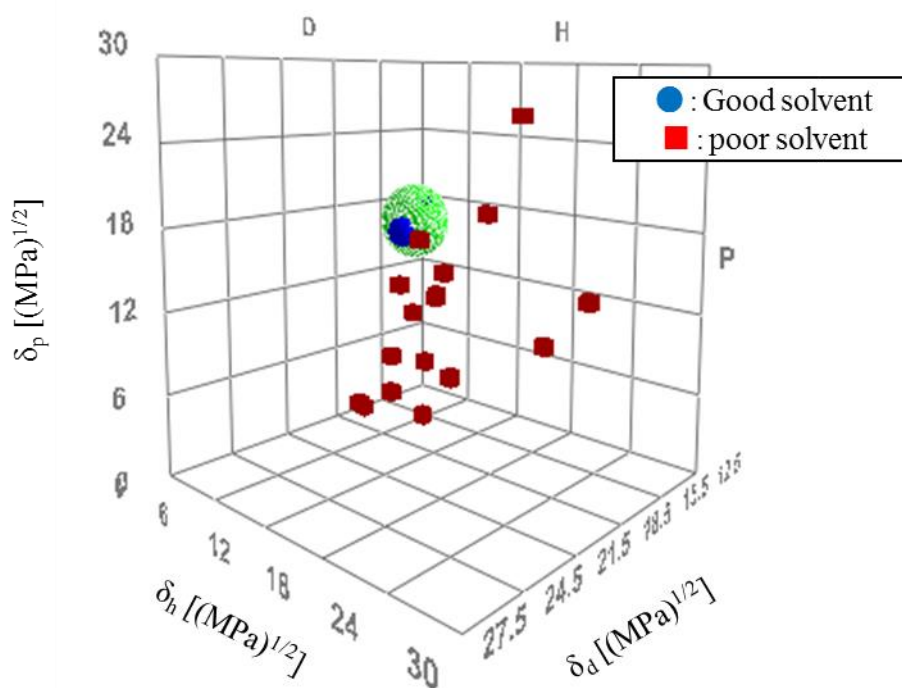


Fig. 4 HSP 3D diagram of Cu particles with HSPs of organic solvents used in this work. Blue balls are “good” solvents, and red cubes are “poor” solvents

表面処理を行った銅粒子の有機溶媒中の粒子径測定結果と使用した溶媒の HSP 値を Table 3 に示す。粒子径測定結果より作成した各表面処理後の銅粒子の Hansen 溶解球を Fig. 5 に示す。ま

た、Fig. 5 より求めた各表面処理後の銅粒子の HSP 値を Table 4 に示す。Table 4 の結果は表面処理を行うことで未処理の銅粒子から HSP 値が変化していることを示している。

Table 3-1 Solubility score of surface treated Cu particle in some organic solvents and HSP values of the organic solvents

Solvent	δ_d [(MPa) ^{1/2}]	δ_p [(MPa) ^{1/2}]	δ_h [(MPa) ^{1/2}]	PhTMS-Cu		MTMS-Cu		ETMS-Cu	
				Particle size [nm]	Score	Particle size [nm]	Score	Particle size [nm]	Score
1,4-Dioxane	17.5	1.8	9.0	497.2	0	-	-	374.3	0
Acetone	15.5	10.4	7.0	-	-	264.8	0	262.8	1
Acetonitrile	15.3	18	6.1	199.7	0	242.4	0	241.8	1
Benzyl Alcohol	18.4	6.3	13.7	150.6	1	252.5	0	269.2	1
Chloroform	17.8	3.1	5.7	199.1	0	265.2	0	605.2	0
Cyclohexane	16.8	0	0.2	1871.1	0	1098.8	0	1181.5	0
Dimethyl Formamide (DMF)	17.4	13.7	11.3	515.3	0	208.1	1	212.8	1
Dimethyl Sulfoxide (DMSO)	18.4	16.4	10.2	244.5	0	282.6	0	44.3	0
Ethanol	15.8	8.8	19.4	523.8	0	233.8	1	250.5	1
Ethyl Benzoate	17.9	6.2	6	173.6	1	-	-	202.1	1
Formamide	17.2	26.2	19	470.8	0	-	-	-	-
Methanol	14.7	12.3	22.3	189.9	0	240.6	0	197.7	1
Methyl Ethyl Ketone (MEK)	16	9	5.1	201.3	0	241.6	0	-	-
Methyl Isobutyl Ketone (MIBK)	15.3	6.1	4.1	177.4	0	-	-	-	-
N,N-Dimethyl Acetamide	16.8	11.5	9.4	285.1	0	195.2	1	220.1	1
N-Methyl Formamide	17.4	18.8	15.9	196.6	0	190.8	1	-	-
N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP)	18	12.3	7.2	162.3	1	172.3	1	185.0	1
Tetrahydrofuran (THF)	16.8	5.7	8	183.4	0	425.0	0	620.3	0
Toluene	18	1.4	2	736.4	0	1266.4	0	1146.8	0
γ -Butyrolactone (GBL)	18	16.6	7.4	187.4	0	200.5	1	206.9	1

Table 3-2 Continued

Solvent	δ_d [(MPa) ^{1/2}]	δ_p [(MPa) ^{1/2}]	δ_h [(MPa) ^{1/2}]	PrTMS-Cu		IbTMS-Cu		HTMS-Cu	
				Particle size [nm]	Score	Particle size [nm]	Score	Particle size [nm]	Score
1,4-Dioxane	17.5	1.8	9.0	-	-	437.7	0	330.3	0
Acetone	15.5	10.4	7.0	281.1	0	248.2	0	283.7	0
Acetonitrile	15.3	18	6.1	243.9	0	237.6	0	-	-
Benzyl Alcohol	18.4	6.3	13.7	280.6	0	205	1	-	-
Chloroform	17.8	3.1	5.7	273.4	0	248.8	0	234.5	1
Cyclohexane	16.8	0	0.2	1109.7	0	879.9	0	1195.8	0
Dimethyl Formamide (DMF)	17.4	13.7	11.3	220.1	1	223.3	1	249.9	0
Dimethyl Sulfoxide (DMSO)	18.4	16.4	10.2	204.7	1	217.9	1	240.9	0
Ethanol	15.8	8.8	19.4	256	0	380.2	0	528	0
Ethyl Benzoate	17.9	6.2	6	217.3	1	218.9	1	206.1	1
Formamide	17.2	26.2	19	-	-	-	-	-	-
Methanol	14.7	12.3	22.3	248.6	0	613.1	0	350	0
Methyl Ethyl Ketone (MEK)	16	9	5.1	252.9	0	240.2	0	227.8	1
Methyl Isobutyl Ketone (MIBK)	15.3	6.1	4.1	-	-	-	-	177.1	1
N,N-Dimethyl Acetamide	16.8	11.5	9.4	211.8	1	289.4	0	440.6	0
N-Methyl Formamide	17.4	18.8	15.9	206.3	1	-	-	-	-
N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP)	18	12.3	7.2	184.3	1	-	-	401.8	0
Tetrahydrofuran (THF)	16.8	5.7	8	502.4	0	496	0	277.3	0
Toluene	18	1.4	2	757.9	0	1074	0	579.6	0
γ -Butyrolactone (GBL)	18	16.6	7.4	207.3	1	200.4	1	218.6	1

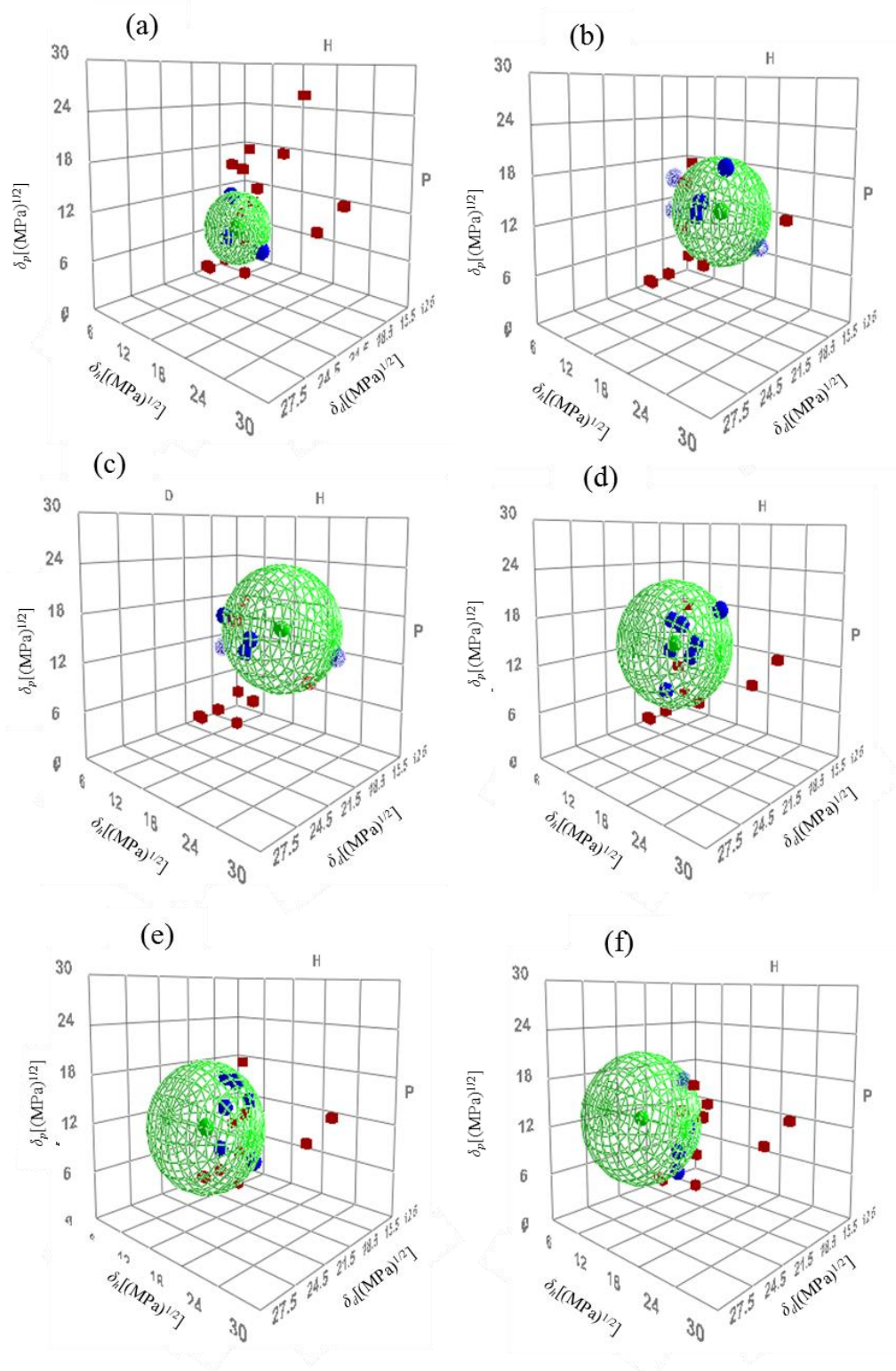


Fig. 5 HSP 3D diagram of treated Cu particles with HSPs of organic solvents used in this work.: Blue balls are “good” solvents, and red cubes are the “poor” solvents:
 (a)PhTMS-Cu (b) MTMS-Cu, (c) ETMS-Cu, (d) PrTMS-Cu, (e) IbTMS-Cu and (f) HTMS-Cu

Table 4 HSPs of modified copper particles

Sample	δ_d [(MPa) ^{1/2}]	δ_p [(MPa) ^{1/2}]	δ_h [(MPa) ^{1/2}]	δ_t [(MPa) ^{1/2}]
Cu (Not modification)	16.7	17.1	6.5	24.8
PhTMS-Cu	18.7	8.6	9.7	22.7
MTMS-Cu	16.3	12.6	13.5	24.6
ETMS-Cu	15.5	15.1	14.1	25.8
PrTMS-Cu	18.8	13.8	9.5	24.2
IbTMS-Cu	21.1	11.0	9.1	24.4
HTMS-Cu	19.1	10.5	0.3	21.8

Fig. 6 に Hansen の 3D グラフ上における各シランカップリング処理を行った銅粒子表面の HSP 変化 (ベクトル変化)を示す。シランカップリング処理を行ったすべての銅粒子において、変化の程度に差はあるが、処理を行ったシランカップリング剤の方向に HSP 値が変化していることがわかる。表面修飾を行った各銅粒子において、カップリング剤の有機側鎖が長くなるほど分散力項 δ_d の値は高くなる傾向を示した。分散力項は van der Waals 力の影響を強く受けるため、粒子表面に分子が結合することで分散力項が向上したと考えられる。また、HTMS を修飾した銅粒子の水素結合力項が著しく低い結果となった。カップリング剤のシラノール基と銅粒子表面の水酸基が結合し、極性が低いと考えられる鎖状側鎖が粒子外側に配向する。HTMS-Cu 表面は強い疎水性を示すと考えられ、そのために δ_h の値は低下した。各銅粒子の双極子間力項および水素結合力項を比較すると、修飾したカップリング剤の有機側鎖の化学構造が対称である銅粒子は水素結合力項の方が高い結果となった。反対に非対称の銅粒子は双極子間力項の方が高い傾向が示された。有機側鎖の非対称性から分子内で分極が起こることが原因であると考えられる。Fig. 7 にシランカップリング分子の結合モデルを示す。分極により双極子間力項の影響が高まり、 δ_p の値が支配的となった。この考えは K&H 法において、分子構造内に対称性を持つ物質に対してその対称面の数によって極性力項に 0~0.5 の補正を掛けている点からも妥当な結果であると考えられる^[23]。このように、今回算出されたシランカップリング剤およびシランカップリング処理後のナノ粒子表面の HSP 値は有機側鎖の化学構造や化学的性質を強く反映していると考えられる。

今回得られた各銅粒子と HSP 値の差 R_a の値が小さいポリマーをそれぞれ選定した。ポリマーの HSP 値は Hansen solubility parameters in practice (HSPiP) 5th edition に登録されているポリマーの

値から探索した。探索結果を Table 5 に示す。HSP 値が変化することにより、親和性が良いとされるポリマーが変化していることがわかる。表面処理による微粒子表面の HSP 値変化を正確に把握することで、ポリマーとの複合材料開発において材料選定に役立てることができると考えられる。

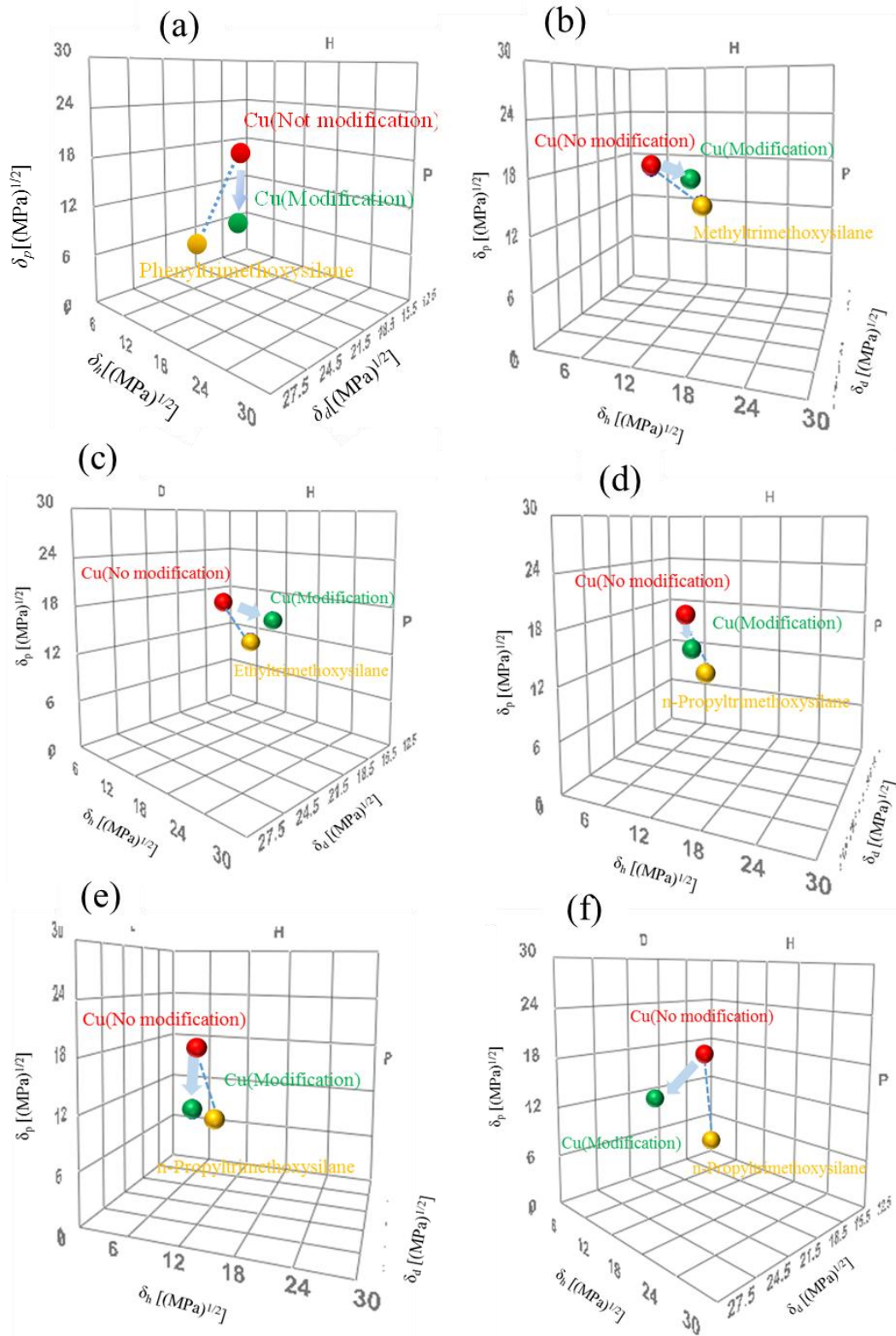


Fig. 6 HSPs 3D diagram of Cu particle, surface preparation Cu particle and silane coupling agents. (a)Phenyltrimethoxysilane, (b)Methyltrimethoxysilane, (c)Ethyltrimethoxysilane, (d)n-Propyltrimethoxysilane, (e)Isobutyltrimethoxysilane and (f)Hexyltrimethoxysilane

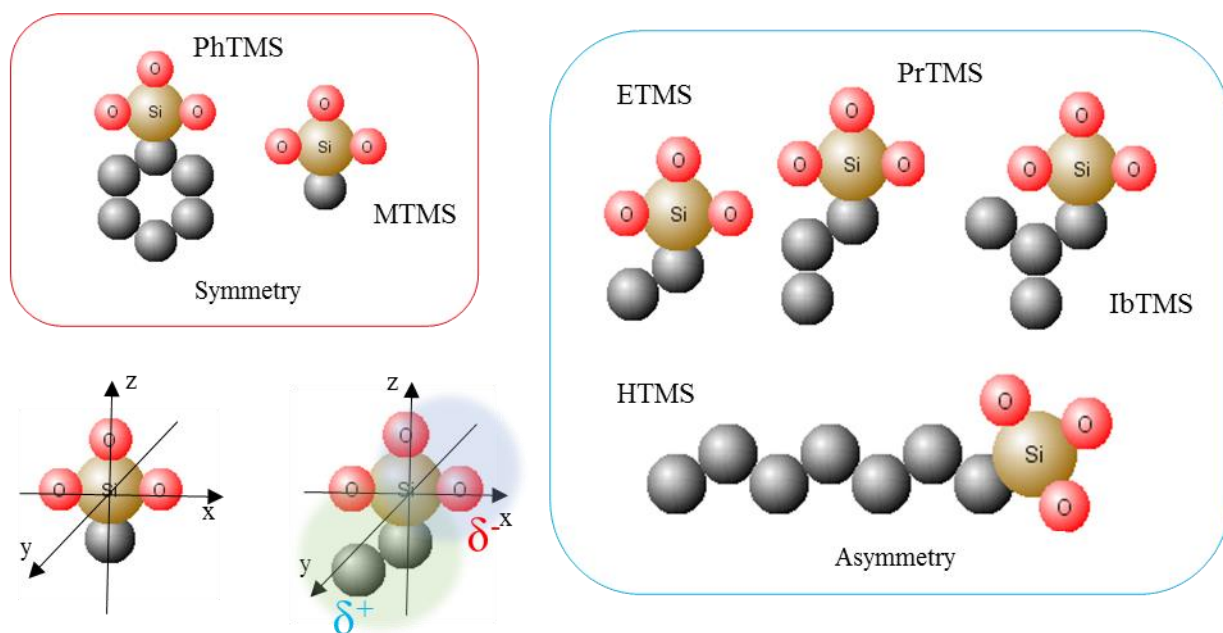


Fig. 7 Bond model of each silane coupling agent molecule after surface treatment

Table 5 Optimal polymer for each particle

Sample	δ_d [(MPa) ^{1/2}]	δ_p [(MPa) ^{1/2}]	δ_h [(MPa) ^{1/2}]	δ_t [(MPa) ^{1/2}]	R_a [(MPa) ^{1/2}]
Cu (Not modification)	16.7	17.1	6.5	24.8	-
Cellulose Acetate	16.9	16.3	3.7	23.8	2.94
PhTMS-Cu	18.7	8.6	9.7	22.8	-
R PA12	18.5	8.1	9.1	22.2	0.88
MTMS-Cu	16.3	12.6	13.5	24.6	-
Polyvinylalcohol 1 Hr	15.3	13.2	13.5	24.3	2.09
ETMS-Cu	15.5	15.1	14.1	25.8	-
Polyvinylalcohol 1 Hr	15.3	13.2	13.5	24.3	2.03
PrTMS-Cu	18.8	13.8	9.5	25.2	-
Mowital B 30 H	18.6	12.9	10.3	24.9	1.27
IbTMS-Cu	21.1	11	9.1	25.5	-
Mowilith 50 PVAc	20.9	11.3	9.7	25.7	0.71
HTMS-Cu	19.1	10.5	0.3	21.8	-
Acryloid B-72	19.2	11.2	1.8	22.3	1.67

4.3.4 HSP 理論を用いた微粒子の分散性評価

未処理および PhTMS で表面処理を行った銅粒子を用いて 23 種の有機溶媒中での粒子径を測定した。測定結果を表 Table 6 に示す。PhTMS を用いて表面処理を行ったことにより、測定された粒子径が 50%以上減少した溶媒、または粒子径が増加した溶媒を Table 7 に示す。併せて各溶媒の HSP 値と PhTMS－各溶媒間の HSP 差 R_a を Table 7 に示す。

Table 7 より R_a が 8 未満の溶媒において粒子径が大幅に減少した。反対に、 R_a が 8 以上の溶媒では粒子径が増大する傾向を示した。シランカップリング剤による表面処理を行うことで、粒子表面の HSP 値が変化し、溶媒に対するぬれ性が変化したと考えられる。つまり、表面処理剤の HSP 値に近い溶媒にはぬれやすくなり、粒子径は高分散に近い状態になる。反対に、HSP 値が離れている溶媒はぬれにくくなり粒子同士が凝集しやすくなったと考えられる。以上の結果より、HSP 理論を用いることで微粒子に対する適切な表面処理の選定が可能であることが示唆された。

Table 6 Particle sizes of copper powders before and after modification by PhTMS and rate of change

Solvent	No modification particle [nm]	Modification particle [nm]	Decreasing rate [%]
Cyclohexane	1871.1	597.1	68.1
Chloroform	496.7	199.1	59.9
Ethyl Benzoate	422.7	173.6	58.9
Tetrahydrofuran (THF)	408.2	183.4	55.1
N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP)	293.1	162.3	44.6
Benzyl alcohol	265.9	150.6	43.4
Acetone	288.5	174.9	39.4
N-Methyl Formamide	302.3	196.6	34.9
N,N-Dimethyl Acetamide	422.6	285.1	32.5
Ethylene Glycol	208.6	149.0	28.6
Toluene	1026.4	736.4	28.3
Methanol	240.6	189.9	21.1
Methyl Ethyl Ketone (MEK)	255.0	201.3	21.1
Dimethyl Sulfoxide (DMSO)	303.8	244.5	19.5
Acetonitrile	226.2	199.7	11.7
γ -Butyrolactone (GBL)	211.3	187.4	11.3
Methyl Isobutyl Ketone (MIBK)	189.1	177.4	6.2
Formamide	497.6	470.8	5.4
Ethanol	479.6	523.8	-9.2
Morpholine	304.1	336.8	-10.7
Dimethyl Formamide (DMF)	444.6	515.3	-15.9
1,4-Dioxane	369.4	497.2	-34.6
Aniline	201.7	309.0	-53.2

Table 7 HSP differences between PhTMS and organic solvents and rate of change.

Saemple	δ_d [(MPa) ^{1/2}]	δ_p [(MPa) ^{1/2}]	δ_h [(MPa) ^{1/2}]	Decreasing rate [%]	R_a [(MPa) ^{1/2}]
PhTMS	19.5	4.4	2.5	-	-
Cyclohexane	16.8	0	0.2	68.1	7.34
Chloroform	17.8	3.1	5.7	59.9	4.85
Ethyl Benzoate	17.9	6.2	6	58.9	5.07
THF	16.8	5.7	8	55.1	7.82
Ethanol	15.8	8.8	19.4	-9.2	18.97
Morpholine	18	4.9	11	-10.7	9.03
DMF	17.4	13.7	11.3	-15.9	13.47
1,4-Dioxane	17.5	1.8	9	-34.6	8.06
Aniline	20.1	5.8	11.2	-53.2	8.89

4.4 結言

表面処理を施していない銅粒子表面の HSP 値を分散性評価から決定した。求めた金属粒子表面の HSP 値は物質の特性を表していると考えられる。銅粒子に対してシランカップリング剤による表面処理を行った。表面処理後の各粒子の HSP を分散性評価から求めた。表面処理後の HSP 値は表面処理を行うことにより、未処理の粒子表面の HSP 値から変化した。また、表面処理後の HSP 値の変化方向は概ね 3D グラフにおいて、各表面処理したシランカップリング剤の HSP 値方向であった。金属粒子表面に対するシランカップリング剤選定に HSP 理論が応用可能であることが示唆された。未処理および PhTMS にて表面処理を行った銅粒子の有機溶媒中での粒子径の測定結果より、溶媒とシランカップリング剤の HSP 差 R_a が小さい溶媒は粒子径の減少率が高くなった。 R_a が大きい溶媒中では粒子径は増加することを確認した。以上の結果より、HSP 理論を用いることで分散媒に対して適切な表面処理剤の選定およびその後の分散性評価を行うことが可能であると考えられる。

参考文献

- [1] X.W. Li, R.G. Song, Y. Jiang, C. Wang, D. Jiang, *Applied Surface Science*, **2013**, 276, 761-768.
- [2] S. Mallakpour, A. Barati, *Progress in Organic Coatings*, **2011**, 71, 391-398.
- [3] W. Arifin, T. Kuboki, *Polymer Composites*, **2018**, 39, 491-503.
- [4] M. Granstrom, K. Petritsch, A.C. Arias, A. Lux, M.R. Andersson, R.H. Friend, *Nature*, **1998**, 395, 257-260.
- [5] S.Y. Fu, B. Lauke, E. Mader, C.Y. Yue, X. Hu, *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, **2000**, 31, 1117-1125.
- [6] A.A. Argun, P.H. Aubert, B.C. Thompson, I. Schwendeman, C.L. Gaupp, J. Hwang, N.J. Pinto, D.B. Tanner, A.G. MacDiarmid, J.R. Reynolds, *Multicolored electrochromism polymers: Structures and devices, Chemistry of Materials*, **2004**, 16, 4401-4412.
- [7] M. Murariu, A. Doumbia, L. Bonnaud, A.L. Dechief, Y. Paint, M. Ferreira, C. Campagne, E. Devaux, P. Dubois, *Biomacromolecules*, *2011*, 12, 1762-1771.
- [8] H.N. Pazhooh, R. Bagheri, A. Adloo, *Polymer*, **2017**, 108, 135-145.
- [9] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, R. Kumar, *Progress in Polymer Science*, **2013**, 38, 1232-1261.
- [10] S.H. Wang, Y.S. Sun, A.S.T. Chiang, H.F. Hung, M.C. Chen, K. Wood, *Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, 115, 11941-11950.
- [11] Z.M. Dang, Y.J. Xia, J.W. Zha, J.K. Yuan, J.B. Bai, *Materials Letters*, **2011**, 65, 3430-3432.
- [12] J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *The solubility of nonelectrolytes*, 3rd Edition., Dover Publications Inc. **1950**
- [13] N. Fujiwara, H. Yamamoto *Separation and Purification Technology*, **2019**, 210, 907-912.
- [14] C.M. Hansen, A.L. Smith, *Carbon*, **2004**, 42, 1591-1597.
- [15] H.T. Ham, Y.S. Choi, I.J. Chung, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2005**, 286, 216-223.
- [16] T. Sato, S. Araki, M. Morimoto, R. Tanaka, H. Yamamoto, *Energy & Fuels*, **2014**, 28(2), 891-897.
- [17] P. Choi, T. Kavassalis, A. Rudin, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1996**, 180, 1-8.
- [18] T. Sato, Y. Hamada, M. Sumikawa, S. Araki, H. Yamamoto, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2014**, 53, 19331-19337.
- [19] H. Yamamoto, D. Kimamura, C. Nagano, F. Takeuchi, M. Fujii, M. Tagashira, Y. Ohtake, *Kagaku Kogaku*

Ronbunshu, **2008**, 34, 331-338.

[20] S. Araki, D. Gondo, S. Imasaka, H. Yamamoto, *Journal of Membrane Science*, **2016**, 514, 458-466.

[21] X. Su, B.L. Shi, *Reactive & Functional Polymers*, **2016**, 98, 1-8.

[22] H.B. Lu, S.Y. Du, *Polymer Chemistry*, **2014**, 5, 155-1162.

[23] J.U. Wieneke, B. Kommoss, O. Gaer, I. Prykhodko, M. Ulbricht, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2012**, 51, 327-334.

[24] S.H. Wang, J.H. Liu, C.T. Pai, C.W. Chen, P.T. Chung, A.S.T. Chiang, S.J. Chang,

[25] S. Suss, T. Sobisch, W. Peukert, D. Lerche, D. Segets, *Advanced Powder Technology*, **2018**, 29, 1550-1561.

[26] D. W. van Krevelen, P. J. Hoftyzer, *Properties of polymers* 2nd Edition, **1976**

[27] A. Beerbower, P.L. Wu, A. Martin, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **1984**, 73, 179-188.

[28] Z. Demircioglu, F.A. Ozdemir, O. Dayan, Z. Serbetci, N. Ozdemir, *Synthesis, Journal of Molecular Structure*, **2018**, 1161, 122-137.

[29] C.Y. Wang, J.Z. Zheng, Z.X. Shen, Y. Lin, A.T.S. Wee, *Thin Solid Films*, **2001**, 397, 90-94.

[30] S. Yasuhara, J. Chung, K. Tajima, H. Yano, S. Kadomura, M. Yoshimaru, N. Matsunaga, S. Samukawa, *Journal of Physics D-Applied Physics*, **2009**, 42, NO.235201.

[31] H. Yoshida, A. Ehara, H. Matsuura, *Chemical Physics Letters*, **2000**, 325, 477-483.

[32] J. Yang, J.R. Chen, J.H. Song, *Vibrational Spectroscopy*, **2009**, 50, 178-184.

[33] J.V. Ibarra, R. Moliner, A.J. Bonet, *Fuel*, **1994**, 73, 918-924.

第五章

複合材料の透明性評価における Hansen 溶解度パラメータの適応

5.1 緒言

近年ディスプレイ材料におけるガラスの代替物としてプラスチックフィルムが注目されている。プラスチックフィルムはガラスと比較して薄く壊れにくい等の機械的なメリットがある。プラスチックフィルムについて一般的に求められる特性として、高耐熱性、高透明性および耐薬品性能などが挙げられる^[1]。しかし、単一の樹脂では目的の機能を発現させることは難しい。そのため機能を発現させるために、別の材料と組み合わせて使用されている^[1,2,3,4,5]。代表的な加工手法として、無機材料を添加する手法^[1,2]、繊維による強化^[3,6]およびラミネート加工^[4,7]が挙げられる。添加するフィラーとしてはシリカ等が挙げられる。添加することで耐熱性および機械的強度が向上する^[1,2,8]。しかし、問題点として樹脂にフィラーを添加することで透明性が損なわれることがある。新規複合材料を開発する際には樹脂にフィラーを添加した際の透明性の低下度合いを予測する必要がある。また、透明性の低下の原因の一つとして添加したフィラーの偏在が挙げられる。フィラーが偏在することにより透明性の低下だけではなく、他の目的機能が十分に発揮されないといった問題も起こる。しかし、これらの問題に対して明確な予測指標はなく、過去の経験則に基づいた材料開発が行われており、トライ&エラーを繰り返している。そのため、複数種の材料を混練した際の透明性およびフィラーの分散性について予測できる数値的指標が必要となる。樹脂単体の透明性予測としては分子構造から予測する手法が報告されている^[9]。しかし、フィラーを添加した際の透明性の予測手法は溶媒中および樹脂中において報告されていない。そのため本研究では、透明性の予測指標として分散性について予測指標として使用されており溶媒の屈折率などといった熱物性と関係性が報告されている Hansen 溶解度パラメータ(HSP)に注目した^[5, 10]。溶解度パラメータは Hildebrand によって定義された物性値である。Hildebrand 溶解度パラメータ(δ_i)^[11]は、物質の凝集エネルギー密度として物質の溶解性の評価に一般的に使用されている。HSP は凝集エネルギー密度の平方根で表される物性値である。Hansen は物質間の相互作用において、

分散力(δ_d)、分子間双極子相互作用(δ_p)および水素結合相互作用(δ_h)の3種の力が主に作用していると考え、Hildebrand 溶解度パラメータにおけるエネルギー部を3つの因子からなるものとしてHSPを定義した^[10,12]。Hansen によって1200種類以上の有機化合物および500種類以上のポリマーのHSP値が報告されている^[12]。これらのHSP値はHSPiPと呼ばれるソフトを通じて参照することができる。

HSPの応用例としては、微粒子の分散性評価^[5,13]や各種物質の溶解性^[10]といった物質間の親和性評価に用いられている。また近年では、HSP値を使用した吸着量の評価^[14]および膜分離^[15]など幅広い分野にて応用されている。HSP理論の複合材料分野への応用例の一つとしてゲル化剤の選定等が挙げられる^[16]。

HSPの各項はそれぞれ溶媒の物性値と相関性が存在することが報告されている^[12]。Hildebrand 溶解度パラメータ δ_t は表面張力との相関関係が報告されている^[12]。 δ_d および δ_p はそれぞれ屈折率および誘電率と関係性が報告されている^[12]。また近年、Novakiらはソルバトクロミズムにより測定できるルイス酸塩基の値と δ_h には相関関係が存在していることを報告している^[17]。HSPと複合材料の透明性といった諸物性との関係性を見出すことができれば、分散性評価および表面処理法の選定と併せてHSPという指標を用いることで、複合材料の透明性を評価および予測できるだけでなく、フィラーの最適な分散媒および表面処理剤の選定が可能になると考えられる^[5]。HSP理論は材料設計においてより有能なツールになると考えられる。

本研究では、屈折率と関係が存在している δ_d に注目し、固-液系および固-固系の透明性について検討を行った。モデル物質におけるフィラーとして一般的に使用されている球形シリカを用いた。シリカのHSP値を決定し、HSPが既知である溶媒中に分散させた。各種分散媒中における光の透過度から透明性について検討を行った。固-固系の場合、球状シリカをポリマー中に分散させ、ポリマーシートを作成し、シートの光透過率を測定した。

5.2 理論

5.2.1 光散乱

微粒子による光の散乱理論としては、主にRayleigh散乱およびMie散乱の2種類の理論が存在している^[18]。扱う系がどちらの理論範囲であるかは以下の式で求まる、 χ パラメータによって決定される。

$$\chi = \frac{2\pi r}{\lambda} \quad (1)$$

ここで、 χ は粒径パラメータ[-]、 r は粒子径[m]および λ は入射光の波長[m]を表す。(1)式で決定される χ の値が、 $\chi < 1$ のとき Rayleigh 散乱、 $\chi \geq 1$ のとき Mie 散乱と判断できる^[19]。本研究で用いたシリカ粒子の1時粒径は500 nmである。検討を行った光の波長範囲は可視領域の350～700 nmである。したがって、 χ の範囲は $4.5 \leq \chi \leq 9.0$ となるので、Mie 散乱の理論範囲である。

5.2.2 散乱効率

フィラー粒子を添加した複合材料において、入射した光がどれだけ散乱するかを表す散乱効率が提案されている。散乱効率は以下の式のように表す^[20]。

$$Q_{ext} = 2\rho \int_0^{\pi} \sin(\rho \cos\gamma) \sin^2\gamma d\gamma \quad (2)$$

ここで、 $Q_{ext}[-]$ は散乱効率、 $\rho[-]$ は粒子の中心から粒子直径 $D_p[m]$ 通過した時の光の位相差、 $\gamma[^\circ]$ は光の粒子表面に対する入射角を表す。また、 $\rho[-]$ は以下のように表される^[19]。

$$\rho = \frac{2\pi}{\lambda} D_p (n_m - n_p) \quad (3)$$

ここで、 $\lambda[m]$ は入射する光の波長、 $n_m[-]$ は分散媒の屈折率、 $n_p[-]$ は粒子の屈折率を表す。表示体向けのプラスチックフィルムとして適用可能にするには、散乱効率 $Q_{ext}[-]$ を0.05以下にしなければならいとされている^[19]。また、式(3)中で材料設計において変化させることができる物性値は粒子径および屈折率であり、フィラー粒子とプラスチックフィルムの分散性および屈折率差が系の透明性に大きく影響を及ぼすことが考えられる。

5.2.3 Hansen 溶解度パラメータと屈折率間の関係

HSPの δ_d 項は屈折率と関係が存在していることが報告されている。HansenはHSPの分散力項と屈折率の関係について以下のように表した^[12]。

$$\delta_d = \frac{n_D - 0.784}{0.0395} \quad (4)$$

ここで、 δ_d [(MPa)^{1/2}]は分散力項、 n_D [-]は屈折率を表す。式中の係数は 540 点のデータを用いて決定されている^[12]。

5.3 実験試料および実験方法

5.3.1 実験試料

本研究に使用した有機溶媒は和光純薬工業株式会社製の特級試薬を用いた。モデル粒子と使用した球状シリカ粒子はハイプレシカ N2N(UBE EXSYMO CO., LTD.)を用いた。本研究で用いたシリカ粒子の 1 次粒子径は 500 nm である。また本研究では、HSP を測定する際に使用した溶媒と光の透過度を測定する際に使用した溶媒セットが異なっている。Hansen 溶解球法で用いる溶媒セットは Hansen の 3D グラフ上で幅広い領域に存在している方が良いとされるため、Hansen の 3 次元空間上において広く分布するように選択した。光の透過度測定では、 δ_d の値に注目して実験を行った。そのため、 δ_d の値が 14.5~21.0(MPa)^{1/2} の範囲で広く分散するように選定した。

固-固系の分散媒としてスチレン-メタクリル酸複合物で複合比が異なるポリマー 2 種(SMAA-A, SMAA-B)およびシリコーン-メタクリル酸複合系接着剤である CEMEDINE C(CEMEDINE CO., LTD.)の合計 3 種を選定した。CEMEDINE C は溶剤系の接着剤であるため、溶剤を除去する必要がある。ポリマー部分のみを得るためにテフロンシート上で 24 時間空气中に静置し溶剤を十分に除去し、得られたメタクリル酸ポリマー部分を HSP 測定実験に用いた。

5.3.2 粒子表面の HSP 算出方法

本研究では、シリカをディスク成型し各種溶媒に対する接触角を測定した。測定結果より、Hansen 溶解法にてシリカ粒子表面の HSP を決定した。シリカ粒子に対して 0.2 mL/g となるように 5.0 wt% の Polyvinyl alcohol(PVA)水溶液を加え混合した。PVA 水溶液はバインダーの役割を果たす。調製した粒子を 80 °C で 24 時間乾燥させた。その後、一軸成形機を用いて 40 MPa の加圧条件にて 1 分間圧縮成形しディスク化した。ディスク化したシリカ粒子の例を Fig. 1 に示す。

接触角測定装置を用いて 17 種類の有機溶媒に対して接触角測定を行った。測定装置は接触角

測定装置(Kyowa Interface Science Co., Ltd, DMS-400)を用いた。滴下する溶媒量は $4\mu\text{L}$ で固定した。液滴を滴下してから 100 ms 後の接触角を測定した。同じ溶媒で 3 回測定し平均値を測定値として採用した。粒子の表面の HSP を求めるためガラススライドではなく、目的物である粒子を用いて接触角を測定した。PVA の添加量はごくわずかであるため、得られた HSP の値は PVA の影響を無視できると考えられる。

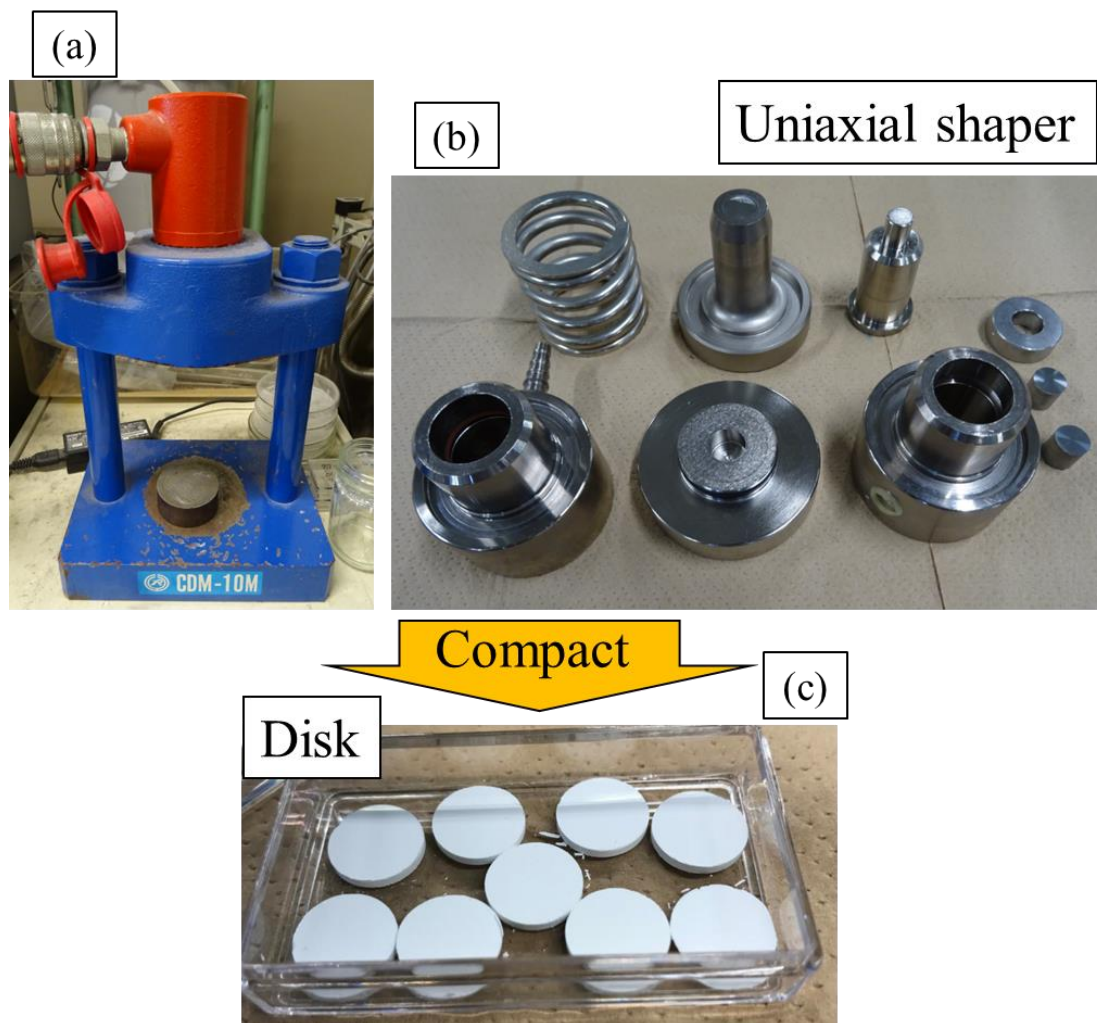


Fig. 1 Disk molding example of silica particles
(a) Compression molding machine, (b) Mold parts (C) Silica disk after molding

5.3.3 ポリマーの HSP 算出方法

各ポリマー0.1 g に対して有機溶媒を 20 mL 添加した。水温を 25 °C に設定した恒温槽にて 24 時間振盪撹拌を行った。振盪撹拌後、目視評価にてポリマーの溶解性を確認した。目視評価の結果をもとに Hansen 溶解球法にて HSP 値の算出を行った。本実験においては、ポリマー試料が溶媒中に完全に相溶したものを良溶媒と評価し、溶け残りが確認された溶媒を貧溶媒と評価した。

5.3.4 ポリマーフィルム成型方法

Tetrahydrofuran (THF) 30 mL にシリカ粒子を加え、10 分間超音波処理を行った。分散媒中に各種ポリマーを所定量溶解させた。ポリマー溶解後、10 分間超音波処理を行った。テフロンシートとスライドガラスを組み合わせたセルに溶液を流し込み、ホットプレート上で 2 時間加熱し THF を除去した。調製の概略図を Fig. 2 に示す。また、フィルム作成時のポリマー添加量、粒子添加量および加熱温度について最適条件について検討を行った。ポリマー添加量、粒子添加量および加熱温度の 3 つの条件の内 2 つを固定し、各条件の最適条件について探索した。ポリマー濃度は、30 mL の THF に対して 5.0、1.0 および 0.5 g の条件で調査した。加熱温度は、40、50 および 60 °C の温度にて成型を試みた。添加する粒子の量は、30 mL の THF に対して 0.1、0.01 および 0.001 g の条件にて探索を行った。また、調製したフィルム表面にムラが存在する場合、透過率測定結果に影響を及ぼし、誤差を与えることが考えられる。このムラの程度を評価するために、フィルム上にランダムにポイントを選定し、各ポイント合計 10 点の厚みをマイクロメータ (Mitutoyo Corporation, M110,OM) で測定し、平均値および標準偏差を算出した。厚みのムラが透過率測定結果に及ぼす影響の範囲を確認した。

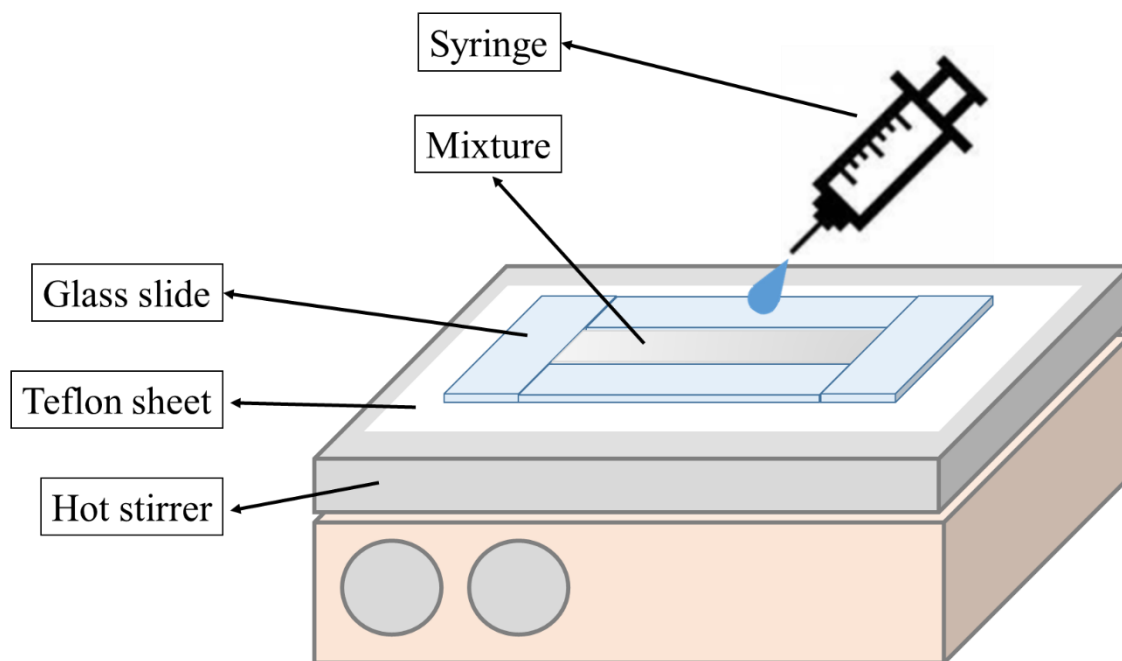


Fig. 2 Schematic of making process of polymer film.

5.3.5 透過度測定方法

有機溶媒に 5.0×10^{-4} g/mL となるように粒子を加えた。5 分間超音波分散処理を行い、溶媒中に粒子を分散させた。各種分散媒における光の透過率を可視分光光度計(ASONE Co., ASUV-6300PC)を用いて測定した。溶媒は HSP の δ_d 項の値が広い範囲をカバーできるように選定した。本研究では、測定波長は 300~900 nm の範囲で測定を行った。粒子添加後における光の透過度検討では透明性の検討であるため、可視領域である 350~700 nm において検討を行った。ただし、N-methyl aniline などの 350 nm 付近の光を吸収する溶媒についてはその部分を除外して検討を行った。また、透過率と溶媒中における粒子の粒子径との関係を検討するために、溶媒中の粒子径を測定した。粒子径の測定には濃厚系粒径アナライザー(Otsuka Electronics Co.,Ltd.,FPAR-1000)を用いた。測定に用いた溶媒は光の透過率測定の溶媒セットと同じものを使用した。粒径測定を行う際には各試料 5 分間超音波処理を行い、粒子を分散状態にして測定を行った。ポリマーフィルムの透過性は可視光の透過率および散乱強度の 2 種の要因より評価した。可視光用ディスプレイセルの測定面の内側に 9×33 mm に切り取ったフィルムを張り付け測定セルとした。本実験では、透過率お

よび散乱強度をそれぞれ、可視分光光度計およびゼータ電位・粒径・分子量測定装置システム (Otsuka Electronics Co.,Ltd., ELSZ-2000ZS)の散乱強度測定によって測定した。測定は3セット行った。また、ゼータ電位・粒径・分子量測定装置システムが発するレーザー光の波長は660 nmである。なお、可視光の透過率の測定時は微粒子を添加していないポリマーフィルムをそれぞれ調製し、バックグラウンド補正を行った。

5.4 実験結果および考察

5.4.1 シリカ粒子表面およびポリマーの HSP 測定結果

ディスク化した粒子に対する各溶媒の接触角測定結果を Table 1 に示す。Table 1 に接触角の測定結果と合わせて用いた溶媒の HSP 値および表面張力の値を示す^[21]。表面張力の値が低い 1-Propanol において測定された接触角は 26.0°となった。また、本実験に用いた溶媒の中では表面張力の値が比較的高い N-methyl formamide において接触角が一番小さくなった。以上の結果より、今回測定した系では表面張力の影響ではなく、固体表面と液体の親和性が重要な要因となり接触角に差が表れたと考えられる。親和性評価法に接触角測定が有効であると判断できる。Table 1 の結果より作成した Hansen 溶解球を Fig. 3 に示す。Hansen 溶解球法により決定されたシリカ粒子表面の HSP 値は $\delta_d=16.7$ 、 $\delta_p=13.7$ および $\delta_h=14.0$ MPa^{1/2}であった。Table 2 に各ポリマーの溶解試験の評価結果を示す。また、Table 2 の結果より作成した Hansen 溶解球および得られた HSP 値を Fig. 4 および Table 3 に示す。シリカ粒子の δ_d の値との差が一番小さいのは CEMEDINE C であった。つまり、分散媒として CEMEDINE C を選択した場合、一番光を透過すると予想される。

Table 1 Contact angle of each solvent to disc and HSP value and surface tension of solvents

(A score of 1 indicates a good solvent and a score of 0 indicates a poor solvent.)

Solvent	δ_d [(MPa) ^{1/2}]	δ_p [(MPa) ^{1/2}]	δ_h [(MPa) ^{1/2}]	Surface tension(25°C) [mN/m]	Contact angle [°]	Score [-]
N-Methyl formamide	17.4	18.8	15.9	39.58	13.6	1
Allyl alcohol	16.2	10.8	16.8	25.38	14.7	1
Dimethyl sulfoxide	18.4	16.4	10.2	42.92	15.3	1
Ethylene glycol monomethyl ether	16.0	8.2	15.0	30.84	16.0	1
Propylenecarbonate	20.0	18.0	4.1	42.00	17.1	0
γ -Butyrolactone	18.0	16.6	7.4	43.44	17.4	0
Formamide	17.2	26.2	19.0	57.02	17.7	0
Salicy aldehyde	19.0	10.5	12.0	42.28	18.1	0
1-Bromonaphthalene	20.6	3.1	4.1	43.90	18.2	0
Tetrahydrofuran	16.8	5.7	8.0	26.50	19.0	0
1-Methyl naphthalene	19.7	0.8	4.7	37.63	19.1	0
Nitrobenzene	20.0	10.6	3.1	42.00	19.7	0
Quinoline	20.5	5.6	5.7	42.59	21.7	0
Benzyl alcohol	18.4	6.3	13.7	35.97	24.0	0
1-propanol	16.0	6.8	17.4	23.31	26.0	0
Benzyl benzoate	20.0	5.1	5.2	45.41	26.7	0
Ethylene Glycol	17.0	11.0	26.0	47.99	27.9	0

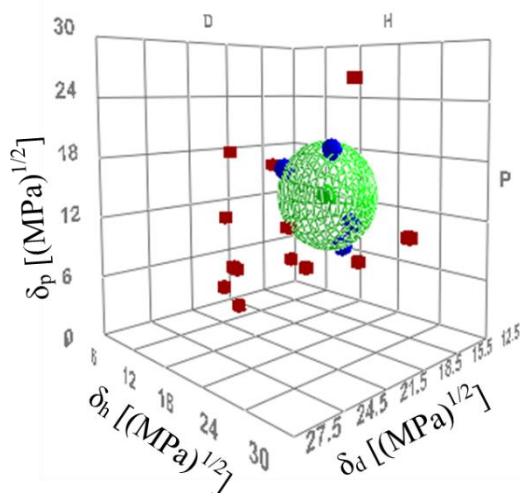


Fig. 3 HSP 3D diagram of Silica particles with HSPs of organic solvents used in this work.

Table 2 Solubility score of polymers in select organic solvents and HSPs of used organic solvents

Solvent	δ_d [(MPa) ^{1/2}]	δ_p [(MPa) ^{1/2}]	δ_h [(MPa) ^{1/2}]	Score		
				S-A	S-B	CEMEDINE-C
1,4-Dioxane	17.5	1.8	9.0	0	0	0
1-Butanol	16.0	5.7	15.8	0	0	0
Acetone	15.5	10.4	7.0	0	0	1
Acetonitrile	15.3	18.0	6.1	0	0	1
Carbon Disulfide	20.2	0.0	0.6	0	1	-
Chloroform	17.8	3.1	5.7	1	1	0
Dimethyl Sulfoxide	18.4	16.4	10.2	0	0	-
Ethyl Acetate	15.8	5.3	7.2	0	0	1
Methyl Ethyl Ketone	16.0	9.0	5.1	1	0	1
Methyl Isobutyl Ketone	15.3	6.1	4.1	0	0	1
Nitrobenzene	20.0	10.6	3.1	0	0	0
N-Methyl-2-Pyrrolidone	18.0	12.3	7.2	0	0	1
Octane	15.5	0.0	0.0	0	0	-
Pyridine	19.0	8.8	5.9	0	1	1
Quinoline	20.5	5.6	5.7	0	0	-
Tetrahydrofuran	16.8	5.7	8.0	1	1	1
γ -Butyrolactone	18.0	16.6	7.4	0	0	1
Dimethyl Formamide	17.4	13.7	11.3	-	-	1
N-Methyl Formamide	17.4	18.8	15.9	-	-	1
Cyclohexane	16.8	0.0	0.2	-	-	0
Toluene	18.0	1.4	2.0	-	-	0
Ethanol	15.8	8.8	19.4	-	-	0
Ethylene Glycol Monobutyl Ether	16.0	5.1	12.3	-	-	0
1,1,2,2-Tetrabromoethane	21.0	7.0	8.2	-	-	0
Allyl Alcohol	16.2	10.8	16.8	-	-	0
Formamide	17.2	26.2	19.0	-	-	0
Ethanolamine	17.0	15.5	21.0	-	-	0

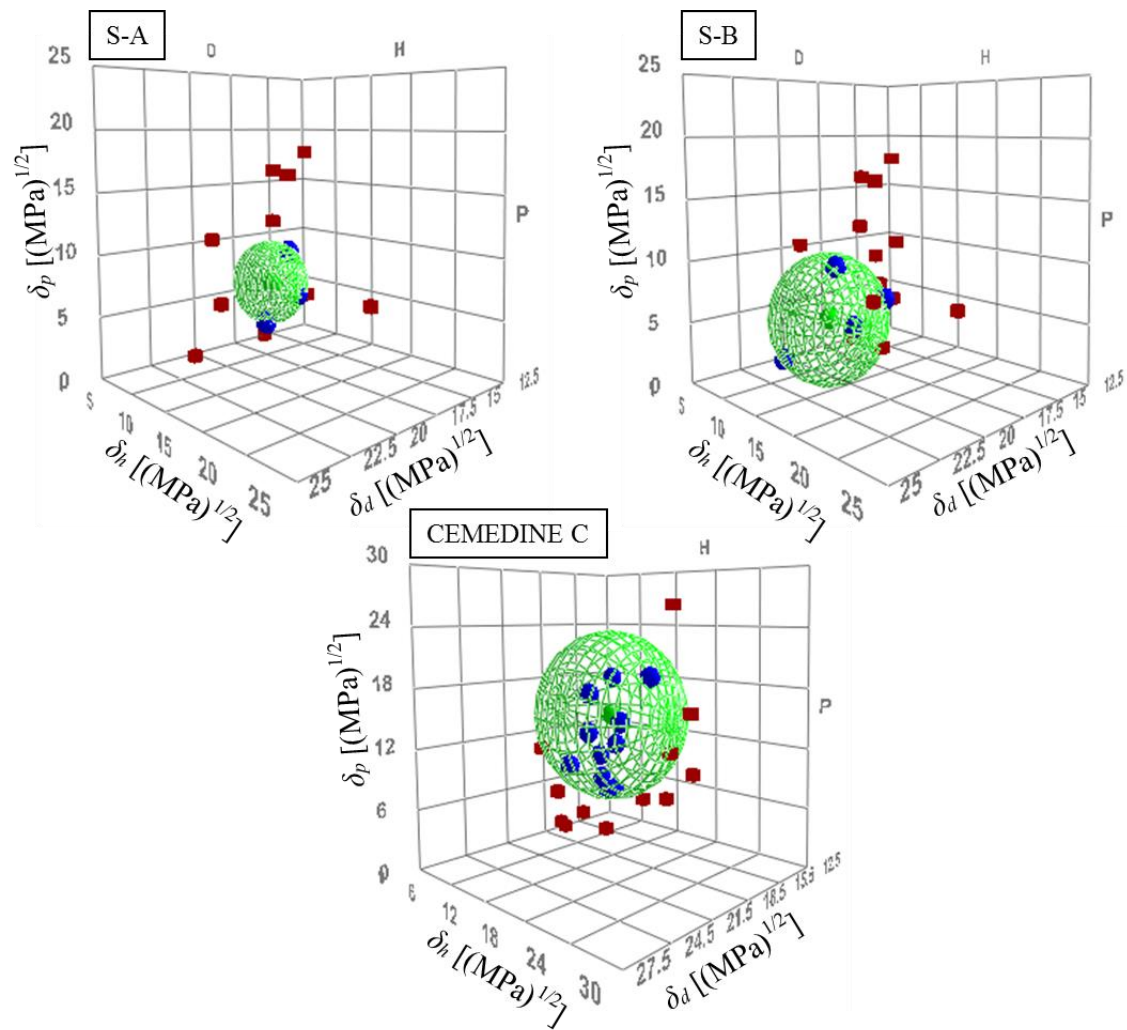


Fig.4 HSP 3D diagram of each resins with HSPs of organic solvents used in this work

Table 3 HSPs of dispersion medium polymers

material	δ_d [(MPa) ^{1/2}]	δ_p [(MPa) ^{1/2}]	δ_h [(MPa) ^{1/2}]	δ_t [(MPa) ^{1/2}]
S-A	17.2	6.4	5.2	19.1
S-B	18.5	3.7	3.7	19.2
CEMEDINE C	16.5	14.1	8.1	23.2
Model particle	16.7	13.7	14.0	25.7

5.4.2 ポリマーフィルム調製条件検討結果

各調製条件におけるポリマーフィルムの目視評価結果例を Fig.5 に示す。ポリマー量を変化させた場合、ポリマーの量が 1.0 および 5.0 g のとき十分な厚みが得られたが 0.5 g のときはフィルムが形成されなかった。粒子の偏在は 5.0 g のとき最も少なく、1.0 g のときは一部偏在が存在することを確認した。ポリマー体積あたりのモデル粒子の量が多くなり、分散不良や凝集が起こりやすくなったと考えられる。また、1.0 g のとき厚みムラが大きかった。以上の結果よりポリマー量は 5.0 g が好ましいと考えた。粒子の添加量を変化させた場合、0.001 および 0.01 g のとき粒子の偏在が少ないことがわかった。0.1 g のときは粒子の凝集体がフィルム表面に浮かび上がる、または粒子がフィルム中に渦のような形で存在する現象を確認した。また、0.001 g のときフィルム上に著しく気泡が発生した。粒子の量が多い条件では気泡は比較的少なかった。溶媒が気化する際の気泡の生成を粒子が抑制しているなどの原因が考えられる。以上の結果より、粒子の量は 0.01 g がふさわしいと考えた。乾燥温度を変化させた場合、50 °C のとき気泡が極めて少ないフィルムを調製することができた。また、40 °C ではホットプレートの温度制御が難しく、均一なフィルムは得られなかった。60 °C では THF の沸点付近であるため大量の気泡が生成した。したがって、乾燥温度は 50 °C がふさわしいと考えた。以上の結果より、ポリマー量 5.0 g, 粒子添加量 0.01 g および乾燥温度 50 °C が最適であると判断した。設定した条件における各ポリマーフィルムの 10 点厚み測定結果、S-A フィルム試料の平均厚みは 0.182 mm 程度であり、S-B フィルム試料は 0.195 mm 程度であった。また CEMDINE C フィルム試料は 0.183 mm 程度であった。10 点平均厚み測定より概ね均一なフィルムの調製に成功していることを確認した。厚みの偏差としては約 8% 程度のばらつきを確認した。そのため、標準偏差により測定結果に 8% 程度の誤差が生じる可能性があると考えられる。

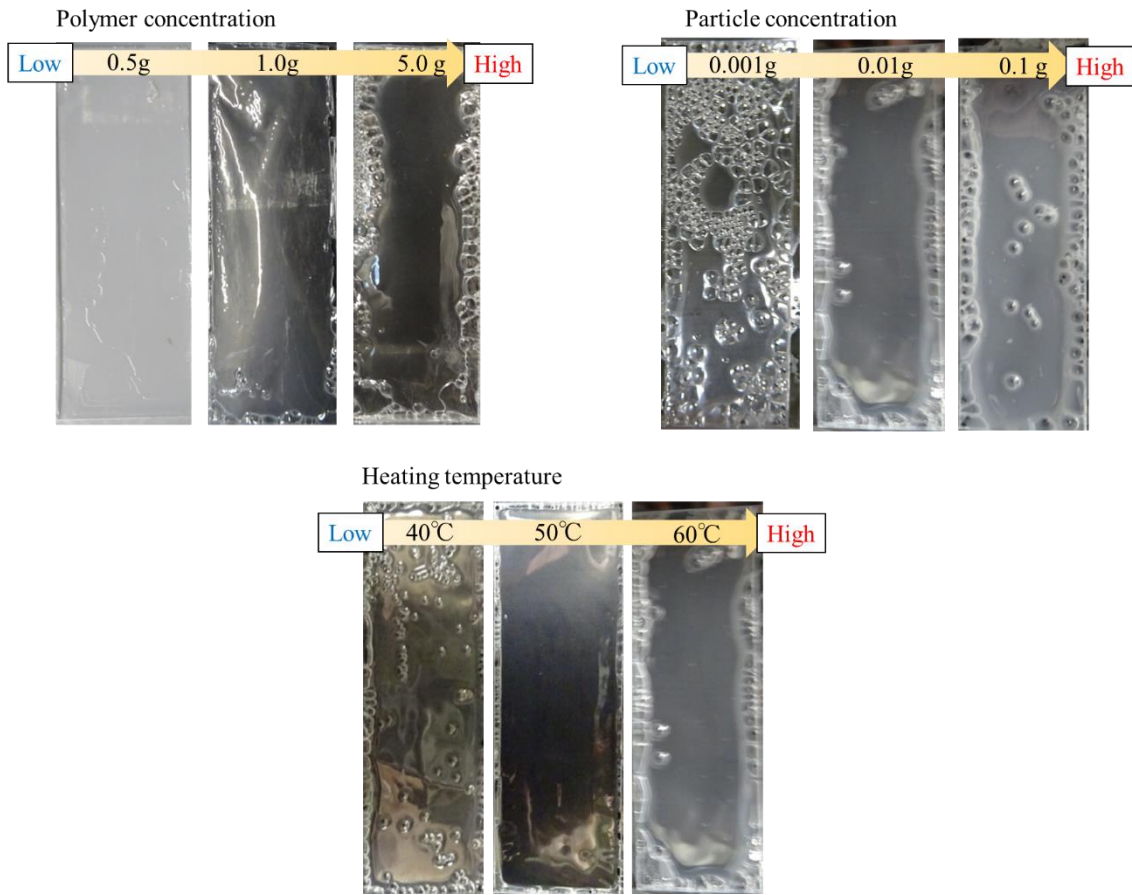


Fig.5 Polymer preparation results

5.4.3 固一液系における透過度測定結果

各波長における光の透過度の測定結果例として Acetic acid、Diethylene glycol monomethyl ether、Dimethyl sulfoxide および 1,1,2,2 - Tetrabromoethane の結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6 に示すように粒子を分散させる溶媒によって光の透過度合いが異なっていることが確認できた。今回測定した全溶媒において波長が短い領域は光の透過度が低かった。反対に、波長が長い領域では透過度が高くなった。光は波長が短いほどエネルギーが大きいため、入射角が大きくなり光が散乱しやすい。光の波長が長ければエネルギーが小さいため、光が散乱しにくい。したがって、波長が小さくなるほど透過度が減少したと考えられる。

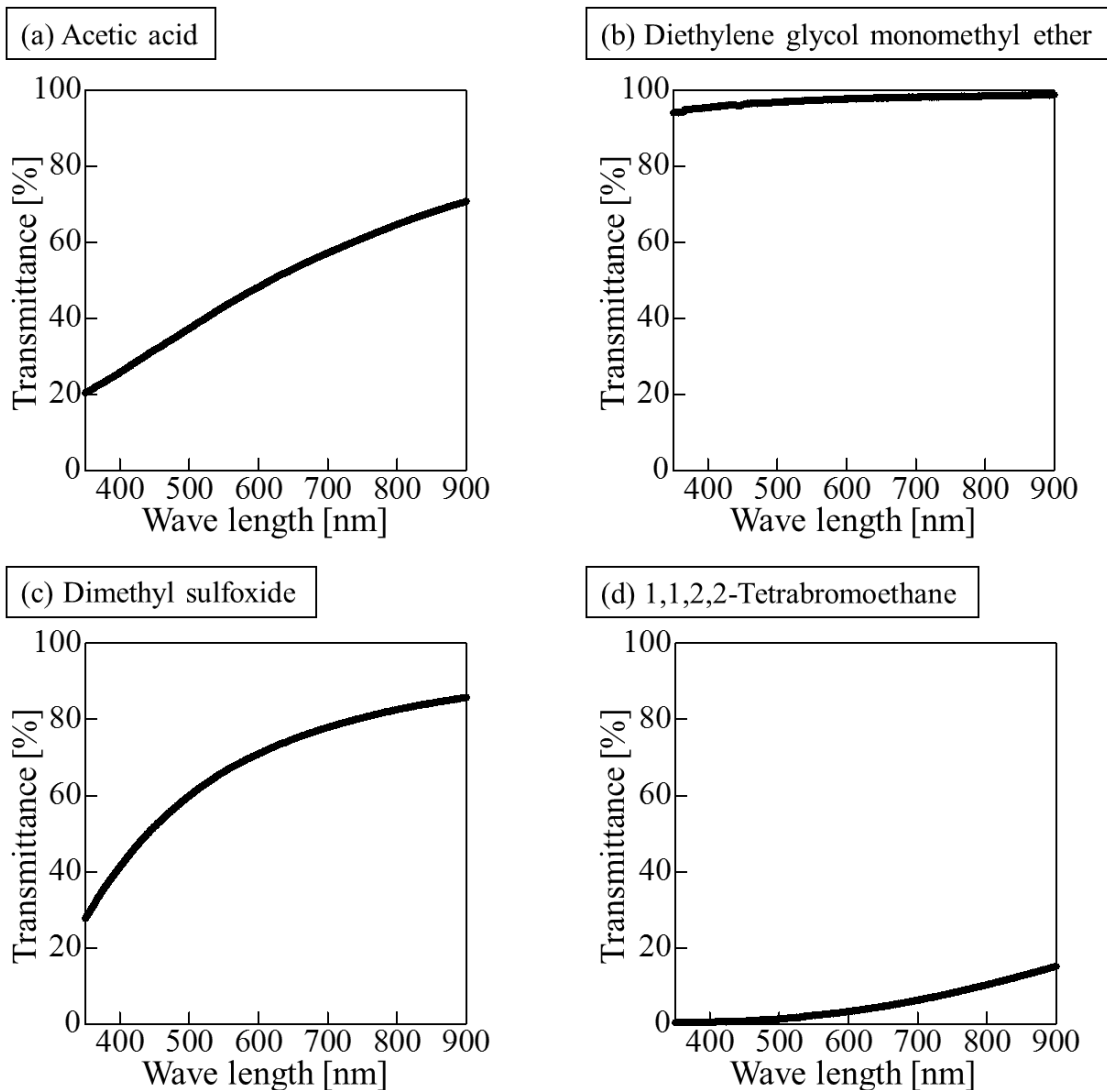


Fig. 6 Transmittance of light in different dispersion solvents.
 (a) Acetic acid, (b) Diethylene glycol monomethyl ether,
 (c) Dimethyl sulfoxide, (d) 1,1,2,2 - Tetrabromoethane

各溶媒中における粒子の粒子径測定結果および波長が 400~700 nm の各点における光の透過率を Table 4 に示す。光の波長が 500 nm における透過度と HSP 差 R_a をプロットしたグラフを Fig. 7 (a) に示す。光の透過度と R_a との間に関係性を見い出せなかった。溶媒中における粒子径と光の透過率をプロットしたグラフを Fig. 7 (b) に示す。粒子径と透過率の間にも相関関係が確認できなかった。したがって、透過度と R_a の間には相関関係が存在していないことがわかった。Fig. 8 は各溶媒と粒子の δ_d の差 $\Delta\delta_d$ および光の透過率をプロットした図を表す。500 nm の波長での測定時の $\Delta\delta_d$ と光の透過度との相関係数は $R=0.833$ であった。また、同様に全ての系において相関係数 $R=0.8$ 以上の相関関係が存在していることがわかった Fig. 9 に 5 分間の超音波処理後の各溶媒における分散状態を示す。試料は左から δ_d の値が低い順番で並んでいる。目視

による観察でも溶媒の δ_d がある領域では透明になり、外れると濁ることがわかる。

以上の結果から、HSP の δ_d の差を用いることで、溶媒中における光の透過率について予測および評価することが可能であると考えられる。HSP 理論は本来、微粒子の分散性や多くの物質の溶解性評価等で使用されている。したがって、粒子に対する最適な分散媒を選定しながら透過度の予測が可能になると考えられる。

Table 4 Results of dispersibility and light transmittance experiment at wave length = 400, 500, 600 and 700 [nm]

Solvent	δ_d [(MPa) ^{1/2}]	δ_p [(MPa) ^{1/2}]	δ_h [(MPa) ^{1/2}]	Wave length [nm]				Particle size [nm]
				400	500	600	700	
Acetic Acid	14.5	8.0	13.5	25.8	37.3	48.2	57.2	878.7
Acetone	15.5	10.4	7.0	26.5	37.4	47.6	55.8	684.7
Acetonitrile	15.3	18.0	6.1	11.4	20.2	30.4	39.9	446.4
Aniline	20.1	5.8	11.2	1.1	4.4	10.4	18.0	526.7
Cyclohexanone	17.8	8.4	5.1	81.3	89.2	92.9	95.2	579.1
Diethylene Glycol Monomethyl Ether	16.2	7.8	12.6	95.6	97.0	97.7	98.2	593.0
Dimethyl Sulfoxide	18.4	16.4	10.2	41.3	59.9	71.0	77.9	711.7
Dipropylene Glycol	16.5	10.6	17.7	92.3	95.6	97.3	98.1	535.8
Ethanol	15.8	8.8	19.4	26.2	38.8	50.5	59.9	570.1
Formamide	17.2	26.2	19.0	77.6	89.7	94.2	96.2	655.8
Methanol	14.7	12.3	22.3	6.6	13.8	23.5	33.4	553.1
Methyl Isobutyl Ketone	15.3	6.1	4.1	69.0	76.0	81.8	85.9	685.3
Pyridine	19.0	8.8	5.9	13.0	31.5	47.1	58.7	597.7
1,1,2,2-Tetrabromoethane	21.0	7.0	8.2	0.4	1.3	3.2	6.2	1157.5
Tetrahydrofuran	16.8	5.7	8.0	81.1	85.5	89.1	91.5	814.5
N-Methylaniline	19.5	6.0	7.8	0.0	5.0	12.2	20.8	603.4

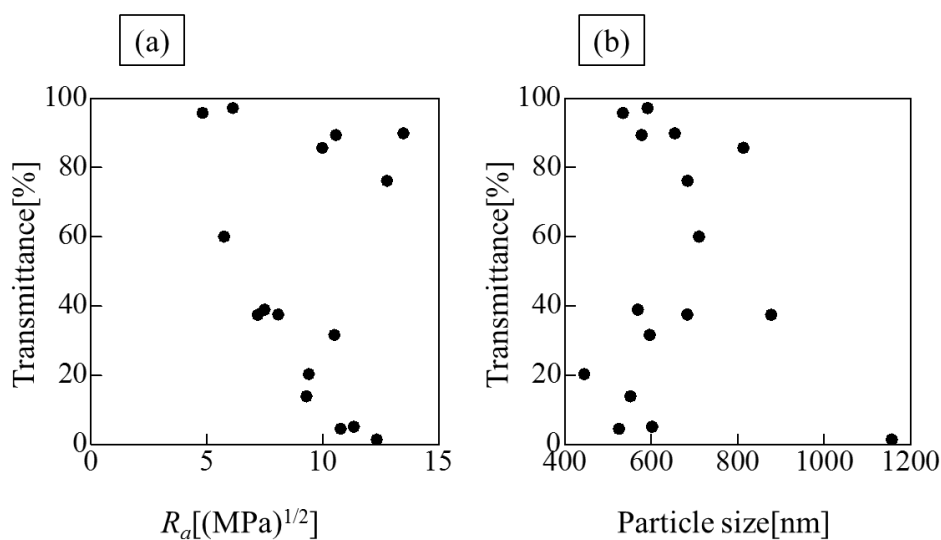


Fig. 7 Relationship between transmittance and R_a or particle diameter when light wavelength is 500 nm. (a) Transmittance vs. R_a , (b) Transmittance vs. particle size

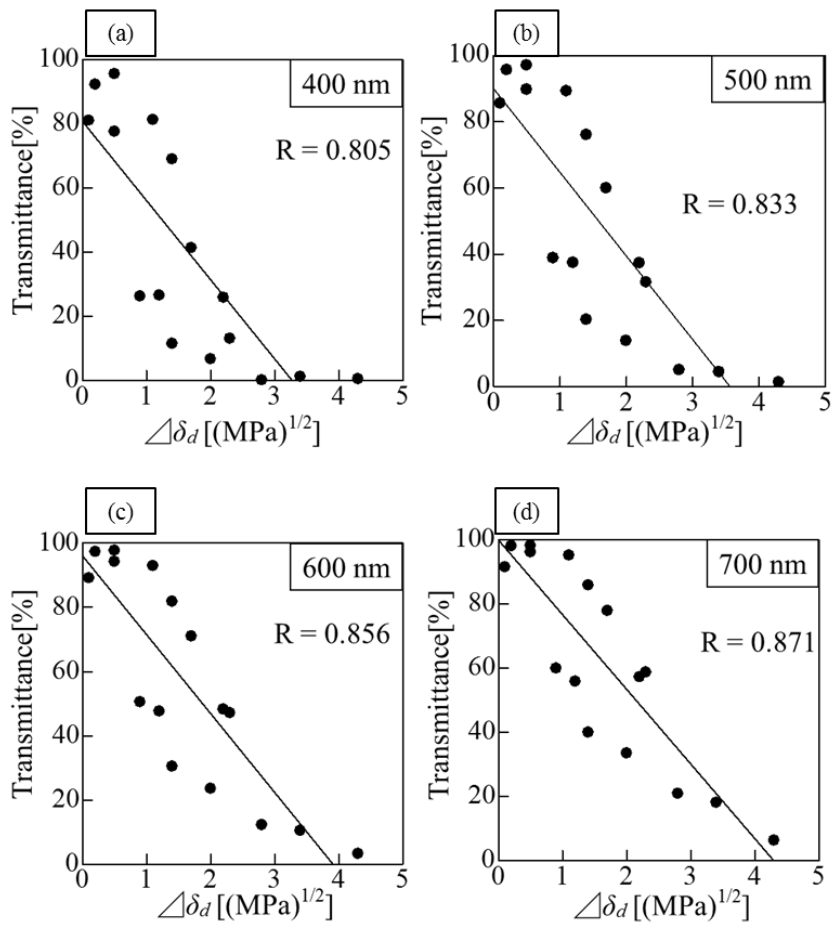


Fig. 8 Transmittance of light at each wavelength and difference of δ_d between particle and solvent
 (a) Transmittance of light at 400 nm (b) Transmittance of light at 500 nm
 (c) Transmittance of light at 600 nm (d) Transmittance of light at 700 nm

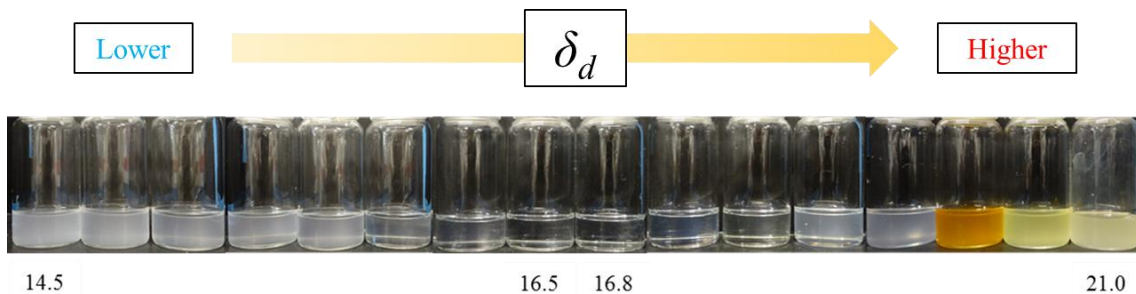


Fig. 9 Dispersion state of model particles with various organic solvents

5.4.4 固一固系における透過度測定結果

調製したポリマーフィルムにおける可視光の透過率測定結果を Fig. 10 (a)および Table 5 に示す。結果は透過率の高い順に CEMEDINE C > S-A > S-B であった。結果より、予測通り粒子とポリマーの δ_d の差が小さいほど光の透過率が向上する傾向が確認できた。S-A、S-B および CEMEDINE C について散乱強度測定を行った結果を Fig. 10 (b)に示す。散乱強度 cps はフィルムに入射した光が散乱する程度を表す指標であり、散乱強度が低いほどより多くの光が散乱せずにフィルム中を通過することを意味する。散乱強度の小さい順に CEMEDINE C < S-A < S-B の順となった。 $\Delta\delta_d$ が小さくなるほど散乱強度も小さくなる傾向を確認した。ポリマーフィルムに求められるスペックルについて、十分な透明性を得るためには屈折率の値を小数点第3桁で制御しなければならない。式(3)と併せて考えると、 $\Delta\delta_d$ を約 0.2 以下まで制御する必要がある。また、微粒子の分散性評価に対しても HSP 理論は有用であることが示唆されている^[5,13]。したがって、粒子に対する最適な分散媒を選定しながら透過度の予測が可能になると考えられる。本研究の結果より、HSP を指標として用いることで、より効率的に材料設計および材料選択が可能になると考えられる。

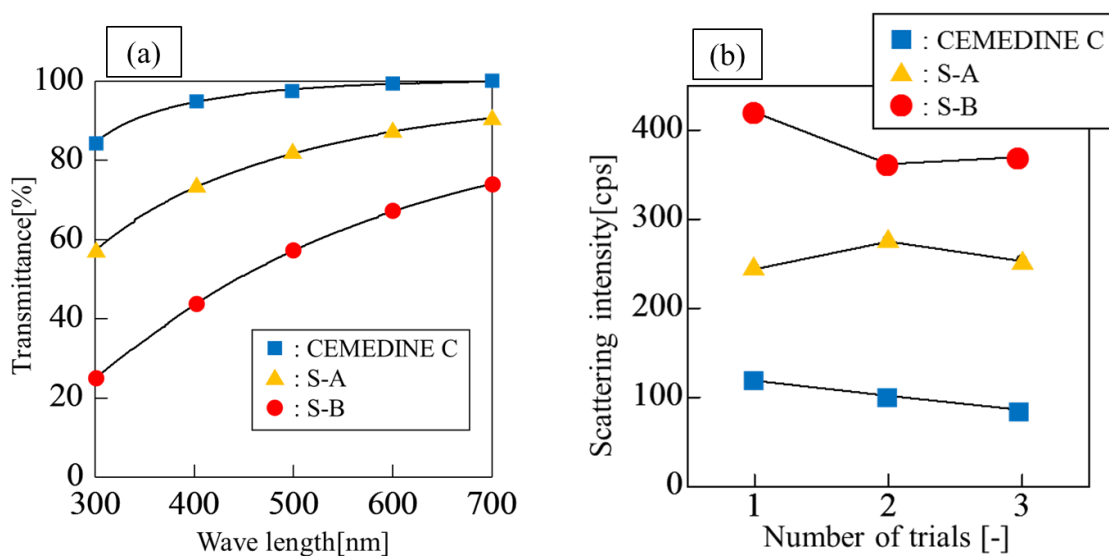


Fig. 10 Results of transmissivity measurement for polymer films and Scattering intensity of polymer films (a) Wave length vs. Transmittance, (b) Scattering intensity date

Table 5 Relationship between transmittance and difference of δ_d

Material	CEMEDINE C	S-A	S-B	
$\Delta\delta_d$ [(MPa) ^{1/2}]	0.2	0.5	1.8	
Transmittance[%]	300 nm	84.5	57.2	25.0
	400 nm	94.7	73.1	43.5
	500 nm	98.0	81.8	57.3
	600 nm	99.3	87.3	67.2
	700 nm	99.9	90.6	73.9

5.5 結言

シリカ粒子をディスク化し粒子表面の HSP を接触角から求めた。求めたシリカ粒子表面の HSP を用いて透明性について検討を行った。屈折率と関係性が報告されている HSP の δ_d 項の値に着目し検討を行った。光の透過率測定の結果より、分散媒によって光の透過率が異なることを確認した。光の透過率と粒子と溶媒の δ_d の差の間には相関係数 $R=0.8$ 以上の相関関係が存在していることを確認した。固-固系での検証では、ポリマーフィルムを調製し、可視光の透過率および散乱強度測定の方法から透明性評価を行った。透明性評価の結果、固-液系で得られた結果と同様に、モデル粒子およびポリマーの $\Delta\delta_d$ と透明性との間に相関関係があることを確認した。HSP 理論を用いることで、分散性や相溶性と併せて材料の透明性について同一の指標を用いて評価可能であることが示唆された。

参考文献

- [1] Mallakpour, S., Barati, A., *Progress in Organic Coatings*, **2011**, 71(4), 391-398.
- [2] Paul, D.R., Robeson, L.M., *Polymer*, **2008** 49(15), 3187-3204.
- [3] Arifin, W., Kuboki, T., *Polymer Composites*, **2018**, 39(2), 491-503.
- [4] Granstrom, M., Petritsch, K., Arias, A.C., Lux, A., Andersson, M.R., Friend, R.H., *Nature*, **1998**, 395(6699), 257-260.
- [5] Fujiwara, N., Imai, S., Yamamoto, H., *Materials Chemistry and Physics*, **2019**, 229, 139-148.
- [6] Fu, S.Y., Lauke, B., Mader, E., Yue, C.Y., Hu, X., *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*, **2000**, 31(10), 1117-1125.
- [7] Argun, A.A., Aubert, P.H., Thompson, B.C., Schwendeman, I., Gaupp, C.L., Hwang, J., Pinto, N.J., Tanner, D.B., MacDiarmid, A.G., Reynolds, J.R., *Chemistry of Materials*, **2004**, 16(23), 4401-4412.
- [8] Dang, Z.M., Xia, Y.J., Zha, J.W., Yuan, J.K., Bai, J.B., *Materials Letters*, **2011**, 65(23-24), 430-432.
- [9] Tanio, N., *Kobunshi Ronbunshu*, **2004**, 61(1), 12-21.
- [10] Hansen, C.M., Smith, A.L., *Carbon*, **2004**, 42(8-9), 1591-1597.
- [11] Hildebrand, J. H., Scott, R. L., *The solubility of nonelectrolytes*, 3rd Edition., Dover Publications Inc. **1950**.
- [12] Hansen, C.M., *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*; CRC Press: Boca Raton, FL, **1999**.
- [13] Wieneke, J.U., Kommos, B., Gaer, O., Prykhodko, I., Ulbricht, M., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2012**, 51(1), 327-334.
- [14] Fujiwara, N., Yamamoto, H., *Separation and Purification Technology*, **2019**, 210, 907-912.
- [15] Araki, S., Gondo, D., Imasaka, S., Yamamoto, H., *Journal of Membrane Science*, **2016**, 514, 458-466.
- [16] Raynal, M., Bouteiller, L., *Chemical Communications*, **2011**, 47, 8271-8273.
- [17] Novaki, L.P., Moraes, E.O., Goncalves, A.B., de Lira, R.A., Linhares, V.N., de Oliveira, M.C.K., Meireles, F.A., Gonzalez, G. El Seoud, O.A., *Energy & Fuels* **2016**, 30(6), 4644-4652.
- [18] Fan, X.F., Zheng, W.T., Singh, D.J. *Light-Science & Applications*, **2014**, 3, e179.
- [19] Shi, J.L., Wu, H.P., Yan, F., Yang, J.J., He, X.D., *Journal of Nanoparticle Research*, **2016**, 18(1), Article Number: 23.
- [20] Iba, H., Kagawa, Y., *Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties*, **1998**, 78(1), 37-52.

[21] Kinart, C.M., Kinart, W.J., Kolasinski, A., *Physics and Chemistry of Liquids*, **1998**, 36(3), 133-139.

第六章

総括および今後の展望

6.1 第一章の総括と今後の展望

第一章では、固液界面を中心とし界面間の相互作用が重要となる現象について述べた。本論文で取り扱う固体のぬれ性、吸着および微粒子分散技術についてまとめた。ぬれ性評価に関しては、表面および界面張力の測定手法、表面自由エネルギー解析理論について述べた。吸着については、吸着に影響を与える相互作用力および吸着等温線について紹介した。最後に微粒子分散技術について、微粒子表面に働く相互作用を中心にその解析手法について紹介した。また、微粒子の分散性向上についても述べた。いずれの現象においても重要となるのは固液間の相互作用である。相互作用は主に van der Waals 引力に起因する力と酸塩基などに起因する力に分けられる^[1]。これらの相互作用を正しく理解し制御することにより、界面現象を制御することができる。そのためには相互作用を数値的に評価する指標が必要である。各現象において様々な理論が研究されているが、各現象を横断し評価可能な指標に関してはいまだに不十分である。Hansen 溶解度パラメータは分子の凝集エネルギーについて求めたパラメータであるため、各現象に対して評価可能であると期待されており、今後固液界面に対する応用例が発展することを期待する。

6.2 第二章の総括と今後の展望

第二章では、Hansen 溶解度パラメータの概要や Hansen 溶解度パラメータの算出方法、Hansen 溶解度パラメータの温度・圧力依存性について説明した。また、現在報告されている Hansen 溶解度パラメータに関わる研究について、対象となっている物質や Hansen 溶解度パラメータを用いた応用例を紹介した。現在、ポリマーを中心に炭素材料^[2,3]や界面活性剤^[4]、イオン液体^[5,6]など様々な物質について Hansen 溶解度パラメータが算出されており、抽出^[7]や分散性^[8]、膨潤^[9]の評価など様々な応用例について報告されている。今後、これまでと同様に物質や応用例の適応範囲の拡大についての研究が進められ、Hansen 溶解度パラメータに関する研究は圧力や温度条件が異なる条件における応用例についての報告^[10]が増加していくと予想される。また、Hansen と Yamamoto ら

は HSP の各項を分割し、4 項で物質の凝集エネルギーバランスを表現する 4D-HSP 理論を提案した^[11, 12, 13]。この 4D-HSP 理論についてさらに研究が発展することにより、イオン液体、微粒子分散および表面自由エネルギーに関する HSP による研究も発展すると期待される。

6.3 第三章の総括と今後の展望

第三章では、吸着現象に対する Hansen 溶解度パラメータ理論の適応について試みた。吸着媒材料として表面に疎水性官能基を有するシリカ吸着媒を調製した。疎水性官能基として、ethyl、propyl および phenyl 基を導入した。有機-水混合溶媒系における有機物吸着実験を行った結果、本実験で用いた吸着媒における吸着機構は吸着物質の分子直径に依存せず、親和性に依存していることを見出した。また、吸着媒表面の HSP と吸着物質の HSP の差 R_a 間に高い相関関係が存在していることを見出した。相関関係より作成した吸着量推算式において高い推算精度を確認した。吸着量の実測値と推算値の偏差は各吸着媒において 2%程度であり、HSP 差 R_a を求めることにより、吸着量の予測が可能であることを確認した。しかし、今回用いた系は水-有機 2 成分混合溶媒系における有機物の吸着のみを検討した。水の HSP は非常に特異的な値を示しており、今回の検討では吸着媒-吸着質間の親和性のみを焦点を当てていた。そのため、有機 2 成分における吸着機構についても検討を行う必要がある。Hansen 溶解度パラメータを用いることで吸着における親和性を簡便に数値化することが可能であることが示唆された。吸着定数の物理的な意味づけや新たな吸着式の構築が期待される^[14]。

6.4 第四章の総括と今後の展望

第四章では、微粒子の分散性評価および微粒子表面に対する表面処理の選定に対する Hansen 溶解度パラメータの適応について述べた。微粒子は機械的強度および伝導性向上に使用される銅粒子について検討を行った。また、表面処理剤として疎水性シランカップリング剤を 6 種選定し検討を行った。微粒子の分散性を DLS による粒子径評価と分散安定性評価試験の 2 つの指標から評価した。未処理および表面処理後の銅粒子表面の HSP が変化することを確認した。また、シランカップリング剤の HSP をグループ寄与法により算出し、表面処理における HSP 変化について検討した結果、表面処理による HSP 変化は Hansen の 3 次元グラフ上において表面処理に使用したシランカップリング剤の HSP 方向へ変化することを見出した。また、表面処理による有

機溶媒中での粒子径の増減も HSP 差 R_a を用いることで検討できる可能性があることが示唆された。表面処理後の微粒子の HSP の極性項の変化度合いが、修飾される官能基の対称性に影響を受けていることが示唆された。本実験では疎水化について扱ったが、表面処理には親水化技術も存在するため親水化処理を施した微粒子に対しても検討を行う必要がある^[15]。様々な表面処理に対して検討を進めることで、HSP 理論を用いて微粒子のぬれ性および微粒子-分散媒間の安定化エネルギーに対して評価可能になると考えられる。材料開発における分散性評価指標および表面処理剤選定に関する研究が進展することを期待する。HSP に対して酸塩基理論を適応させた 4D-HSP 理論が発展してきている^[11, 12, 13]。微粒子の分散は酸塩基的な働きおよび静電的な力により評価する DLVO 理論がある^[16,17]。4D-HSP 理論を微粒子表面へ適応させることで DLVO 理論などの評価と組み合わせた新たな分散評価理論へと発展することを期待する。

6.5 第五章の総括と今後の展望

第五章では、ポリマーフィルムおよび有機溶媒中へ微粒子を分散させた際の透明性評価に対して Hansen 溶解度パラメータの適応を試みた。検討粒子にシリカ粒子を用いた。シリカ粒子をディスク化し、粒子表面の HSP を接触角から求めた。求めたシリカ粒子表面の HSP を用いて透明性について検討を行った。屈折率と関係性が報告されている HSP の δ_d 項の値に着目し検討を行った。光の透過率測定の結果より、分散媒によって光の透過率が異なることを確認した。光の透過率と粒子と溶媒の δ_d の差の間には相関係数 $R=0.8$ 以上の相関関係が存在していることを確認した。固-固系での検証では、ポリマーフィルムを調製し、可視光の透過率および散乱強度測定の 2 方向から透明性評価を行った。透明性評価の結果、固液系で得られた結果と同様に、モデル粒子およびポリマーの $\Delta\delta_d$ と透明性との間に相関関係があることを確認した。HSP 理論を用いることで、分散性や相溶性と併せて材料の透明性について同一の指標を用いて評価可能であることが示唆された。HSP は液体の諸物性と相関関係が存在しているが、固体物性に関して相関関係はほとんど報告されていない。破断強度や電気伝導性など様々な諸物性と HSP の関係性が明らかになれば、材料開発における HSP の応用範囲が拡大すると確信している。固体表面の酸点および塩基点と 4D-HSP 理論を組み合わせることができれば、ぬれ、分散および吸着の研究が発展するだけでなく、触媒分野への応用も期待できる^[11, 12, 13]。固体諸物性と HSP の関係性の研究と 4D-HSP 理論応用についての研究が発展することを期待する。

参考文献

- [1] Wieneke, J.U., Kommos, B., Gaer, O., Prykhodko, I., Ulbricht, M., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2012**, 51, 327-334.
- [2] Hansen, C. M.; Smith A. L. *Carbon* **2004**, 42, 1591–1597.
- [3] Ham, H. T., Choi, Y. S., Chung, I. J. *Journal of Colloid Interface Science*, **2005**, 286, 216-223.
- [4] Choi, P., Kavassalis, T., Rudin, A., *Journal of Colloid Interface Science*, **1996**, 180, 1-8.
- [5] Yoo, B., Afzal, W., Prausnitz, J. M., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2012**, 51, 9913-9917.
- [6] Sistla, Y. S., Jain, L., Khanna, A., *Separation and Purification Technology*, **2012**, 97, 51-64.
- [7] Yamamoto, H., Kumamura, D., Nagano, C., Takeuchi, F., Fujii, M., Tagashira M., Ohtake, Y. *Kagakukougakuronbunshuu*, **2008**, 34, 331-338.
- [8] Wieneke, J.U., Kommos, B., Gaer, O., Prykhodko, I., Ulbricht, M., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2012**, 51, 327-334.
- [9] Liu, G., Hoch, M., Wrana, C., Kulbaba, K., Qiu, G., *Polymer Testing*, **2013**, 32, 1128-1134.
- [10] Williams, L. L., Rubin, J. B., Edwards, H. W., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2004**, 43, 4967-4972.
- [11] Hiroshi, Y., Abbot, S., Hansen, C.M., *Hansen Solubility Parameters 50th anniversary conference, preprint*, **2017**, 1-13.
- [12] Hiroshi, Y., Abbot, S., Hansen, C.M., *Hansen Solubility Parameters 50th anniversary conference, preprint*, **2017**, 14-21.
- [13] Hiroshi, Y., Abbot, S., Hansen, C.M., *Hansen Solubility Parameters 50th anniversary conference, preprint*, **2017**, 22-36.
- [14] Radke, A. J., Prausnitz, J. M., *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, **1974**, 11(4), 445-451.
- [15] Neira-Velazquez, M. G., Hernandez-Hernandez, E., et.al., *Plasma Processes and Polymers*, **2013**, 10 (7), 627-633.
- [16] Derjaguin, B.V., Landau, E.M., *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, **1941**, 14.
- [17] Verwey, E.J.W., Overbeek, J.Th. G., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids: The Interaction of Sol Particles Having an Electric Double Layer*, *Elsevier*, **1948**.

謝辞

研究を進める当たり、関西大学環境都市工学部 エネルギー・環境工学科教授 山本秀樹博士には終始熱心なご指導とご教授を賜りました。また、研究活動のことだけではなく多くのことを学ばせて頂きました。厚く御礼申し上げます。

また、ご多忙にもかかわらず、私の学位論文を審査して頂きました関西大学環境都市工学部 エネルギー・環境工学科教授 池永直樹博士ならびに関西大学環境都市工学部 エネルギー・環境工学科教授 村山憲弘博士には深く感謝の意を表します。

研究活動において様々な助言を頂きました関西大学環境都市工学部 エネルギー・環境工学科准教授 荒木貞夫博士には厚く御礼申し上げます。

共同研究を通じて、終始多大なるご指導とご教授を賜りました一般財団法人石油エネルギー技術センター 主任研究員 田中隆三博士には深く感謝の意を表します。

佐藤隆志博士には研究活動において様々なご助言とご教授を頂きました。厚く御礼申し上げます。

在学中におきまして格別のご指導、ご支援並びにご配慮を頂きました日立造船株式会社 今坂怜史博士に心から感謝致します。

本研究および在学中におきまして多大なご協力いただきました清川貴康博士、伊藤廉博士、堤真一修士、堀場俊宏修士、堀場香奈修士、権藤大亮修士、竹本周平修士、西村勇人修士、縣優介修士、深津直也修士、山根慎志修士、岡部有未修士、今井俊介修士、平尾康城修士およびプロセスデザイン研究室の皆様に深く感謝致します。

最後に、心身共に支えてくださった父 康之、母 孝子の暖かいご支援のおかげで博士論文を完成させることができました。我儘な私の行動についてご理解とご協力を頂きまして心より感謝致します。

