

ハンセン溶解度パラメータ(HSP)の社内活用とインバースガスクロマトグラフィー(IGC)を用いた測定技術の開発



住友化学株式会社
ICT&モビリティソリューション研究所
中 本 秀 一*

In-House Application of Hansen Solubility Parameters and Development of Hansen Solubility-Parameter Measurement Technique Using Inverse Gas Chromatography

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
ICT & Mobility Solutions Research Laboratory
Shuichi NAKAMOTO

Hansen solubility parameters (HSPs) are affinity descriptors applicable to many various compounds, and the present authors have promoted their in-house deployment in applications such as materials design and failure analysis. However, depending on the compound, existing determination methods can be problematic with insufficient accuracy; therefore, in this study, we explore an alternative HSP determination method employing inverse gas chromatography. Additionally, we utilize the proposed method to analyze HSP molecular-weight dependence, and we present an example of HSP determination for polyether ether ketone, a poorly soluble resin.

はじめに

化合物同士の親和性は、溶解、分散、接着、膨潤、抽出など多様な現象に関係し、材料開発や工程設計における重要な判断要素となる。親和性を表す指標としてはLog *P*やHLB値などが知られるが、どちらも適用範囲は限定される。一方、Hildebrandによって提唱された溶解度パラメータ (SP) は、幅広い物質に適用可能な指標として位置付けられてきた¹⁾。さらにHansenは、SPを分散力、双極子間力、水素結合力の3成分に分割することで、SPが苦手とした極性化合物に対しても精度よく適用可能なHansen溶解度パラメータ (HSP) を提案した²⁾。このHSPはHansen空間上の2点間の距離 (HSP distance) として物質間の親和性を定量化できる点が特徴であり、現在広い分野で活用されている³⁾⁻⁶⁾。しかし、HSPには複数の算出方法が存在し、対象物質 (例えば、無機/有機、低分子/高分子、液体/固体、可溶/不溶など) により適用可否が変わる。実務においては、HSPの概念が有用であっても、

測定・推定手段が対象材料に適合しない、あるいは結果が算出条件に依存して変動し得る、といった理由で運用が難しくなる場合がある。

インバースガスクロマトグラフィー (IGC) は、固体試料をカラムに充填し、プローブとなる溶媒ガスの保持挙動から相互作用を評価する手法である。このIGCを用いてHSPを算出する方法も提案されているが、煩雑さや精度などの問題から、定着しているとは言い難い^{7,8)}。

本稿では、HSPの理論と社内での展開、またIGCを用いたHSPの算出法について概説した上で、IGCを用いたHSPの分子量依存性についての検討例および難溶性樹脂への適用例を報告する。

1. Hansen溶解度パラメータ (HSP) とその活用

1.1. 溶解度パラメータ理論

溶解度パラメータ (SP) はHildebrandの正則溶液理論に基づき、凝集エネルギー密度 (CED) の平方根として定義された。これは、混合に要するエネルギーは凝集エネルギー密度の差として表現できるという考え

*現所属：ICT&モビリティソリューション品質保証室

方に由来する。混合物の凝集エネルギー密度を各成分の凝集エネルギー密度の幾何平均と仮定すると、混合に要するエネルギーは成分1と成分2の凝集エネルギー密度の平方根の差として式1で表される。ここで、 ΔE^M [J・mol]は混合エネルギー、 n [mol]はモル数、 V [cm³/mol]はモル体積、 ΔE^V [J/mol]は蒸発エネルギーを示す。また添え字1、2はそれぞれ成分1と成分2である。蒸発エネルギー ΔE^V は液体中で働く分子間力を示したもので、凝集エネルギーとも表される。

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

凝集エネルギー密度の平方根をSP (δ) と定義すると、 δ は式2で表される。これにより成分1と成分2のSPが離れているほど混合に要するエネルギーが大きいため混ざりにくく、SPが近いほど混合に要するエネルギーが小さいため混ざりやすい、という直観的解釈が可能になる¹⁾。

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

この正則溶液理論を基にしたSPの考え方は、極性の低い化合物においては経験的によく当てはまる一方で、極性化合物への適用は難しいことがわかっており、適用範囲が限定されていた⁹⁾。そこで、Hansenは32種類のポリマーの溶解性データから90種類の溶媒の分子間力の分割方法を確認し、Hildebrandの溶解度パラメータを分散力、双極子間力、水素結合力の三つの成分に分割して表現することで、極性化合物にも適用可能なHansen溶解度パラメータ (HSP) を提案した。 δ_d 、 δ_p 、 δ_h [(J/cm³)^{1/2}]はそれぞれHansen溶解度パラメータにおける、分散力、双極子間力、水素結合力の項であり、以下の式3のように表される。

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (\text{式3})$$

加えて、HansenはこのHSPを比較する際に、以下の式4で表されるHSP distanceから、二つの化合物の親和性を定量的に評価できることを提案した。この時、分散力にかかる係数である“4”については経験則から算出された値である。このHSP distanceは小さければ小さいほど化合物同士が似ており、親和性が高いことを示している²⁾。

$$\text{HSP Distance} = \sqrt{4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2} \quad (\text{式4})$$

1.2. HSPの算出法

一般的なHSPの算出法は大別して、(a) 物性値から算出、(b) 分子構造から推算 (原子団寄与法)、(c) 溶解球法、に整理できる。物性値からの算出には表面張力、屈折率、誘電率などを利用する。また、分子構造からの推算には原子団寄与法を用いる。低分子液体では物性値からの算出や分子構造からの推算が比較的行いやすいが、高分子や固体では適用ができない、もしくは難しい場合が多い。こうした場合、複数溶媒での溶解・分散試験結果を三次元空間に配置し、良溶媒群を包含する球を当てはめて中心をHSPとして推定する「溶解球法」が用いられる。本手法はHSPの公式ソフトウェアであるHSPiPを用いて算出する。溶解球法は、構造情報が不明でも実測からHSPを推定することが可能であり、汎用性の高い手法である¹⁰⁾。

ただし溶解球法から得られるHSPの値は、溶解判定基準 (例えば濁り、沈降、粘度変化など)、評価時間、温度、攪拌条件、溶媒セットの選び方などに依存し得る。また化合物の溶解性が非常に高い場合や、球の中心が極端な位置にある場合は、値が定まりにくいことがあり、さらに評価のスループットも高くない。したがって、溶解球法を実務で用いる際には、溶解・評価条件の標準化とデータ解釈の明確化が重要となる。

1.3. HSPの産業利用について

Fig. 1は溶解度パラメータを使用した2005年以降の国際特許出願件数を出願年ごとに並べたグラフである。2025年12月時点で年間約200-300件の特許に溶解度パラメータが利用されており、また緩やかな増加傾向にあることがわかる。一方で、HSPを利用している特許は2008年にHSPの公式算出ソフトウェアであるHSPiPが開発されてから急激に出願件数が増えており、溶解度パラメータを利用した特許全体におけるHSPの割合も明らかに多くなっていることがわかる。HansenによりHSPの理論が提唱されたのが1967年であることを考えると、産業界で本格的にHSPが活用され始めたのがごく最近であるとも言える。

1.4. HSPの社内活用について

当社では、HSPを材料設計および不具合解析の共通基盤技術として位置づけ、特定分野に限定せず社内での多様な部材・テーマへ横断的に適用してきた。具体的には、ICT&モビリティソリューション研究所機能材料解析Gが中心となり、研究所間の垣根を越えて、先進基盤技術研究所、エッセンシャル&グリーンマテ

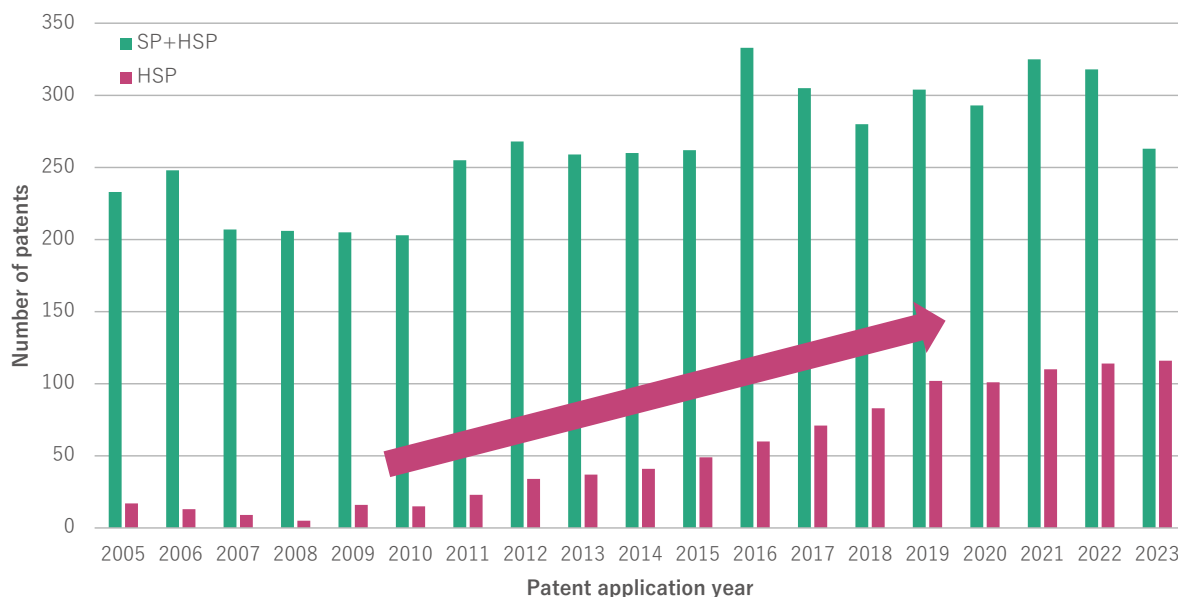


Fig. 1 Trends in number of international patent applications related to solubility parameters and Hansen solubility parameters

リアルズ研究所などの領域にも展開し、配合設計、溶媒選定、界面制御、分散安定化など、分野は異なっても本質的に共通する「材料間の親和性」に起因する課題の解決に活用を進めている。例えば樹脂フィルムでは、層間の密着不良が性能・外観に直結するため、製品設計段階での基材—添加剤間の親和性や樹脂同士の親和性評価が重要になる。また、粒子分散液においては、分散安定性等の性能を確保するため、粒子・分散剤・分散媒の組み合わせを最適化することが不可欠であり、HSPによる候補材料の相性の定量的な評価が各種部材選定の効率化につながる。それ以外にも基礎検討における合成溶媒の検討や、工業化における洗浄溶媒の検討など、広い分野でHSPが適用できることが分かってきた。このようにHSPは、経験則に依存しがちな「溶ける／溶けない」「相性が良い／悪い」といった事象を材料間の親和性として数値化することで、製品設計時の材料候補の選定や工業化における溶媒設計などを支える実務的なツールとなり得るとして社内活用が進んでいる。

2. インバースガスクロマトグラフィー（IGC）を用いたHSP算出

2.1. インバースガスクロマトグラフィーの原理

ガスクロマトグラフィー（GC）は気体および液体の分離/定量を目的に用いられる分析手法である。測定試料を試料気化室に注入し、気化した測定試料をキャリアガスによってカラムに運ぶ。ここで、カラムと試料との相互作用から、成分ごとに保持時間の違いが生

まれることで、成分が分離される。最終的にキャリアガスによって各成分は検出器（一般的にはFID：水素炎イオン化検出器）に運ばれ、各成分の量が測定される。

一方、インバースガスクロマトグラフィー（IGC）は、基本的にはGCと同じ原理で測定する手法ではあるが、測定の目的は大きく異なる。IGCの目的はカラムに詰めた固体試料と、注入する各種プローブ溶媒ガスとの親和性を評価することであり、そこからさまざまな物性値を算出することが可能になる。純粋な各種プローブ溶媒ガスがIGCに導入されると、GC同様キャリアガスによってカラムに運ばれる。カラムには親和性を評価したい固体試料が詰められており、プローブ溶媒ガスはこの固体試料との相互作用が強ければ遅く溶出し、弱ければ早く溶出する。溶出したプローブ溶媒ガスはキャリアガスによって運ばれ、FID検出器で検出される。このようにIGCとは、導入してからFID検出器で検出されるまでに流したキャリアガスの体積（保持体積）の違いから、各プローブ溶媒との親和性を評価する手法である。この時、基準物質としてメタンガスも同様に測定することで、デッドボリューム等を差し引くことが可能になる。概念図をFig. 2に示す。こうして得られたデッドボリュームを差し引くことで得られた正味の保持体積（ V_N ）から、表面エネルギーや酸・塩基相互作用、吸着等温線、比表面積、および次に紹介するFlory-Hugginsの相互作用パラメータ（ χ ）などの物性評価が可能になる。

2.2. IGCを用いたHSPの算出

Flory-Huggins理論における相互作用パラメータ（ χ ）は

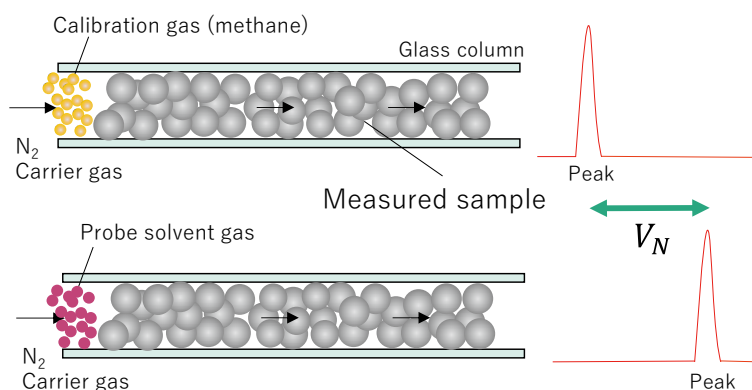


Fig. 2 Schematic diagram of inverse gas chromatography process

高分子と溶媒の親和性を示すパラメータであり、前述の通り、IGCで求めた正味保持体積から以下の式5を用いて算出することができる。ここで $V_g = V_N/RT$ であり、 $M_{r,1}$ は分子量、 p_1^0 [Torr]はプローブ溶媒の飽和蒸気圧、 B_{11} [cm³/mol]はプローブ溶媒の第2ビリアル係数、 V_1 [cm³/mol]はプローブ溶媒のモル体積、 V_2 [cm³/mol]は測定試料のモル体積、 ρ_1 [g/cm³]はプローブ溶媒の密度、 ρ_2 [g/cm³]は測定試料の密度を示している。

こうして得られたFlory-Hugginsの相互作用パラメータ (χ) はHSP distanceと相関があることがLindvig等によって報告されている (式6)。ここで、 $\delta_{1,d}$, $\delta_{1,p}$, $\delta_{1,h}$, $\delta_{2,d}$, $\delta_{2,p}$, $\delta_{2,h}$ [(J/cm³)^{1/2}]はそれぞれプローブ溶媒 (添え字1)、および測定試料 (添え字2) のHSPにおける分散力項、双極子間力項、水素結合力項であり、 V_1 [cm³/mol]はプローブ溶媒のモル体積、 R [J/K・mol]は気体定数、 T [K]は測定温度、 a はLindvigの定数 (0~1) を示す^{11),12)}。

式4と式6から χ とHSP distanceの二乗は比例関係にあることがわかり、実測された複数の χ を用いた線形回帰から、目的の高分子のHSPを算出することができる。このIGCを用いたHSP算出法 (以下、IGC法と記載) は、溶解球法に比べ、再現性や一義性が高く、わずかなHSPの差も捉えられる可能性があるものの、IGC装置が必要なこと、Lindvigの関係式が提案されるまで精度の低い算出法しかなかったことなどから、一般的に使われているとは言えない状況である。

2.3. IGCを用いたHSP算出の実例

測定試料としてPMMA (ポリメタクリル酸メチル) 粉体 ($M_w=115,500$) を用い、溶解球法とIGC法のそれ

ぞれの手法からHSPを算出し比較した。はじめに、溶解球法での測定を行った。PMMA約50 mgに対し、有機溶媒を0.5 mL加え振とうし、室温 (25℃) にて24時間保管後の溶解性を目視で確認した。これを28種の有機溶媒で実施した結果をTable 1に示す。得られた結果から、HSP 算出用ソフトウェアであるHSPiP (ver.5.4.08) を用いて溶解球の解析を行った。得られた溶解球をFig. 3に示す。ここから算出されたPMMAのHSPは(δ_d , δ_p , δ_h) = (17.6, 8.7, 9.2)となり、文献値^{2),13)}とも十分近いことを確認した。

次に、IGC法での測定に先立ち、PMMA粉体のガラス転移温度 (T_g) と比表面積を確認した。 T_g はTA instruments 社製DSC2500を用いて測定した。試料約3 mgをアルミニウム製密閉パンに秤量し、-30℃で5 min保持した後10℃/minで180℃まで昇温した。続いて-10℃/minで-30℃まで冷却し、-30℃で5 min保持した後、再び10℃/minで180℃まで昇温した。エンタルピー緩和等の不可逆的な影響を軽減し、安定した値を得るため、2回目の昇温時に観測されたガラス転移の midpoint 温度の平均値である132.2℃を T_g とした。比表面積はSurface Measurement Systems 社製IGC-SEAを用いて測定した。キャリアガスは窒素 (purity: 99.99%) を用い、流量は10 sccmに設定した。プローブ溶媒ガスにはオクタンを用い、303 Kにおけるオクタンの吸着量の相対圧依存性から、BET法により比表面積を8.15 m²/gと算出した。

Flory-Huggins 理論における相互作用パラメータを算出する際、低い測定温度では分子運動性が低くなることで、正確な評価ができない可能性がある。そのため、測定においては、分子運動性が十分に高くなる T_g

$$\chi = \ln \left(\frac{273.15R}{p_1^0 V_g M_{r,1}} \right) - \frac{p_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) + \ln \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} \right) - \left(1 - \frac{V_1}{V_2} \right) \quad (\text{式5})$$

$$\chi = a \frac{V_1}{RT} \left((\delta_{1,d} - \delta_{2,d})^2 + 0.25(\delta_{1,p} - \delta_{2,p})^2 + 0.25(\delta_{1,h} - \delta_{2,h})^2 \right) \quad (\text{式6})$$

Table 1 Results of PMMA solubility tests for 28 organic solvents

Solvent	δ_d [(MPa) ^{1/2}]	δ_p [(MPa) ^{1/2}]	δ_h [(MPa) ^{1/2}]	Solubility
Acetone	15.5	10.4	7	soluble
Tetrahydrofuran (THF)	16.8	5.7	8	soluble
N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)	18	12.3	7.2	soluble
Pyridine	19	8.8	5.9	soluble
Benzyl alcohol	18.4	6.3	13.7	insoluble
Dimethyl formamide (DMF)	17.4	13.7	11.3	soluble
γ -Butyrolactone (GBL)	18	16.6	7.4	insoluble
N-Methyl formamide	17.4	18.8	15.9	insoluble
Aniline	20.1	5.8	11.2	soluble
Nitrobenzene	20	10.6	3.1	insoluble
1-Butanol	16	5.7	15.8	insoluble
Salicylaldehyde	19	10.5	12	insoluble
1-Methyl imidazole	19.7	15.6	11.2	insoluble
Toluene	18	1.4	2	insoluble
Methyl ethyl ketone (MEK)	16	9	5.1	soluble
Dimethyl sulfoxide (DMSO)	18.4	16.4	10.2	insoluble
N,N-Dimethyl acetamide	16.8	11.5	9.4	soluble
Chloroform	17.8	3.1	5.7	insoluble
Diacetone alcohol	15.8	8.2	10.8	insoluble
Acetonitrile	15.3	18	6.1	insoluble
Methyl n-amyl ketone	16.2	5.7	4.1	insoluble
1,1,2,2-Tetrachloroethane	18.8	5.1	5.3	insoluble
Dibenzyl ether	19.6	3.4	5.2	insoluble
Isoxazole	18.8	13.4	11.2	soluble
Dimethyl methyl phosphonate	16.7	13.1	7.5	insoluble
Cyclopentanone	17.9	11.9	5.2	insoluble
Dimethyl phthalate	18.6	10.8	4.9	insoluble
Dichloromethane	17	7.3	7.1	soluble

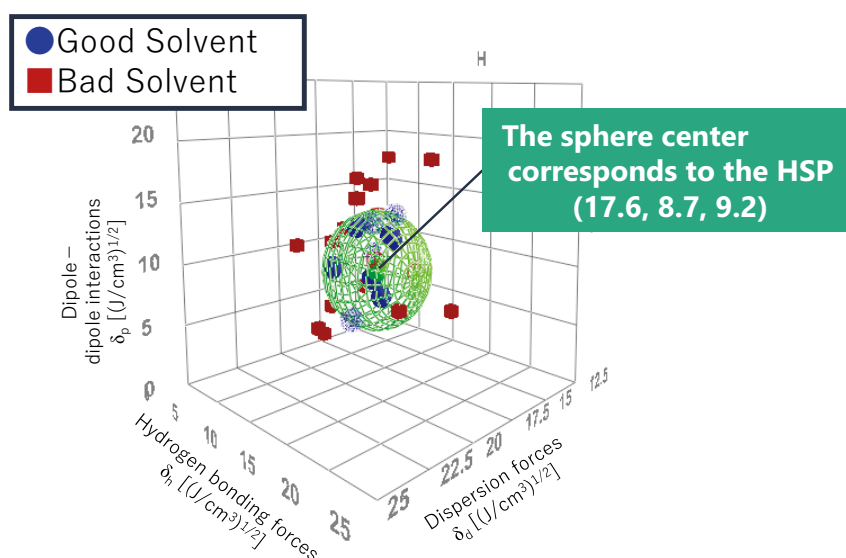


Fig. 3 Solubility sphere constructed from PMMA solubility-test results (HSPiP ver5.4.08)

以上で行うことが推奨されている。一方で、測定温度が高すぎる場合、測定中に測定試料の形状変化が起きることで、カラム内試料の表面積の変化やカラムが閉塞する可能性がある。そこで、 T_g を100%とした際の90%、92.5%、95%に当たる各温度（以下 T_g の90%の温度、 T_g の92.5%の温度、 T_g の95%の温度と記載）にて窒

素フロー条件下で120 minの加熱を行い、比表面積の変化を確認した。 T_g の92.5%の温度、および T_g の95%の温度では加熱と共に比表面積が徐々に減少することが判明したが、 T_g の90%の温度で加熱したときには大きな変化は見られなかった。このことから、本試料においては、 T_g の90%の温度では、加温に伴う形状変化は

起きていないと考え、 T_g になるべく近い温度であり、かつ形状変化が起こらない、 T_g の90%の温度で測定を行うこととした。

本試料において、IGC を用いて各溶媒のFlory-Huggins の相互作用パラメータ (χ) を実験的に算出した値をFig. 4に示す。長時間の加熱による劣化等を考慮し、同一の測定試料でそれぞれ2回の測定を行い、再現性の確認を行った。このとき、装置はSurface Measurement Systems社製IGC-SEAを用いて測定した。キャリアガスは窒素 (purity: 99.99%) を使い、流量は10 sccmに設定した。プローブ溶媒ガスには11種類の有機溶媒 (ヘプタン、オクタン、ノナン、トルエン、ピリジン、酢酸エチル、ジクロロメタン、アセトニトリル、エタノール、1-ブタノール、1-プロパノール) を使い、デッドボリューム測定にはメタン (purity: 99.9999%) を用いた。検出器にはFID (Flame Ionization Detector) を使い、測定の際のTarget Fractional Surface Coverageは0.2に設定した。粉体試料を約50 mg量り取り、内径3 mm、長さ300 mmの内側が不活性化処理されたガラスカラムに充填し、ガラスカラム両端は少量のガラスウールで封止した。プローブ溶媒ガスは32 °Cにおける飽和蒸気として注入し、各プローブ溶媒の飽和蒸気圧とバルブの開放時間から注入量を計算した。また、カラムオープンの温度やキャリアガスの流速などは常に装置によってモニタリングされており、計算には実測値を用いた。

ここで実験的に得られたFlory-Hugginsの相互作用パラメータを χ_{exp} とした。得られた値を見ると、最も大きい値をとったのがノナン、最も小さな値をとったのがジクロロメタンとなった。Flory-Hugginsの相互

作用パラメータは値が小さいほど、高分子化合物に対して良溶媒であることを示し、 $\chi \leq 0.5$ を満たすときその溶媒は高分子化合物をよく溶かすとされる。以上のことから、今回試験したプローブ溶媒のうち、PMMAに対して最も相溶性の低い溶媒がノナンで、最も相溶性の高い溶媒がジクロロメタンであることが示唆された。測定試料のHSP(δ_{d} , δ_{p} , δ_{h})から、式6の a を1として算出したFlory-Hugginsの相互作用パラメータを χ_{calc} とし、 χ_{exp} と χ_{calc} の相関係数が最も高くなる測定試料のHSPを探索した。この時、測定温度におけるプローブ溶媒のHSPは式7を用い、各プローブ溶媒の熱膨張係数から計算した。この時 β は熱膨張係数を示す。また、相関係数が最も高くなるHSPの探索にはGeneralized Reduced Gradient methodを用いた。

$$\left(\frac{\partial \delta_{\text{d}}}{\partial T}\right)_p = -1.25 \delta_{\text{d}} \beta$$

$$\left(\frac{\partial \delta_{\text{p}}}{\partial T}\right)_p = -\delta_{\text{p}} \left(\frac{\beta}{2}\right)$$

$$\left(\frac{\partial \delta_{\text{h}}}{\partial T}\right)_p = -\delta_{\text{h}} \left(1.22 \times 10^{-3} + \frac{\beta}{2}\right) \quad (\text{式7})$$

最も相関係数が高い値を示した時の χ_{exp} と χ_{calc} との相関を示すグラフをFig. 5に示す。こうして得られた測定温度 (91.6 °C) におけるHSPは (16.4, 7.2, 6.4) であり、ここから式7を用いて25 °Cでの値に変換すると、HSPは (16.7, 7.2, 7.1) となった。この時、PMMAの熱膨張係数は文献値¹⁴⁾より0.00025として計算した。測定手法が異なるものの、二つの算出法から得られたHSPの値は十分な一致を示しており、文献値とも近い。こ

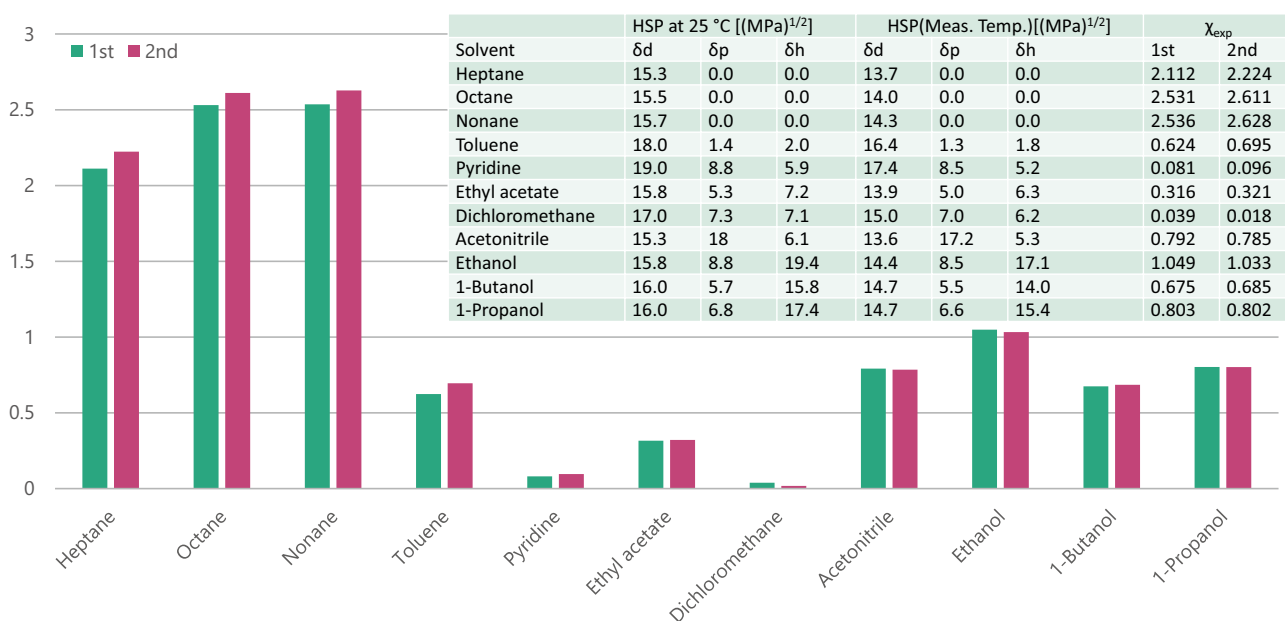


Fig. 4 Experimental Flory-Huggins interaction parameters (χ) between PMMA and each solvent, determined via inverse gas chromatography

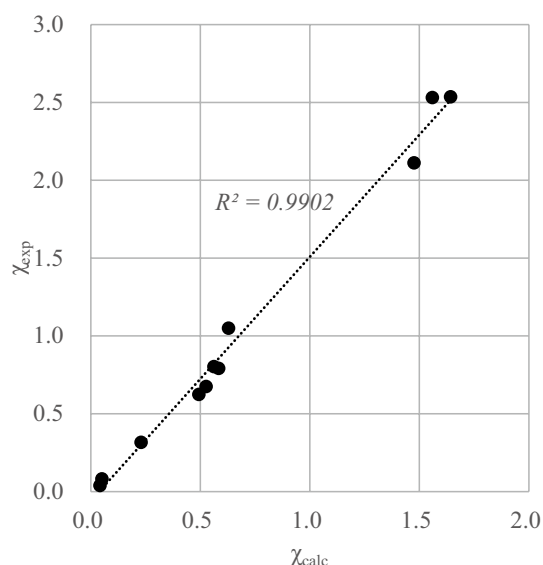


Fig. 5 Correlation between experimentally determined Flory-Huggins interaction parameters (χ_{exp}) and values calculated from HSP distance (χ_{calc}) for PMMA ($M_w = 1,155,000$)

れは、IGCの結果が十分に確からしいことを示している (Table 2)。また、実験温度は異なるものの、IGCでの実験で低いFlory-Hugginsの相互作用パラメータ χ_{exp} が算出され、親和性が高いとされたジクロロメタンとピリジンは常温における溶解試験の結果においても良溶媒であることが確認された。このことも、IGCによる評価が正しく行われていることを示唆している。

3. IGCを用いたHSPの分子量依存性の確認

高分子においては分子量や分子量分布、末端基比率などがHSPに影響し得ると考えられるが、HSPの分子量依存性についての明確な議論は少ない。モノマーの分子構造からの構造推算 (原子団寄与法) では当然ながら分子量依存性を議論することはできず、溶解球法では、溶解度の差が明確に見られない限り、値に差が出ないため議論は難しい。一方、IGC法は保持挙動から算出した相互作用パラメータを連続量として扱えるため、分子量依存性の検討に適用しやすい。

分子量依存性の検討では、分子量分布の狭いサンプ

ルを用いることが重要となる。PMMAは透明性が高く、対候性、耐衝撃性、加工性に優れ、幅広い分野で利用される樹脂である。この樹脂はGPC用の標準品として分子量分布の狭いサンプルが市販されており、分子量依存性の議論に適している。分子量の異なる複数のPMMA標準品について T_g と比表面積を測定し、 T_g の90%の温度で120 min加熱して形状変化が十分に小さいことを確認した上でIGC測定を実施し、 χ_{exp} を得た (Fig. 6)。分子量の違うサンプルごとに異なる値が得られており、サンプル間の親和性の差を反映した結果であることを示している。また、連続測定した際の測定再現性から、測定中の劣化等が起きていないことも確認した。

さらに、 χ_{exp} と χ_{calc} の相関が最も高くなるHSPを探索することで各分子量のHSPを得た。分子量の異なる全てのPMMAにおいて高い相関を示していることから、 χ_{exp} と χ_{calc} の相関に基づくHSPの推定が成立していると考えられる (Fig. 7)。加えて、サンプリング手順を含む、IGCの一連の測定における再現性についても確認している (Table 3)。

得られた結果として、PMMAでは分子量10000付近を境にHSPの分子量依存性の傾向が変化することが示された。すなわち、低分子量域 (約 10^3 - 10^4) と高分子量域 (約 10^5 - 10^6) で、 δ_d 、 δ_p 、 δ_h の変化の挙動が異なる可能性が示唆された¹⁵⁾。

さらなる検証として、ポリスチレンにおいても分子量分布の狭い標準品を用いた測定を行った。Fig. 8に示すようにポリスチレンでもPMMAと同様に分子量10000付近を境にHSPの分子量依存性の傾向が変化することが示された。PMMAの繰り返し単位が100 Da、ポリスチレンが104 Daであることを考慮すると、およそ重合度100付近でHSPの分子量依存性の傾向が変化することが示唆された。一般的には、重合度100未満の重合体はオリゴマー、重合度100以上の重合体はポリマーと区別されることが多い。これは、重合度100付近を境として物性値の挙動が変化することが経験的に知られているためである。今回得られた結果も、重合度100付近を境にしてHSPの分子量依存性に大きな違いが出ており、これは他の物性値の挙動と比較しても妥当な結果であると考えられる。

Table 2 PMMA HSP values at 25 °C determined using each method

		δ_d	δ_p	δ_h
IGC method	Conventional method*	21.9	19.3	20.8
	This study	16.7	7.2	7.1
Solubility sphere method	Literature values	17.4	8.5	7.1
	This study	17.6	8.7	9.2

*Slope method by Voelkel *et al.*

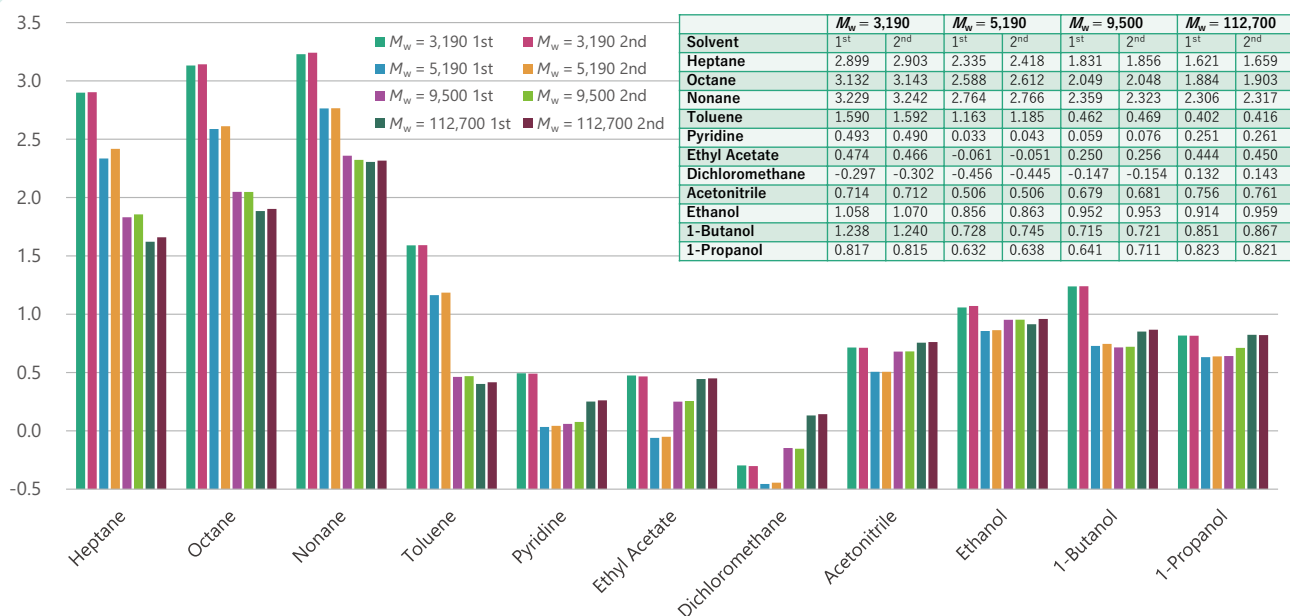


Fig. 6 Experimental Flory-Huggins interaction parameters (χ) for each solvent, determined via inverse gas chromatography for PMMA samples with different molecular weights

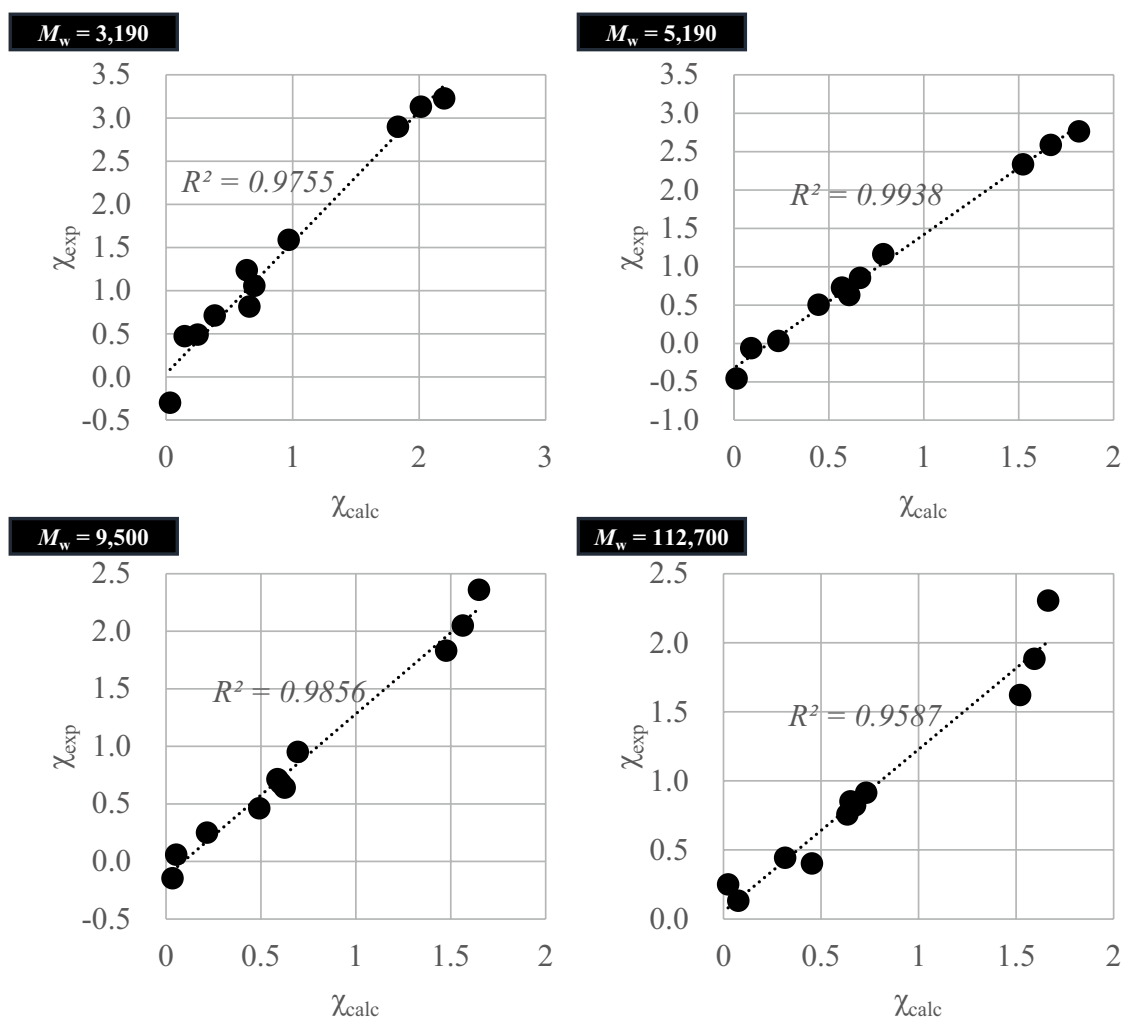


Fig. 7 Correlation between experimentally determined Flory-Huggins interaction parameters (χ_{exp}) and values calculated from HSP distance (χ_{calc}) for PMMA samples with different molecular weights

Table 3 HSP values at 25 °C for PMMA samples of different molecular weights. These values were optimized to maximize the correlation coefficient between the experimentally determined Flory-Huggins interaction parameters (χ_{exp}) and those calculated from the HSP distance (χ_{calc})

M_w	N	δ_d [(MPa) ^{1/2}]	δ_p [(MPa) ^{1/2}]	δ_h [(MPa) ^{1/2}]	Correlation coefficient between χ_{exp} and χ_{calc}
3,190	1	15.7	9.1	7.4	0.988
	2	15.8	9.6	7.4	0.985
5,190	1	15.5	8.2	7.2	0.997
	2	15.6	8.4	7.3	0.996
9,500	1	16.9	7.2	6.9	0.993
	2	16.8	6.9	6.8	0.994
112,700	1	17.3	7.2	6.5	0.979
	2	17.3	7.1	6.5	0.980
1,155,000	1	16.7	7.2	7.2	0.995
	2	16.7	7.3	7.3	0.997

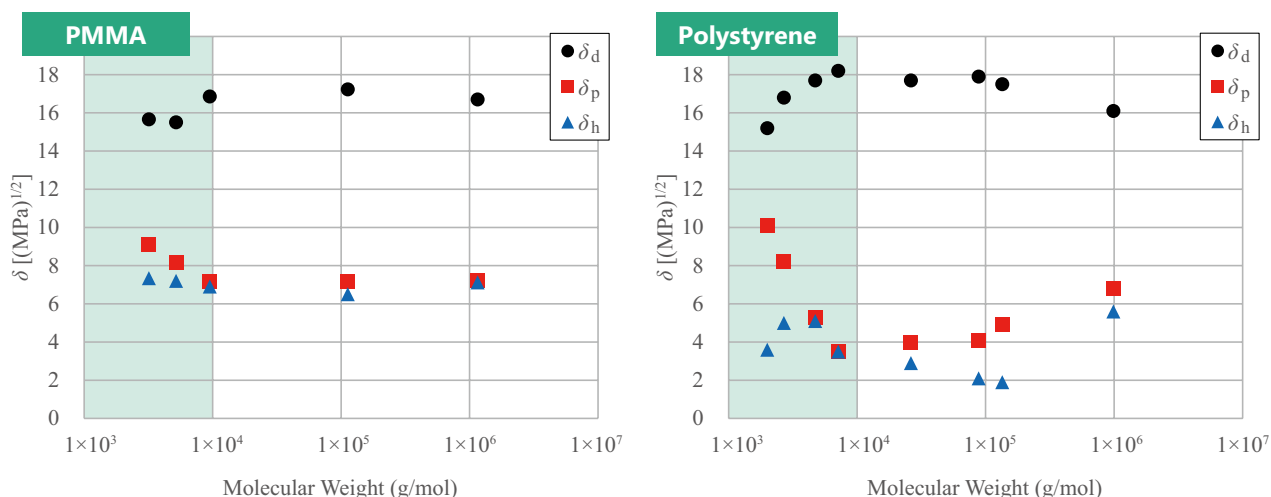


Fig. 8 Molecular-weight dependence of Hansen solubility parameters for PMMA and polystyrene

4. IGCを用いた難溶性樹脂PEEKのHSP測定

IGC法の実用化において重要な適用先の一つが、溶解球法での測定が難しい難溶性樹脂である。PEEK（ポリエーテルエーテルケトン）は優れた機械特性、耐薬品性、熱安定性を持つスーパーエンジニアリングプラスチックであり、航空宇宙、自動車、医療、電子など幅広い用途で利用される。このような性質から、常温で有機溶媒に溶解しないため溶媒接触部材に用いられる一方、一部の溶媒においては、浸透し熱劣化促進や表面可塑化など内部構造や物性に影響を与えることが知られている¹⁶⁾⁻¹⁸⁾。こうした背景から、PEEKのHSPを得ることは、溶媒浸透や劣化リスク評価の一助となり得る。

PEEKの測定に先立ち T_g 、比表面積の測定を行い、 T_g が163.7 °C、比表面積が約28 m²/gであることを確認した。測定温度は、先述の考え方に基づき T_g の90%

の温度に相当する120.0 °Cに設定した。しかし、この条件で測定を行った際、PEEKのHSP測定ではこれまでの結果に比べ、試料量の影響が強く出ることが確認された。試料量を20-350 mgの範囲で検討した結果、80 mg未満ではFlory-Hugginsの相互作用パラメータ χ の測定値が安定せず、確からしいHSPも得られなかった。これは、PEEKのガラス転移温度が高いために、測定温度条件がPMMAやポリスチレンに比べて高温の条件であり、プローブ溶媒ガスの脱着が促進されることで、総表面積が小さいと正味保持体積が小さくなりすぎて、相互作用を十分に評価できないことが原因だと推察された。

この推論を検証するため、試料量とTFSC（Target Fractional Surface Coverage：サンプル総表面積に対する、導入ガスの総吸着断面積の割合）の組み合わせにより測定安定性が変化するかについて検討した。350 mgの試料量でTFSCを0.002、0.005、0.01、0.02と

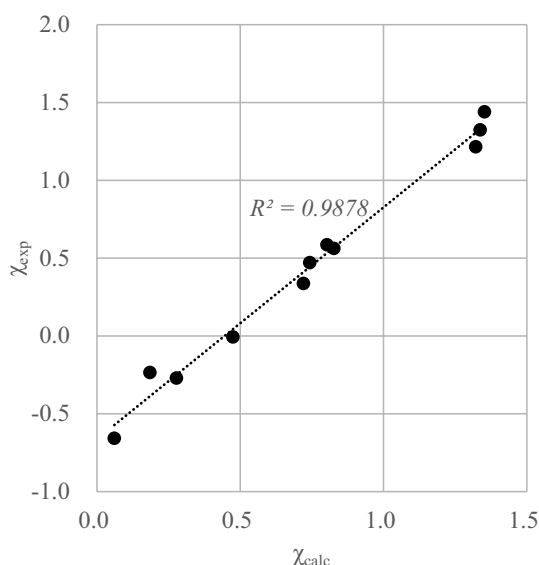


Fig. 9 Correlation between experimentally determined Flory-Huggins interaction parameters (χ_{exp}) and values calculated from HSP distance (χ_{calc}) for PEEK

Table 4 PEEK-pellet swelling ratio in each solvent.
PEEK pellets (~500 mg) were immersed in 2 mL of each solvent at room temperature for 2 weeks

Solvent	degree of swelling
Acetone	0.8%
Tetrahydrofuran (THF)	2.1%
N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP)	2.8%
Pyridine	2.1%
Benzyl Alcohol	1.5%
Dimethyl Formamide (DMF)	2.1%
γ -Butyrolactone (GBL)	0.5%
N-Methyl Formamide	0.7%
Aniline	1.1%
Nitrobenzene	1.8%
1-Butanol	0.9%
Salicylaldehyde	1.2%
1-Methyl Imidazole	0.8%
Toluene	0.4%
Methyl Ethyl Ketone (MEK)	0.7%
Dimethyl Sulfoxide (DMSO)	0.9%
N,N-Dimethyl Acetamide	1.3%
Chloroform	4.0%
Diacetone Alcohol	0.5%
Acetonitrile	1.2%
Methylene Dichloride (Dichloromethane)	9.6%
1,1,2,2-Tetrachloroethane	2.7%

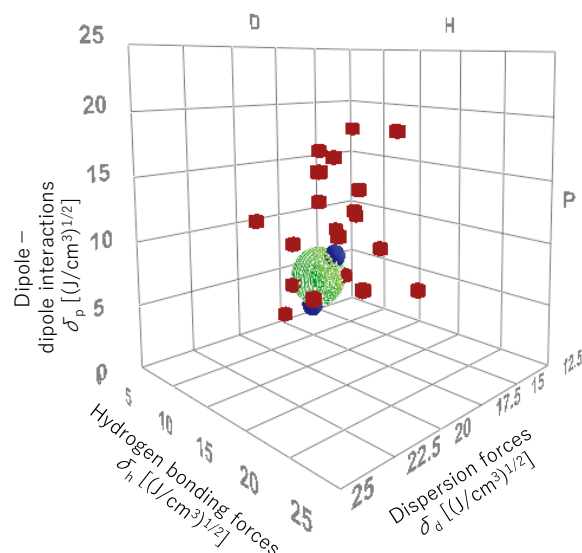


Fig. 10 Solubility sphere constructed from PEEK swelling-test results (HSPiP ver5.4.08)

して検討したところ、 χ の測定値は0.01以上で安定し、かつサンプル総表面積から計算される導入量の上限が0.02であったため、TFSCは設定可能な最大値である0.02を採用した。このように、特に高温測定系では「サンプル総表面積が一定値以上」かつ「ガス量が一定値以上」の条件を満たさないと正しく相互作用を観測できない可能性が示唆された。

以上の結果から、PEEKのHSP測定においては、十分な総表面積があり、最も測定値が安定した試料量350 mgを採用した。

上記条件（試料量350 mg、TFSC=0.02）において、11種のプローブ溶媒について χ を測定し、得られた値を χ_{exp} とした。得られた χ_{exp} と、HSP distanceから算出した χ_{calc} の相関が最大となるようにHSPを探索したところ、 $r^2 = 0.9878$ の相関が得られ、PEEKのHSPとして(17.4, 5.6, 5.7)が得られた（Fig. 9）。

得られたHSPの確からしさの検証のため、溶解球法を用いてHSPの算出を行い比較検証した。膨潤試験に基づく溶解球法として、PEEKペレット（約500 mg）を22種溶媒（各2 mL）に室温で2週間浸漬し、体積膨潤率からHSPを算出したところ（17.5, 5.4, 5.8）の値が得られた（Table 4, Fig. 10）。これらは十分に近い値であり、IGC法から確からしい値が得られたことを示唆している（Table 5）。

一方、一義的に値が定まったIGC法に比べ、溶解球法は良溶媒／貧溶媒の閾値設定によっては球が安定せず、場合によっては値が変動することもあり、算出には十分な注意が必要であった。このように、難溶性樹脂を膨潤試験から溶解球法で評価するには、分子形状や分子体積等の影響があるため、一義的にHSPを定め

Table 5 PEEK HSP values at 25 °C determined by each method

	δ_d	δ_p	δ_h
IGC method	17.4	5.6	5.7
Solubility sphere method	17.5	5.4	5.8

ることが難しい場合がある。これに対し、IGC法は装置内で保持挙動を測定し、 $\chi_{\text{exp}}-\chi_{\text{calc}}$ の相関という指標で妥当性を示しやすいという点で優れている。また、膨潤試験に比べて多種溶媒への曝露が少なく、作業者の安全性・作業性の観点でも有効な手段となり得る。

ただし、本結果はあくまで半結晶性樹脂であるPEEK中のアモルファス部のHSPの算出法である。したがって結晶部あるいはPEEK全体を評価したものでない。一方で、われわれが調べた限り、PEEKのHildebrandの溶解度パラメータ (SP) に関する文献は存在するものの、HSPの記載がある文献は見つけることができなかった。このことから、PEEK中のアモルファス部のHSPの算出自体に十分な価値があり、得られたアモルファス部のHSPを用いることで、PEEKへの有機溶媒の浸透やそれによる物性変化の度合い等を予測することが可能になる¹⁹⁾。

まとめ

HSPはSPを分散力、双極子間力、水素結合力の3成分に分割し、HSP distanceとして相互の親和性を定量化できる指標である。溶解球法は構造情報が不十分な場合でも実測からHSPを得られる利点がある一方、結果が溶解判定基準、溶媒セット、および評価条件に依存し得る点、良溶媒が多い場合に球が定まりにくい点、またはスループットの制約などが課題となり得る。

IGCを用いたHSPの算出は、固体試料とブローブ溶媒ガスの相互作用を保持挙動から評価できるため、溶解球法で扱いにくい材料にも適用可能性がある。ただし、IGCで得られる保持挙動をHSPへ変換する算出理論の妥当性が重要であり、既存法では他手法と大きく異なるHSPが得られる例が報告されていた。

一方、本稿で紹介したIGC法はFlory-Huggins相互作用パラメータ χ を介して、HSPを算出する方法である。具体的には、HSP distanceから計算した χ_{calc} とIGCから得た χ_{exp} の直線相関が最大となるHSPを探索する直線相関法である。さらに、他手法で得られたHSPとの比較においても妥当な値が得られたことや、溶解球法に比べ属人性が低く、一義性が高い部分に利点があることから、本手法はIGCによるHSP算出の適用に資するものと考えられる。

ただし、IGC法により実際にHSPを算出する際には測定条件設定が重要であり、BET比表面積測定による試料量の最適化、 T_g を基準とした温度設定、およびTFSCによる導入量規格化などが必要である。特に高温測定系では、試料量とTFSCに安定領域が存在し、総表面積と導入量が一定値以上でないことと相互作用を正しく観測できない可能性が示されたことから、測定条件の設定には十分注意する必要がある。

以上を踏まえ、IGC法により、PMMA、ポリスチレン、およびPEEKの確からしいHSPを測定した。さらに、PMMA、およびポリスチレンについてはHSPの分子量依存性についても議論した。本手法は既に社内含めさまざまな部材に適用されており、今後さらなる適用範囲の拡大が期待される。

謝辞

本研究の実施にあたり、多大なるご指導を賜りました関西大学 山本秀樹特別任命教授に深く感謝申し上げます。

引用文献

- 1) J. H. Hildebrand and R. L. Scott, “The Solubility of Nonelectrolytes”, 3rd ed., Dover Publications (1964).
- 2) C. M. Hansen, “Hansen Solubility Parameters: A User’s Handbook”, 2nd ed., CRC Press (2007).
- 3) T. Sato *et al.*, Energy Fuels, 28, 891 (2014).
- 4) Y. Kobayashi *et al.*, Ind. Eng. Chem. Res., 59(32), 14217 (2020).
- 5) T. Fujii *et al.*, Toxicol. Lett., 342, 1 (2021).
- 6) D. Fairhurst *et al.*, Powder Technol., 377, 545 (2021).
- 7) A. Voelkel and J. Janas, J. Chromatogr. A, 645, 141 (1993).
- 8) K. Adamaska and A. Voelkel, J. Chromatogr. A, 1132, 260 (2006).
- 9) J. H. Hildebrand, Chem. Rev., 44(1), 37 (1949).
- 10) S. Abbott and H. Yamamoto, “HSPiP version 5.4.08”, Steven Abbott TCNF Ltd. (2023).
- 11) T. Lindvig *et al.*, Fluid Phase Equilib., 203, 247 (2002).
- 12) K. Adamaska *et al.*, J. Chromatogr. A, 1195, 146 (2008).
- 13) Y. Inagaki *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 16, 26653 (2024).
- 14) G. Wypych, “Handbook of Polymers”, Second Edition, ChemTec Publishing (2016).

- 15) S. Nakamoto *et al.*, Ind. Eng. Chem. Res., 64(1), 81 (2025).
- 16) A. Ahmad *et al.*, J. Chem. Soc. Pak., 40(4), 810 (2018).
- 17) T. Iqbal *et al.*, Eur. Polym. J., 47(12), 2244 (2011).
- 18) B. H. Stuart and B. J. Briscoe, Polymer, 37(17), 3819 (1996).
- 19) S. Nakamoto and H. Yamamoto, Ind. Eng. Chem. Res., 64, 16244 (2025).

PROFILE



中本 秀一 *Shuichi NAKAMOTO*

住友化学株式会社
ICT&モビリティソリューション研究所
主任研究員
博士（工学）
（現所属：ICT&モビリティソリューション
品質保証室）