

## 第1章

# 溶解度パラメータ（SP値・HSP値）の由来と求め方

分散系は、「はじめに」でも述べたように分散媒中にそれとは混じらない分散質が混入する系をいうが、その特徴の一つに熱力学的不安定性がある。熱力学的不安定性は、粒子分散系では凝集（沈殿）状態として、また高分子分散系では相分離状態として現れる。不安定状態は必ずしも工業的に不都合なわけではなく、たとえば粒子分散系であれば凝集沈殿による水処理や適度な凝集が好まれる塗料などで、また高分子分散系ではマイクロカプセルなどの材料創製や複層分離・傾斜分離性塗料などに応用されている。

本章では、まずSP値の由来を説明するために、分散系全般にわたる熱力学的安定性を混合ギブスエネルギー変化の観点から述べる。ギブスエネルギーは等温等圧下で非膨張の事として利用できるエネルギーを表し、系の熱的效果を表すエンタルピーと微視的構造の乱雑さを表すエントロピーの関数である。一般に混合前後の混合ギブスエネルギー変化が負の場合に混合は自発的に進み、ゼロの場合に平衡となる。したがって混合ギブスエネルギー変化が小さいほど、分散系は熱力学的に安定である。

次いで溶媒、界面活性剤および高分子など、様々な化合物のSP値・HSP値を求める方法として、まず原子団寄与法にもとづき手計算やソフトウェアを利用して求める方法を取り上げる。また実測法としては、比較的新しい方法であるインバースガスクロマトグラフィー法、および従来法である化合物の溶解・膨潤を利用した様々な方法について説明する。粒子を含む様々な形状の固体のSP値・HSP値を求める方法は実測法に限られるので、インバースガスクロマトグラフィー法および凝集・沈殿法について説明する。

### 1.1 SP値の由来と分散系の熱力学的安定性

分散系の熱力学的安定性を議論するには、等温等圧下の自由エネルギーであるギブスエネルギーを用いると便利である。ギブスエネルギー  $G$  はエンタルピー  $H$  とエントロピーを用いて次式で表され、非膨張の仕事として利用できるエネルギーを表す。

$$G = H - TS \quad (1.1)$$

ここで  $T$  は絶対温度である。 $H$  は分散系に係わる熱量を、また  $S$  は乱雑さの程度を表す。分散媒に分散質を混合した場合に生じるギブスエネルギーの変化を混合ギブスエネルギー変化  $\Delta G_M$  といふ次式で示される。

溶解度パラメータ(SP 値・HSP 値)の求め方と微粒子の分散安定化への活用術

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (1.2)$$

$\Delta G_M < 0$  場合に、混合は自発的に進む。 $\Delta H_M$  は混合エンタルピー変化で混合時に発生する（または吸収される）熱量、すなわち混合熱や湿潤熱を表し、熱力学的安定性のためにはできるだけ小さい方がよい。また  $\Delta S_M$  は混合によって増大した混合エントロピー変化を表し、熱力学的安定性のためには、できるだけ大きい方がよい。

### 1.1.1 高分子分散系の相分離性

二成分系混合系の基礎として液体同士の混合を取り扱う。液体 A の分子（以下、A と略称） $N_A$  個と液体 B の分子（以下、B と略称） $N_B$  個を混合する場合、混合前に A および B はそれぞれ A-A 結合および B-B 結合を形成するが、溶解後は A-B 結合に変わる。個々の結合エネルギーを A-A 結合で  $e_{AA}$ 、B-B 結合で  $e_{BB}$ 、A-B 結合で  $e_{AB}$  とすると、 $\Delta H_M$  は次式で表される

$$\Delta H_M = E_M - E_0 = (z/2)N_A N_B (2e_{AB} - e_A - e_B) = k_B T N_{Av} \phi_A \phi_B \chi \quad (1.3)$$

$E_0$  は混合前の結合エネルギーの総和、 $E_M$  は混合後の結合エネルギーの総和、 $N_{Av}$  は Avogadro 数 ( $=6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )、 $z$  は 1 分子当たりの結合数である。なお A、B 分子の大きさが同程度であれば、A の体積分率  $\phi_A = N_A / (N_A + N_B)$ 、B の体積分率  $\phi_B = N_B / (N_A + N_B)$  とおける。 $\chi$  は次式で表される相互作用パラメータ ( $\chi$  パラメータ) で、 $e_{AB}$  を Lorentz-Berthelot 則  $e_{AB} = \sqrt{e_A e_B}$  で近似すると次式で表される。

$$\chi = \frac{z}{2k_B T} (2e_{AB} - e_{AA} - e_{BB}) = \frac{z}{2k_B T} (\sqrt{e_{AA}} - \sqrt{e_{BB}}) = \frac{z}{2RT} (\sqrt{E_{AA}} - \sqrt{E_{BB}}) \quad (1.4)$$

$R (=N_{Av} k_B = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})$  は気体定数である。 $E (=N_{Av} e)$  は 1mol 当たりの結合エネルギー、いわゆるモル凝集エネルギー [J/mol] を表し、液体や固体のように凝集状態にある 1mol の原子あるいは分子を無限の距離まで引き離すのに要するエネルギーである。

Boltzmann は、 $\Delta S_M$  を混合後の A と B との組合せ数  $W$  をもとに次式で表した。

$$\Delta S_M = -k_B \ln W = -\frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} = -k_B N_{Av} (\phi_A \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B) \quad (1.5)$$

ここで  $\phi_A$ 、 $\phi_B$  は 1 より小さいので、 $\Delta S_M$  は必ず正の値をとることに注意しよう。 $\Delta H_M$  および  $\Delta S_M$  の両式から、二成分混合溶液の  $\Delta G_M$  は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \Delta G_M &= \Delta H_M - T\Delta S_M \\ &= N_{Av} k_B T \phi_A \phi_B \chi + N_{Av} k_B T (\phi_A \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B) \end{aligned} \quad (1.6)$$

$$\therefore \frac{\Delta G_M}{RT} = \phi_A \phi_B \chi + (\phi_A \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B)$$

#### (1) 高分子溶液

液体分子と高分子とでは分子のサイズに極端な違いがある。そこで Flory-Huggins らは、高分子 B が数珠玉のようなセグメント（セグメント数  $n_B = \text{重合度}$ ）で構成されているとし、セグメ

ントを液体分子 A と同列に見て、それぞれを格子点に配列した場合 (格子モデル) の組合せ数から  $\Delta S_M$  を求めたが、その結果は最終的に次式のように表される。

$$\Delta S_M = -R \left( \phi_A \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{n_B} \ln \phi_B \right) \quad (1.7)$$

上式から  $n_B$  が大きく、すなわち分子量が大きくなるほど、 $\Delta S_M$  は小さくなるので、高分子は溶け難くなる。 $\Delta H_M$  は溶液系と同じであるから、 $\Delta G_M/RT$  は次式で表される。

$$\frac{\Delta G_M}{RT} = \phi_A \phi_B \chi + \left( \phi_A \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{n_B} \ln \phi_B \right) \quad (1.8)$$

図 1.1 に、 $\chi$  をパラメータに  $n_B=70$  の場合の  $\Delta G_M/RT$  の計算例を示す。 $\chi$  が約 0.5 以下では、 $\Delta G_M/RT$  は負で極小値も一つであるから、高分子は全濃度範囲で溶け合う。しかし  $\chi > 0.5$  になると変曲点や極小値が存在するようになり、高分子溶液は相分離を起こす。

## (2) 高分子ブレンドと応用事例

高分子 A (セグメント数  $n_A$ ) と高分子 B (同  $n_B$ ) を混合した場合の  $\Delta G_M$  についても、格子モデルを適用すれば次式が得られる。

$$\frac{\Delta G_M}{RT} = \phi_A \phi_B \chi + \left( \frac{\phi_A}{n_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{n_B} \ln \phi_B \right) \quad (1.9)$$

高分子ブレンドでは、 $\Delta S_M$  は  $n_A$  項が関与する分だけ高分子溶液に比べさらに小さくなるので、高分子溶液に比べて相分離を起こしやすくなる。したがって異種高分子間に特殊な相互作用が働く場合や臨界点以上あるいは以下でなければ、ほとんど溶け合わない。図 1.2 には、ポリエチル

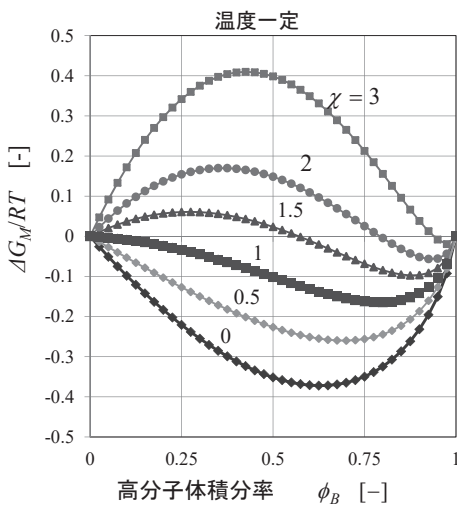


図 1.1 高分子溶液の混合ギブスエネルギー

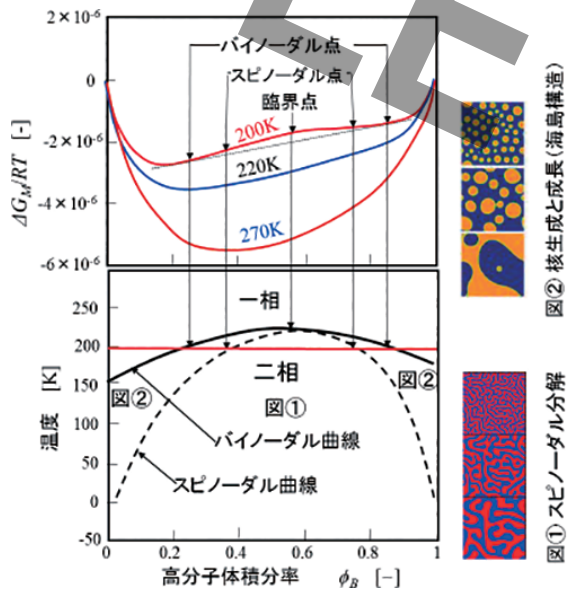


図 1.2 高分子ブレンドの温度—組成線図