

Hansen溶解度パラメータと 相対揮発度の関係性の検討

⑧自然科学一般
土井達也*1、山本秀樹*2

(*1学部生) (*2環境都市工学部 エネルギー・環境工学科 教授)

研究概要・成果

1 Introduction 相対揮発度(R.E.R.)は溶液の揮発性の指標として印刷・塗料業界でよく用いられている。現状、R.E.R.は実測でしか求めることができず、その値を推測することは困難である。そこで本研究では、物質の屈折率や誘電率を始めとする様々な物性値との関係性が見出されているHansen溶解度パラメータ(HSP)に着目した。物性値の推算に多くの実績があるHSPはR.E.R.とも関係性が見られる可能性が高いため、それらの相関関係を検討した。

Hansen溶解度パラメータ(HSP)^[1]

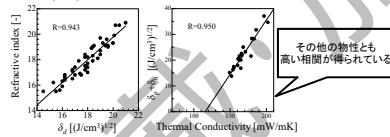
$$\delta_t = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$$

$$\delta_d = \left(\frac{\Delta E_d^V}{V}\right)^{1/2} \quad \delta_p = \left(\frac{\Delta E_p^V}{V}\right)^{1/2} \quad \delta_h = \left(\frac{\Delta E_h^V}{V}\right)^{1/2}$$

Dispersion Dipole moment Hydrogen bonding

[1] C. M. Hansen Hansen solubility parameters: user's handbook, 2nd edition, (2007)

Nomenclature
 δ : Solubility parameter [(MPa)^{1/2}]
 ΔE^V : Molar evaporation energy [J/mol]
 V : Molar volume [cm³/mol]
 t : Total
 d : Dispersion component
 p : Polar component
 h : Hydrogen bonding component



Figs. 1 Correlation between each physical property and HSP
 [2] C. M. Hansen, A. Beerbower; Solubility parameters, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Suppl. Vol., 2nd ed., Standen, A., Ed., Interscience, New York, 889-910, 1971.
 [3] C. M. Hansen; *The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient and Their Importance in Surface Coating Formulation*, COPENHAGEN DANISH TECHNICAL PRESS, 1967.

物性との相関関係^{[2][3]}

δ_d → 屈折率 δ_t → 表面張力
 δ_p → 誘電率 $\delta_{p,h}$ → 熱伝導率

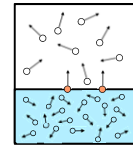
相対揮発度(R.E.R.)^[4]

有機溶媒の場合には、通常25℃における酢酸n-ブチルの蒸発速度を基準とした相対蒸発速度が指標となる

$$R.E.R. = \frac{W_m}{W_b}$$

Nomenclature
 R.E.R.: Relative evaporation rate (R.E.R.) [-]
 W_m : Evaporation rate per unit area of solvent at 25 °C [mg/cm²·min]
 W_b : Evaporation rate per unit area of n-butyl acetate at 25 °C [mg/cm²·min]

[4] Takeyuki Tanaka; Evaporation of Solvents from Resin Solutions in *Journal of the Japan Society of Colour Material*, 41, 383-1968

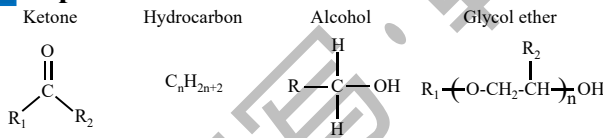


分子の熱運動が分子間力を上回った時揮発(蒸発)が生じる

相対的な揮発度を示すR.E.R.とHSPとの関係を検討した

Fig. 2 Molecular behavior in evaporation

2 Experimental method



各官能基を持つ有機溶媒の25℃下での重量変化を示差熱天秤(TG-DTA8122)を用いて測定 → 蒸発速度からR.E.R.を算出

〈蒸発速度の測定〉



Fig. 3 TG-DTA8122

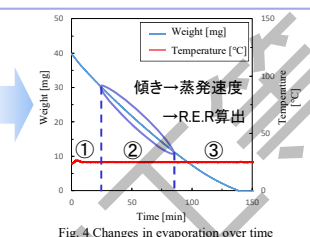


Fig. 4 Changes in evaporation over time

① 25℃までの昇温区間

② 蒸発量安定区間

③ 蒸発量低下区間

気液界面減少

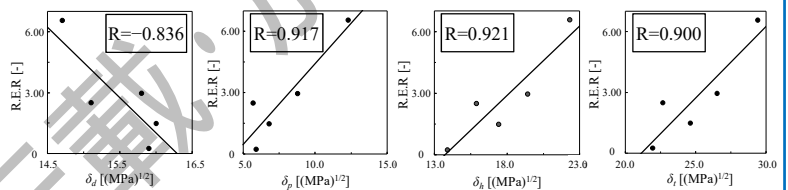
3 Result and Discussion

■ 各有機溶媒のHSPおよびR.E.R.

Table 1 R.E.R. of various organic solvents

Functional group	Solvents	δ_d [(MPa) ^{1/2}]	δ_p [(MPa) ^{1/2}]	δ_h [(MPa) ^{1/2}]	δ_t [(MPa) ^{1/2}]	R.E.R. [-]
Ester	n-Butyl Acetate	15.8	3.7	6.3	17.4	1.00
	Acetone	15.5	10.4	7.0	19.9	9.26
	Methyl Ethyl Ketone	16.0	9.0	5.1	19.1	5.86
	2-Pentanone	16.0	7.6	4.7	18.3	2.75
Ketone	Diethyl Ketone	15.8	7.6	4.7	18.2	2.99
	Isophorone	17.0	8.0	5.0	19.4	0.223
	Pentane	14.5	0.0	0.0	14.5	17.7
	Hexane	14.9	0.0	0.0	14.9	5.77
Hydrocarbon	Heptane	15.3	0.0	0.0	15.3	3.84
	Octane	15.5	0.0	0.0	15.5	1.53
	Decane	15.7	0.0	0.0	15.7	0.338
	Methanol	14.7	12.3	22.3	29.4	6.56
Alcohol	Ethanol	15.8	8.8	19.4	26.5	2.96
	Isobutyl Alcohol	15.1	5.7	15.9	22.7	2.50
	1-Propanol	16.0	6.8	17.4	24.6	1.48
	1-Pentanol	15.9	5.9	13.9	21.9	0.247
Glycol Ether	Ethylene Glycol Dimethyl Ether	15.4	6.3	6.0	17.7	4.10
	Propylene Glycol Dimethyl Ether	15.6	6.3	11.6	20.4	1.80
	Ethylene Glycol Monomethyl Ether	16.0	8.2	15.0	23.4	0.588
	Diethylene Glycol Monomethyl Ether	16.2	7.8	12.6	22.0	0.0307
Diethylene Glycol Monobutyl Ether	16.0	7.0	10.6	20.4	0.00488	

■ HSPとR.E.R.の相関



Figs. 5 Correlation of HSP and R.E.R. in alcohols

Table 2 Correlation coefficient of HSP and R.E.R. in each functional group

Functional group	R(δ_d)	R(δ_p)	R(δ_h)	R(δ_t)
Ketone	-0.805	0.896	0.827	0.489
Hydrocarbon	-0.935	-	-	-0.935
Alcohol	-0.836	0.917	0.921	0.900
Glycol Ether	-0.940	-0.702	-0.790	-0.800

環状構造を持つIsophoroneが相関に影響を与えていることを確認

Table 3 Correlation coefficient excluding Isophorone in Ketone

Functional group	R(δ_d)	R(δ_p)	R(δ_h)	R(δ_t)
Ketone	-0.731	0.999	0.952	0.993

同種の官能基を持つ化合物ではHSPとR.E.R.の間に高い相関が得られた

ケトン基を持つ化合物の δ_t では高い相関は得られなかった

環状構造を持つ化合物については再度検討する必要がある

4 Conclusion

- ◆ 同種の官能基を持つ化合物ではHSPとR.E.R.の間に高い相関が得られた。
- ◆ 環状構造を持つ化合物は相関から大きく外れることを確認した。

応用分野、実用化可能分野

単一成分および多成分系溶液のR.E.R.の推算

問合せ先: 関西大学 環境都市工学部 山本秀樹 E-mail: yhideki@kansai-u.ac.jp

関大ORDIST 先端科学技術推進機構

社会連携部 産学官連携センター、知財センター、イノベーション創生センター