

## 分子構造に基づく溶解度パラメータの推算法

米澤節子\*, 小淵茂寿\*\*, 福地賢治\*\*\*  
下山裕介\*, 荒井康彦\*

Prediction method of solubility parameter based on molecular structure

Setsuko YONEZAWA†, Shigetoshi KOBUCHI††, Kenji FUKUCHI†††,  
Yusuke SHIMOYAMA† and Yasuhiko ARAI†

A prediction method for solubility parameters has been proposed based on a molecular structure. Solubility parameters  $\delta_{25}$  and molar volumes  $v_{25}$  at 25°C are estimated by using Fedors' additive methods of atomic groups. Further, molar volumes at  $t$  [°C] are also estimated by a group contribution method previously proposed by the authors. The solubility parameter at  $t$  [°C] is given by  $\delta_t = (v_{25}/v_t) \delta_{25}$ . The reliability is examined by adopting the present method to heptane and toluene.

**Key Words**: solubility parameter, molar volume, additive method, group contribution method, temperature dependency

## 1. 緒言

液体に対する気体の溶解度あるいは液体の相互溶解度などの計算には、溶解度パラメータ (solubility parameter) がしばしば用いられている<sup>1,2)</sup>。その値は、一般に蒸発熱とモル体積より求められているが、多くの場合25°Cでの値が示されている。室温付近のせまい温度範囲では25°Cでの値で近似できるが、たとえば問題とされる温度が25°Cより大きく離れると不相当となる。また、蒸発熱データが必ずしも報告されていないこともあるので、溶解度パラメータの値を算出できない物質もある。そこで、Fedors<sup>3)</sup>のグループ寄与法(原子団の加算)により25°Cの溶解度パラメータを推算し、それをモル体積を用いて高温域にも拡張する手法を提案する。

## 2. 溶解度パラメータ

## 2.1 蒸発熱とモル体積より算出

溶解度パラメータ  $\delta$  は、次式で定義される<sup>1,2)</sup>。

$$\delta = \sqrt{c} \quad (1)$$

ここで、 $c$  は液体の単位体積あたりの凝集エネルギー (cohesive energy) であり、次式で与えられる。

$$c = \frac{\Delta u^L}{v^L} \quad (2)$$

ここで、 $u$  および  $v$  はそれぞれ内部エネルギーとモル体積を表す(上付 L は液相を意味する)。なお、 $\Delta u^L$  は次式で求められる。

$$\Delta u^L = -(u^L - u^\infty) \quad (3)$$

ここで  $u^L$  は、液体の内部エネルギーであり、 $u^\infty$  は体積無限大(理想気体状態)における内部エネルギーを意味する。さらによく知られた van der Waals 式を用いて熱力学関係式より内部エネルギーを求めると、溶解度パラメータは次式となる<sup>4,5)</sup>。

$$\delta = \sqrt{\left\{ \frac{\Delta h^{vap}/RT}{z^V - z^L} - 1 \right\} \frac{z^V}{z^L} P^\circ} \quad (4)$$

ここで、 $\Delta h^{vap}$  は蒸発熱であり、 $P^\circ$  は飽和蒸気圧である。また  $z^V$  と  $z^L$  はそれぞれ飽和蒸気と飽和液の圧縮因子 ( $z = Pv/RT$ ) である。なお、 $R$  は気体定数、 $T$  は温度であり、上付 V は気相を意味する。

いま室温付近での飽和状態を考えると、飽和蒸気圧も低く次の近似が成立する。

$$v^V \gg v^L \quad (5)$$

$$P^\circ v^V = RT \quad (z^V = 1) \quad (6)$$

これらの条件下では、式(4)は次のようになる。

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta h^{vap} - RT}{v^L}} \quad (7)$$

平成18年3月7日受付;平成18年7月6日受理

\*九州大学大学院工学研究院化学工学部門

〒819-0395 福岡市西区元岡744

\*\*山口大学大学院理工学研究科環境共生系専攻

〒755-8611 宇部市常盤台2-16-1

\*\*\*宇部工業高等専門学校物質工学科

〒755-8555 宇部市常盤台2-14-1

†Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, 744

Motooka, Nishi-ku, Fukuoka, 819-0395, JAPAN

E-mail: arai@chem-eng.kyushu-u.ac.jp

††Department of Environmental Science and Engineering, Graduate

School of Science and Engineering, Yamaguchi University, 2-16-1

Tokiwadai, Ube-shi, Yamaguchi, 755-8611, Japan

E-mail: kobuchi@yamaguchi-u.ac.jp

†††Department of Chemical and Biological Engineering, Ube National

College of Technology, 2-14-1 Tokiwadai, Ube-shi, Yamaguchi

755-8555, Japan

E-mail: fukuchi@ube-k.ac.jp

Table 1 Solubility parameter and molar volume at 25°C predicted by Fedors' method

Substance	$\delta_{25}[(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{0.5}]$	$v_{25}[\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}]$	$\beta[\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{C}^{-1}]$	$t_b[^\circ\text{C}]$
Heptane	15.21	147.5	0.2083	98.45
Toluene	18.69	104.9	0.1553	110.65

したがって、飽和蒸気圧が十分小さい領域（すなわち温度も低い領域）では、液体のモル体積および蒸発エンタルピーより溶解度パラメータを求めることができる。通常、蒸発熱とモル体積データを用いて、式(7)より溶解度パラメータが求められているが、多くの場合25°Cでの値が示されている。

## 2.2 分子論による表現

式(3)で与えられる $\Delta u^L$ は、分子間引力に基づくポテンシャルエネルギーを意味している。したがって、分子対ポテンシャルエネルギーを $\varepsilon$ とし、液体の最近接分子数を $s^L$ とすれば、次の関係が得られる（分子対ポテンシャルエネルギーの総和で近似）。

$$\Delta u^L = -u_{\text{pot}} = \frac{1}{2} s^L N_A \varepsilon \quad (8)$$

ここで、 $N_A$ はアボガドロ数である。なお、 $s^L$ は液体の空孔率 $\theta$ を用いて、次のように表される。

$$s^L = s^\circ (1 - \theta) \quad (9)$$

ここで、 $s^\circ$ は固体状態での最近接分子数（面心立方格子として、 $s^\circ = 12$ で近似）であり、 $\theta$ は固体のモル体積を $v^\circ$ とすると、次のようになる。

$$\theta = \frac{v^L - v^\circ}{v^L} \quad (10)$$

ここでは液体は空孔を含み、それが増加することで体積が増加すると考えている（固体では空孔が存在しないため、 $\theta = 0$ ）。式(9)および式(10)を式(8)に代入すると、式(1)および(2)の関係より、溶解度パラメータは、次式のように表される<sup>4)</sup>。

$$\delta = \frac{\sqrt{6v^\circ \varepsilon N_A}}{v^L} \quad (11)$$

## 3. グループ寄与法による算出

### 3.1 25°Cにおける溶解度パラメータとモル体積

上述のように、溶解度パラメータは常圧付近では、モル体積および蒸発エンタルピーデータより式(7)を用いて求めることができる。しかしながら、任意の物質について、それらのデータが必ずしも入手できるとは限らない。そこで、工学的にも簡便な手法が望まれている。その一つにグループ寄与法がある。この手法は分子をいくつかのグループに分けて考え（たとえばメタノールは $\text{CH}_3$ グループと $\text{OH}$ グループからなる）、着目分子の物性を各グループの物性値の和として近似する方法であるFedors<sup>3)</sup>のグループ寄与法を適用すれば、種々の物質についての25°Cにおけるモル体積および溶解度パラメータの値を推定することができる。

### 3.2 任意の温度における溶解度パラメータとモル体積

上述のFedors<sup>3)</sup>の方法で推算される25°Cの溶解度パラメータを $\delta_{25}$ とし、モル体積を $v_{25}$ とする。式(11)において、 $6v^\circ \varepsilon N_A$ は物質が決まれば一定の値となるので、次の関係式が得られる。

$$\delta_t = \frac{v_{25}}{v_t} \delta_{25} \quad (12)$$

すなわち、温度 $t$ でのモル体積を用いて、温度 $t$ の溶解度パラメータが推算できる。この $v_t$ の推算には、次に示す著者ら<sup>6)</sup>の簡便な方法が適用できる。

$$v_t = v_{25} + \beta (t - 25) \quad (13)$$

$$\beta = \frac{v_b - v_{25}}{t_b - 25} \quad (14)$$

ここで $t_b$ は標準沸点である。また $v_b$ は $t_b$ におけるモル体積で、Le Bas<sup>7)</sup>の加算法で推算できる。

## 4. 結果と考察

本研究で提案する式(12)により求められる溶解度パラメータの妥当性について、考察する。一般に正則溶液モデルの適用は、無極性が極性の弱い分子に限られている。そこで、ここでは、ヘプタンおよびトルエンを選んで検討した。Fedorsの方法で推算した $\delta_{25}$ および $v_{25}$ を標準沸点と膨張率の値とともにTable 1に示す。式(12)より求めた溶解度パラメータをFigure 1およびFigure 2に示す。これより、温度の上昇とと

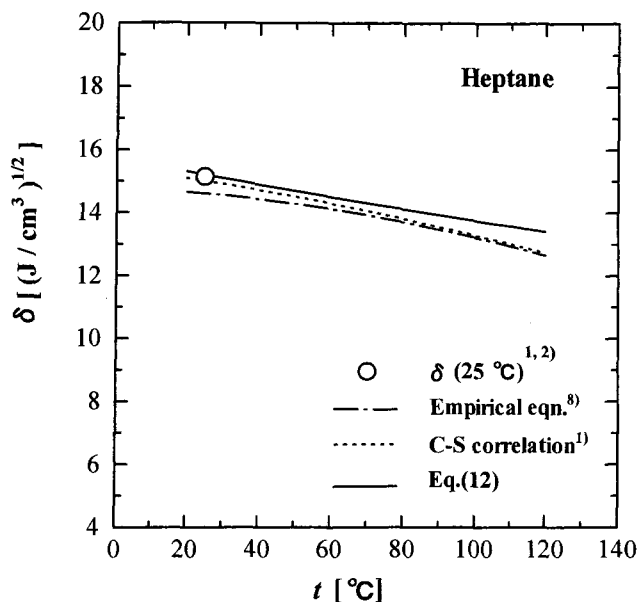


Figure 1 Solubility parameter of heptane

もに、溶解度パラメータは減少することがわかる。参考のため、他の方法で求めた溶解度パラメータを、それぞれの図に示す。図中の Empirical eqn. とは、溶解度パラメータを2次式で近似したもので<sup>8)</sup>、C-S correlation とは対応状態原理（溶解度パラメータを臨界圧力で無次元化し、Pitzer の偏心因子を用いて対臨界温度の3次式で一般化した相関式で、主に炭化水素類に適用される）により得られた相関結果である<sup>1)</sup>。なお、通常よく用いられる25°Cの値は数表<sup>1,2)</sup>に与えられているので、それをプロットしてある。それぞれ近似法であるため、完全に一致するものではないが、温度依存性の傾向は同様であり、大略の値を予測するには十分と判断できる。比較に用いた Empirical eqn. では温度の関数として溶解度パラメータを求めるために測定値を必要とすること、また C-S correlation では臨界定数や偏心因子の値を必要とする。これに対して、本研究で提案する方法は、グループ寄与法に基づいているため、分子構造のみの知見から溶解度パラメータを推算できる利点がある。

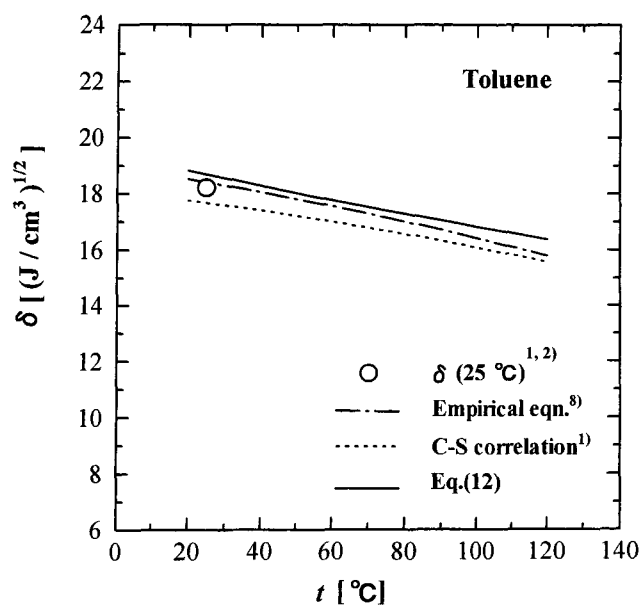


Figure 2 Solubility parameter of toluene

しかしながら、今回の検討は無極性のヘプタンおよびトルエンについてであり、極性分子などへの適用性については今後の課題となる。

## 5. 結言

Fedors の方法で25°Cにおける溶解度パラメータを求め、モル体積の推算値を用いて任意の温度の溶解度パラメータの推算法を提案した。本方法によれば、分子構造の知見のみより、25°Cおよび他の温度域の溶解度パラメータを推算できる利点がある。ただし、極性分子などへの適用性については今後の検討が必要である。

## 参考文献

- 1) J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz, R. L. Scott: "Regular and Related Solutions", van Nostrand Reinhold Co. (1970).
- 2) 篠田耕三: "改訂増補溶液と溶解度", 丸善 (1974).
- 3) R. F. Fedors: "A Method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquids", Polym. Eng. Sci., Vol.14, No.2, 147-154 (1974).
- 4) H. Sagara, Y. Arai, S. Saito: "Calculation of Henry' Constant of Gases in Hydrocarbon Solvent by Regular Solution Theory", J. Chem. Eng. Japan, Vol.8, No.2, 93-97 (1975).
- 5) 米澤節子, 小渕茂寿, 福地賢治, 荒井康彦: "正則溶液モデルによる無限希釈活量係数の相関", 九州大学工学集報, Vol.75, No.2, 85-91 (2002).
- 6) S. Yonezawa, S. Kobuchi, K. Fukuchi, Y. Arai: "Prediction of Liquid Molar Volumes by Additive Methods", J. Chem. Eng. Japan, Vol.38, No.11, 870-872 (2005).
- 7) R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling: "The Properties of Gases and Liquids (4th ed)", McGraw-Hill, 52-55 (1987).
- 8) Y. Arai, S. Saito, S. Maeda: "Prediction of Solvent Selectivity in Extractive Distillation and of Vapor-Liquid Equilibria of Hydrocarbons", J. Chem. Eng. Japan, Vol.2, No.1, 8-13 (1969).