



# Hansen溶解度パラメータを用いた物質相互の溶解性 評価法の開発および化学工学的な応用に関する研究 [論文要旨及び審査の要旨]

著者	佐藤 隆志
発行年	2015-03-31
学位授与機関	関西大学
学位授与番号	34416甲第569号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10112/9124">http://hdl.handle.net/10112/9124</a>

[26]

氏名	佐藤隆志
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	理工博第 25 号
学位授与の日付	平成 27 年 3 月 31 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	Hansen 溶解度パラメータを用いた物質相互の溶解性評価法の開発および化学工学的な応用に関する研究
論文審査委員	主査教授 山本秀樹 副査教授 越智光一 副査教授 池永直樹

## 論文内容の要旨

Hansen によって提案された Hansen 溶解度パラメータ ( $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ ) は凝集エネルギー密度を表す物性値であり、London 分散力( $d$ )、双極子間力( $p$ )および水素結合力( $h$ )を定量的に取り扱うことで、物質(固体・液体・気体)間の溶解性の評価を行うことができる解析方法である。これまでに、Hansen 溶解度パラメータ(HSP 値)は、高分子の相溶性評価や溶媒中のナノ粒子などの凝集・分散挙動、濡れ性、接着性の解析に利用されており、先端材料の製造プロセスにおける低コスト化および省資源化にも有効であることが明らかにされている。しかし、低分子物質(主に液体類)に対する Hansen 溶解度パラメータデータは蓄積されてきたが、固体(高分子、樹脂、ゴム類、ナノ粒子)および気体(特に希ガス)などに対する Hansen 溶解度パラメータの測定方法や推算方法の開発に関する研究は少なく、気-液、固-液間の物質相互の溶解性評価の利用については十分でない現状であった。本論文は、Hansen 溶解度パラメータを用いた気体、液体、固体における物質相互の新しい溶解性評価法の開発およびその化学工学的な応用に関する研究である。

第 1 章では、Hansen 溶解度パラメータの概要、Hansen 溶解度パラメータの算出方法や Hansen 溶解度パラメータの温度・圧力依存について説明している。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群や Hansen 溶解度パラメータを用いた応用技について、その利点や問題点について明らかにしている。

第 2 章では、これまで計算することができなかった、分子構造の明らかでない固体の Hansen 溶解度パラメータの計算方法について提案している。ここでは、分子構造が明らかでない固体の一例として、重質油残渣に含まれるアスファルテン(AS)の Hansen 溶解度パラメータの測定に関する研究結果について述べている。このアスファルテンは重質油に含まれるトルエンに可溶、ヘプタン不溶成分であり、縮合環構造を有する重質分子の混合物であることから、重質油の効率的な処理や高効率変換、重質油分解プロセスの反応条件の緩和・省エネルギー化のためにはアスファルテンの凝集を緩和させることが重要である。本章では、Hansen が提案する Hansen 溶解球法を応用して、産地のことなる重質油から精製された、アスファルテンの Hansen 溶解度パラメータを決定している。実験では、カナダ・

アサバスカ産と中東産のアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータを算出し、成分の異なるアスファルテンは Hansen 溶解度パラメータが異なることを見出した。また、アスファルテンの Hansen 溶解度パラメータに近い溶媒であるほど良溶媒的挙動を示していることを明らかにした。このようにして得られたその他の環状有機化合物のデータを蓄積して解析することで、Hansen 溶解度パラメータの推算方法の一つである分子グループ寄与法 (van Krevelen & Hoftyzer 法) を改良した。その結果、環状有機化合物の Hansen 溶解度パラメータを現在報告されているグループ寄与法よりも高精度で推算することが可能にした。

第 3 章では、気体の Hansen 溶解度パラメータに関する研究結果について検討した。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、膜分離や気泡の拡散や吸着などに対する応用が期待されている。しかし、気体の Hansen 溶解度パラメータに関する報告は少なく、気体の Hansen 溶解度パラメータの算出方法は確立されていないのが現状である。本研究では、298.2K、101.3kPa における有機系純溶媒 21 種に対する酸素の溶解度を測定し、測定されたガス溶解度を用いる新しい気体の Hansen 溶解度パラメータを算出する方法を提案し、酸素の Hansen 溶解度パラメータを算出した。ガス溶解度を用いる方法はグループ寄与法と同等程度の算出精度で気体の Hansen 溶解度パラメータを算出することが可能にした。さらに、グループ寄与法での算出が困難である無機ガスについても Hansen 溶解度パラメータの算出が可能とした。

第 4 章では、本研究の各章で得られた結果の総括と今後の展望についてまとめている。

## 論文審査結果の要旨

本博士論文は、C. M. Hansen が提案した Hansen 溶解度パラメータ (HSP 値) を、これまで明らかでなかった気体、液体、固体の様々な物質群に適用、拡張して、それぞれの物質間相互の溶解性の新しい評価方法を提案する論文である。本論文の研究成果は、化学工学における溶解プロセス、混合プロセスの設計において、溶解性の評価において、最適な溶媒選択や溶媒の最適混合比の推算を可能とするなど、化学プロセス設計において、新しい方向性や有意義な示唆を与える工学的な基礎研究であることが認められる。審査結果の詳細については以下にまとめる。

第 1 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・圧力依存について、多くの文献を整理して、今までの問題点について明らかにしている。また、これまでに報告されている 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群や Hansen 溶解度パラメータを用いた応用例を明らかにすることで、Hansen 溶解度パラメータの有用性について明らかにしている。

第 2 章では、分子構造の明らかでない物質として、産地の異なる重質油から精製されたアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータの Hansen 溶解球法を用いた研究結果について述べている。本研究結果から、カナダ・アサバスカ産と中東産のアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータを算出し、成分の異なるアスファルテンは Hansen 溶解度パラメータが異なることを新たに見出している。アスファルテンの Hansen 溶解度パラメータは、分子を構成する水素・炭素・酸素の含有量、平均分子量などに影響されることを明らかにしている。さらに、アスファルテン以外の環状有機物から得られたデータを蓄積し、解析することで、

Hansen 溶解度パラメータの推算方法の一つである分子グループ寄与法 (van Krevelen & Hoftyzer 法) を改良している。その結果、環状有機化合物の Hansen 溶解度パラメータを現在報告されているグループ寄与法よりも高精度で推算することを可能にしている。このことは、これまで計算できなかった多くの同様の物質に応用が期待される重要な研究成果であると認められた。さらに、アスファルテンの Hansen 溶解度パラメータの推算精度を向上したことができ、アスファルテンの元素分析と構造解析を行うことで、本論文で提案する改良 van Krevelen & Hoftyzer 法により、アスファルテンの Hansen 溶解度パラメータを推算できることを明らかにした。今後は、溶解性実験を行わずにアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータが得られることが示唆されたことは、工学的に重要な成果であると認められた。さらに、アスファルテン濃度を変えた粒径測定・レイリー散乱分析・小角 X 線散乱法分析、溶媒種を変えたレイリー散乱分析によりアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータに近い溶媒であるほど良溶媒的挙動を示すことを明らかにしている。アスファルテンの凝集度を Hansen 溶解度パラメータによって定量的に表すことができる可能性が示唆されたことは重要な研究成果であると判断できる。さらに、Hansen 溶解度パラメータを用いることにより、様々な条件におけるアスファルテンの凝集度を定量的に扱うことの出来るモデル作成にも貢献できることを明らかにしており、今後は期待できる新しい評価方法であることが認められる。

第 3 章では気体の Hansen 溶解度パラメータに関する研究結果について検討されている。本研究では、ガス溶解度を用いる新しい気体の Hansen 溶解度パラメータを算出する方法を提案し、種々の気体の Hansen 溶解度パラメータを算出している。ここでは、ガス溶解度を用いて Hansen 溶解度パラメータを決定する方法は、グループ寄与法により計算する方法と同等程度の算出精度であるが確認されており、新しい決定方法であると判断された。さらに、グループ寄与法での算出が困難である無機気体についても Hansen 溶解度パラメータの算出が可能であり、その値を明らかにしている。これらのパラメータは、膜分離、気泡の拡散および吸着において有用なデータであると考えられる。無機気体の Hansen 溶解度パラメータが算出可能になったことで、気体の Hansen 溶解度パラメータの応用についての研究が進展することが期待される。本研究で提案した気体の Hansen 溶解度パラメータの算出方法は、気体の溶解度を用いてパラメータを算出するため、溶解度が存在する固体や高分子の Hansen 溶解度パラメータの算出に応用できると考えられる。

本論文は、Hansen 溶解度パラメータ (HSP 値) を、これまで明らかでなかった気体、液体、固体などの幅広い物質群に適用し、それぞれのパラメータを決定するための新しい実験方法、計算方法を提案した論文であり、工学的な応用範囲も広く、化学プラント設計、化学プロセス設計の基礎研究に対して、新しい方向性、示唆を与える重要な技術開発であることがと認められる。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。