

熱力学物性推算ソフトウェア

COSMOtherm：最新応用事例の紹介

COSMOthermは、COSMO-RS法に基づき蒸気圧・溶解度・相平衡などの平衡物性を推算するための熱力学物性推算ソフトウェアです。本稿では、COSMO-RS法では取り扱うことができない高分子溶液や液液界面に対応するために考案された計算方法とその応用事例を紹介します。なお、紹介する計算方法はCOSMOthermの新バージョンに搭載予定です。

はじめに

COSMO-RS法では、溶液中の分子間相互作用が分子表面のセグメント（分子表面の断片）間で独立に起こると仮定し、分子の化学ポテンシャルを算出します。この仮定は、溶質と溶媒がほぼ均一に分布していることに相当し、液液界面など偏った濃度分布をもつ溶液を取り扱うことはできません。また、分子をセグメントに分解して相互作用を評価するため、過剰混合エントロピーを経験的に考慮する必要があります。COSMOthermには、低分子溶液に適した補正機能はありますが、高分子には対応していませんでした。

これらのCOSMO-RS法の制約に対して、COSMOlogic社を中心とした研究グループにより、「自由体積理論に基づく高分子溶液の過剰混合エントロピーを補正する方法」¹⁾や「界面相の導入による液液界面を取り扱う方法」²⁾が考案されました。そして、高分子溶液への低分子のガス溶解度や界面張力の予測に適用し、その有用性が確認されました。以降では、各方法の概要と予測事例を紹介します。

自由体積理論に基づく高分子溶液の取扱い

■計算方法

自由体積理論は、系中で分子が自由に動ける体積、すなわち自由体積とさまざまな物性値との相関性・関連性を評価した諸理論の総称です。その一つに高分子溶液中の過剰混合エントロピーに由来する低分子の活量係数への寄与が式1のように定式化されています。

$$\ln \gamma_i^{fv} = \ln \left(\frac{\varphi_i^{fv}}{x_i} \right) + 1 - \frac{\varphi_i^{fv}}{x_i} \quad (1)$$

ここで、 φ_i^{fv} は、式2で定義される化合物iの自由体積分率です。

$$\varphi_i^{fv} = \frac{x_i(\nu_i - \nu_i^*)}{\sum_j x_j(\nu_j - \nu_j^*)} \quad (2)$$

x_i 、 ν_i 、および ν_i^* は、それぞれ化合物iのモル分率、モル体積、剛体球モデルの体積です。モル体積には実測値を用い、剛体球モデルの体積には、原子にVDW球を重ねて得られる体積（COSMO法計算に用いるCavity体積）を用います。式1の活量係数をCOSMO-RS法で得られる活量係数に加えることで、任意の高分子溶液中の低分子の活量係数が得られます。そして、活量係数に基づき、高分子溶液へのガス溶解度や高分子-溶液間の分配係数の推算が行えます。

■応用事例：15種の高分子に対する低分子のガス溶解度

考案された計算方法を15種の高分子へのガス溶解度予測に適用し、その有用性が評価されました¹⁾。検討された高分子は、以下のとおりです。

Ethylcellulose、HDPE、LDPE、Nitrocellulose、PDMS、PEMA、PET、PODP、Polybutadiene、Polychloroprene、Polydimethylbutadiene、Polyisoprene、Polyvinylbenzoate、PTFE、PVC

また、溶質として、21種のガス分子を評価しています（図1参照）。COSMO-RS法による活量係数の計算に必要な高分子の表面電荷は、3量体からリピートユニットに対応する部分の表面電荷を切り出すことによって用意しています（図2参照）。ガス溶解度の実測値と推算値の比較を図1に示します。

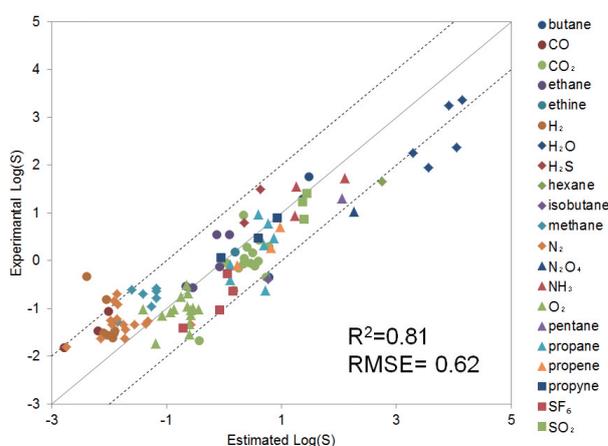


図1 高分子へのガス溶解度の実測値と推算値の比較

$R^2=0.81$ から、実測値と推算値の相関性が高いことが確認できます。また、2乗平均誤差（ $RMSE=0.62$ ）から、誤差も比較的小さいことが分かります。本計算方法を用いることで、これまで計算できなかった高分子溶液の取り扱いが可能になりました。

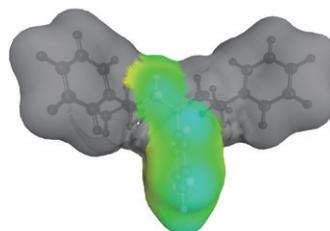


図2 3量体から切り出したポリスチレンのリピートユニットの表面電荷

■界面相を導入した界面張力の推算

■計算方法

COSMOthermには、従来から液液界面における分子の自由エネルギーを評価するためのFlatsurfという機能が用意されていました。しかしながら、2つの相からなる理想的な液液界面のモデル(図3左)を使用しており、界面組成を考慮することはできず、界面張力(IFT)の推算は行えませんでした。考案された計算方法では、界面相を導入し、各相から界面相への分配を計算することで、界面相の組成を決定することができます。また、同時に界面張力(IFT)の計算も行います。具体的には、以下のスキームで界面張力と界面相の組成を求めます。



図3 Flatsurfの界面モデル(左)と界面相を導入したモデル(右)

- 1) 液液平衡計算機能を用いて、A相とB相の相分離組成を計算
- 2) IFTの初期値として30 mN/mを用い、Flatsurfを用いてA相→Surface Phase(S)相、およびB相→S相間の各成分の自由エネルギー変化を計算
- 3) 2で得られた自由エネルギー変化からS相の組成 $\theta(i)$ を次式で計算

$$\theta'(i) = \frac{1}{2} \left[x_A(i) e^{-\frac{G_{\text{tot},A \rightarrow S}(i)}{RT}} + x_B(i) e^{-\frac{G_{\text{tot},B \rightarrow S}(i)}{RT}} \right]$$

$$\theta(i) = \frac{\theta'(i)}{\sum_n \theta'(n)}$$

- 4) 3で得られた組成に基づきA-S間の界面張力を次式で計算(B-S間も同様に計算)

$$IFT_A = \sum_i \frac{\theta(i) [G_{\text{tot},A \rightarrow S}(i) - RT \ln(x_A(i)) + RT \ln(\theta(i))] + x_A(i) G_{\text{tot},A \rightarrow S}(i)}{2A_{\text{av},A \rightarrow S}(i)}$$

- 5) A-B間の界面張力をA-S間、B-S間の界面張力の和で近似

$$IFT = IFT_A + IFT_B$$

- 6) 5で得られたIFTが2で使用したIFTと一致すれば計算終了。異なる場合、2に戻り、5で得られたIFTを用いて再計算。

■応用事例:水-有機溶媒の界面張力の推算

考案された計算方法を水-有機溶媒の界面張力の推算に適用し、予測精度が検証されました²⁾。検討対象の有機溶媒は次のとおりです。

n-heptane、cyclohexane、hexane、CS₂、tetrachloroethylene、CCl₄、1,1,1-trichloroethane、ethylbenzene、trichloroethylene、1,2-dimethylbenzene、1,4-dimethylbenzene、1,3-dimethylbenzene、toluene、benzene、CHCl₃、chlorobenzene、cis-dichloroethylene、1,1,2-trichloroethane、CH₂Cl₂、1,2-dichloroethane、trans-dichloroethylene、nitrobenzene、diisopropylether、1-butyl acetate、2-ethyl-1-hexanol、acetophenone、diethyl ether、4-methyl-2-pentanone、nitromethane、1-octanol、1-heptanol、aniline、1-hexanol、ethyl acetate、1-pentanol、cyclohexanone、cyclohexanol、2-butanol、1-butanol、methyl acetate、1-heptanol、aniline

IFTの推算値と実測値の比較を図4に示します。R²とRMSEから実測値と計算値の相関が高く、誤差も小さいことが確認できます。図4より、0~50までの幅広いIFTを精度良く再現できることが分かります。加えて、より精度の高い量子化学計算を用いたTZVPD-FINEの方が、推算精度が高いことも確認されました。

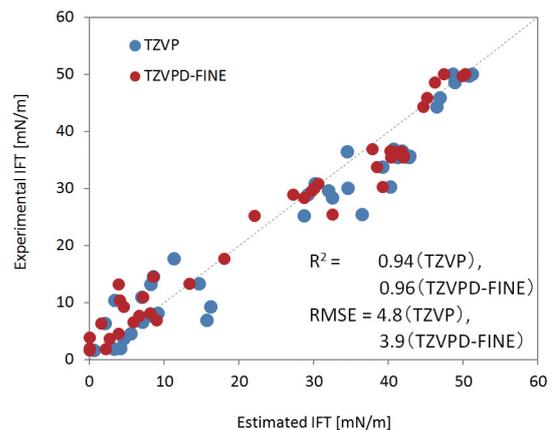


図4 水-有機溶媒間の界面張力の実測値と推算値の比較

- 1) C. Loschen, A. Klamt, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 11478 (2014).
- 2) M. P. Andersson, M. V. Bennetzen, A. Klamt, S. L. S. Stipp, *J. Chem. Theory Comput.*, 10, 3401 (2014).