〔78〕 高分子膨潤相と水相における有機化合物の分配

第2報 ポリビニルアルコール部分ホルマル化物について

(1957年1月7日受理)

松 本 恒 隆*・水 島 国 夫*

要 旨 水に対して適度の膨潤性を有する PVA 部分ホルマル化物を用い、これを酢酸およびカプロン酸水溶液中で膨潤させ、溶質が水相(第 I 相)と高分子膨潤相(第 II 相)にいか分配されるかについて研究した。その結果第 1 報¹⁾と同じく次式が成立することを認め、その分配恒数について検討した。

$$C_{II} = k C_I^n \quad (1)$$

1. 緒 言

第 1 報において明らかにされたごとく、PVA 部分酢化物、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアミノアセタール～有機化合物水溶液系においては、溶質の分配は(1)式に従い、かつ $n=1$ と $n>1$ の 2 つの型に分類される。そして(1)式は上記 3 種の高分子の水溶液に対する膨潤性とか、PVA 部分酢化物の酢化度には無関係に、むしろ溶質の種類、すなわち溶質の水に対する溶解度が小さい場合は $n>1$ となり、大きい場合は $n=1$ を示し、かつ分配恒数 K , n は酢化度とともに増大した。われわれはさらに以上の諸点を検討し、また以下の理由から親水性高分子として PVA 部分ホルマル化物(PVF)を選んだ。すでに桜田、吉崎氏²⁾は PVA を溶液状態でホルマル化した場合に得られる無秩序置換分子の無秩序配列フィルム(溶液状化 PVF と略す)と PVA フィルムをボウ硝浴中で不均一ホルマル化して得られた撰択的置換分子の撰択的配列フィルム(フィルム状化 PVF)との水に対する膨潤性の異なることを明らかにした。われわれは同様にかかる配列様式の異なる PVF が、溶質の分配にどのように挙動するかについて若干の知見を得ようと試みた。

2. 実 験

試料に用いた PVA および PVF フィルムの作成は次のごとく行った。

PVA は平均重合度 1100 の未分別のもので、常法によりガラス板上でフィルムをつくり、40 mmHg, 95°C, 1 hr 熱処理し、厚さ 0.1 mm, 縦 3~4 cm, 横 0.5~0.7 cm の大きさに切って試料とした。

溶液状ホルマル化物はホルマル化度 50 mol % 以下のものについては藤本、大杉、桜田²⁾の実験結果に基いてホルマル化し、ホルマル化度 11.35, 34.00, 47.60 mol % のものは各々メタノール:水の比が 2:8, 5:5, 8:2 の系に溶解し、各々アセトン、温水、水により沈殿し、再沈殿を 3 回くり返し、精製後試料フィルムとした。50 mol % 以上のものについては山田、加藤³⁾の報告に従って PVA 30 g に 95% 酢酸 300 cc, ホルマリン (37%) 73 cc, 塩酸 ($D=1.18$) 0.48 cc を加え、反応温度 60°C, 反応時間 6 hr によりホルマル化した。これをよく水洗した後 $N/2$ KOH メタノール、水等量混合溶液で 24 時間脱酢酸し、ホルマル化度 78.53 mol % の PVF を得た。次に乾燥し、ベンゾール:メタノール=7:3 の 2 成分系に溶解し、フィルムを作成した。

フィルム状ホルマル化 PVF は PVA フィルムを 70°C, 40 mmHg で 4 時間乾燥し、硫酸 260 g/l, ボウ硝 370 g/l の水溶液に種々適量のホルマリンを加え、浴比 40 で反応温度 80°C, 反応時間 5 hr によりホルマル化した。得られた未精製 PVF フィルムは 40~50°C の温水中に約 96 時間浸漬し、ときどき温水をか

* 神戸大学工学部工業化学教室(神戸市長田区水笠通 1 丁目)

えて洗浄し、酸およびボウ硝などを除去した後風乾し、95°C、40 mmHg で減圧熱処理試料とした。分配実験および高分子の比重の測定などは第1報と同様である。

3. 実験結果および考察

得られた実験結果を第1～4図に、またその代表的な数例を第1～5表に示した。第1報と同じく分配曲線は一般に次式が成立することを認めた。

$$C_{II} = kC_I^n$$

k , n の分配恒数を第6表に総括して示した。

第1表 溶液状化 PVA 部分ホルマール化物-酢酸水溶液

ホルマール化度 11.35 mol %, 試料比重 1.272, 測定温度 30°C

試料重量 (g)	0.400	0.400	0.400	0.402	0.402	0.401
膨潤度	30.6	47.4	52.1	40.3	90.7	359
溶解度 (%)	76.5	76.3	79.1	75.1	85.6	96.1
原溶液溶質濃度 (mol/l)	0.0935	0.280	0.603	0.860	1.253	1.580
第I相溶質濃度, C_I (mol/l)	0.094	0.273	0.590	0.820	1.185	1.470
第II相溶質濃度, C_{II} (mol/l)	0.082	0.269	0.575	0.857	1.25	1.60
C_{II} 計算値	0.094	0.273	0.590	0.820	1.185	1.470

第2表 溶液状化 PVA 部分ホルマール化物-酢酸水溶液

ホルマール化度 34.00 mol %, 試料比重 1.256, 測定温度 30°C

試料重量 (g)	0.402	0.402	0.400	0.402	0.402	0.402
膨潤度	2.97	3.01	3.08	3.18	3.40	3.73
原溶液溶質濃度 (mol/l)	0.1016	0.257	0.396	0.585	0.775	1.006
第I相溶質濃度, C_I (mol/l)	0.1003	0.250	0.388	0.559	0.751	0.980
第II相溶質濃度, C_{II} (mol/l)	0.078	0.236	0.348	0.625	0.773	0.945
C_{II} 計算値	0.097	0.242	0.376	0.542	0.729	0.951

第3表 フィルム状化 PVA 部分ホルマール化物-酢酸水溶液

ホルマール化度 35.05 mol %, 試料比重 1.273, 測定温度 30°C

試料重量 (g)	0.400	0.402	0.398	0.401	0.402	0.398	0.398	0.400	0.400
膨潤度	1.78	1.75	1.79	1.77	1.88	1.82	1.71	1.83	2.00
原溶液溶質濃度 (mol/l)	0.0909	0.238	0.451	0.457	0.625	0.633	0.885	1.255	1.575
第I相溶質濃度, C_I (mol/l)	0.0898	0.236	0.443	0.456	0.618	0.632	0.876	1.238	1.558
第II相溶質濃度, C_{II} (mol/l)	0.0623	0.150	0.248	0.240	0.433	0.344	0.556	0.897	1.175
C_{II} 計算値	0.0512	0.134	0.252	0.260	0.353	0.364	0.567	0.867	1.130

第4表 溶液状化 PVA 部分ホルマール化物-カプロン酸水溶液

ホルマール化度 34.00 mol %, 試料比重 1.256, 測定温度 30°C

試料重量 (g)	0.400	0.400	0.402	0.400	0.401
膨潤度	3.02	2.91	2.86	2.79	2.68
原溶液溶質濃度 (mol/l)	0.00936	0.0288	0.0448	0.0695	0.0845
第I相溶質濃度, C_I (mol/l)	0.00838	0.0248	0.0368	0.0572	0.0686
第II相溶質濃度, C_{II} (mol/l)	0.0147	0.0545	0.1003	0.161	0.207
C_{II} 計算値	0.0178	0.0638	0.103	0.171	0.212

第5表 フィルム状化 PVA 部分ホルマール化物-カプロン酸水溶液

ホルマール化度 35.05 mol %, 試料比重 1.273, 測定温度 30°C

試料重量 (g)	0.402	0.400	0.400	0.400	0.399	0.400	0.400
膨潤度	1.82	1.79	1.65	1.60	1.66	1.79	1.67
原溶液溶質濃度 (mol/l)	0.00516	0.00991	0.0310	0.0473	0.0484	0.0721	0.0941
第I相溶質濃度 C_I (mol/l)	0.00445	0.00886	0.0262	0.0392	0.0396	0.0593	0.0707
第II相溶質濃度, C_{II} (mol/l)	0.0133	0.021	0.098	0.163	0.170	0.223	0.435
C_{II} 計算値	0.0112	0.027	0.101	0.166	0.170	0.275	0.342

第1図 測定温度 30°C, 放置時間 96 hrs
溶液状ホルマール化 PVF-酢酸水溶液 第2図 測定温度 30°C, 放置時間 96 hrs
フィルム状ホルマール化 PVF-酢酸水溶液 第3図 測定温度 30°C, 放置時間 96 hrs
溶液状ホルマール化 PVF-カプロン酸水溶液 第4図 測定温度 30°C, 放置時間 96 hrs
フィルム状ホルマール化 PVF-カプロン酸水溶液

第6表 PVA 部分ホルマール化物-酢酸, カプロン酸水溶液系の分配恒数 (30°C)

PVFの種類	溶質の種類	酢 酸		カ プ ロ ン 酸	
	ホルマール化度 (mol %)	K	n	K	n
無秩序置換分子の 無秩序配列物	11.35	1.00	1.00	1.15	1.07
	34.00	0.97	1.00	5.02	1.18
	47.60	0.97	1.00	6.31**	1.22**
	78.53	0.92	1.00	27.60	1.22
撰択的置換分子の 撰択的配列物	10.35	0.85	1.00	1.55	1.06
	21.28	0.81	1.00	3.47	1.14
	35.05	0.57**	1.00	8.92	1.23
		0.83***	1.00		

* $C_I=0.6 \text{ mol/l}$ までの範囲, ** やや不正確な値, *** $C_{II}=-0.16+0.83 C_I$ 式が成立する。

a. 溶液状ホルマール化 PVF～酢酸水溶液の場合

第1図からもわかるように $n=1$ であり, K はホルマール化度の増加とともに若干減少しているが, 大体 $k \approx 1$ とみなしうる。すなわちホルマール化度により酢酸の撰択的分配が起っていないことを示している。また第1表よりわかるように高分子は一部溶解しており, かつ第1,2表の膨潤度が C_I の増加につれて著しく増大しているにもかかわらず, 分配恒数 K がほとんど1に等しい。

b. フィルム状ホルマール化 PVF～酢酸水溶液の場合

第2図, 第3表よりわかるように $n=1$ で K は溶液状ホルマール化物のそれより小さい。このことはこのフィルムが, 桜田, 吉崎氏²⁾により明らかにされた撰択的置換分子の撰択的配列物であるため, 非結晶領域にのみ酢酸が分配されるため K が小さくなると思われる。またホルマール化度 35.05 mol % のものは第2図に示されたとく2つの直線よりなる。すなわち C_I が 0.6 mol/l 付近に屈接点があり, 前半の K は 0.57, 後半の K は 0.83 である。この現象は C_I が 2 mol/l 以上においては PVF が酢酸水溶液に溶解することから, 大体 10.35, 21.28 mol % のものと同様な K の値をとるものと思われる。

c. 溶液状ホルマール化 PVF～カプロン酸水溶液の場合

(1)式の n はいずれも1とならず, ホルマール化度の増加とともに増大し, K も同様に増加していることは第1報 PVA 部分酢化物の場合と同じである。

d. フィルム状ホルマール化 PVF～カプロン酸水溶液の場合

n の値は c の場合と大体同じ値を示すが, K の値は同一ホルマール化度の場合を比較すると d の場合が大きい。これは非結晶領域のホルマール化が高度に行われているために異常なほど撰択的分配が起るため, 非結晶領域と結晶領域とをいっしょにして高分子相全体としての分配濃度を求めると d の場合が c の場合より大きい K の値を示すと思われる。c および d の場合の結果は第3～4図, 第4～5表に示した。

付 記: 本実験にあたり種々ご指導を賜りました京都大学桜田教授, ご教示をいただきました故中島正教授ならびに同志社大学野間教授に厚く感謝の意を表するものであります。また実験に協力された福居活二郎, 副田喜久夫両君に感謝致します。

文 献

- 1) 松本, 柯, 小笠原: 高化, 13, 383(1955)

- 2) 桜田, 吉崎: 高化, **10**, 306 (1953)
- 3) 藤本, 大杉, 桜田: 高化, **7**, 14 (1950)
- 4) 山田, 加藤: 高化, **6**, 293 (1949)

The Distribution of Organic Compounds between the Swollen Polymer Phase and the Aqueous Phase

II. On the Partially Formalized Polyvinylalcohol (PVF)

By Tsunetaka Matsumoto and Kunio Mizushima

The partially formalized PVA which had a suitable swelling power in water was used, and the equilibrium concentration of acetic acid and caproic acid between the aqueous phase (I) and the swollen polymer phase (II) was determined. The distribution can be represented by the same experimental formula which was proposed in part I of this series.

$$C_{II} = KC_I^n \quad (1)$$