ポリ(ビニルアルコール)ゲルにおけるアミノ酸と アルコールの吸着と排斥

(1983 年 7 月 14 日 受理)

平山 忠一*・広野 康孝・松本 和秋**・本里 義明

ポリ(酢酸ビニル)球状粒子を球形をたもったままケン化し、つづいてヘキサメチレン=ジイソシアナート、トリレン=ジイソシアナート、エピクロロヒドリンおよび γ 線照射で橋かけし4種のポリ(ビニルアルコール)球状ゲルを調製した。さらにポリ(トリフルオロ酢酸ビニル)をケン化し、その水溶液をエピクロロヒドリンで橋かけしてポリ(ビニルアルコール)ゲルを調製した。ポリ(ビニルアルコール)へのアミノ酸の吸着・排斥現象およびアルコールのゲルとの間の疎水性相互作用を調べた。ゲル中に含まれる酸性基は γ 線照射、ジイソシアナートで橋かけされたゲルで41~46 $\mu\text{eq/g}$ 、エピクロロヒドリンの場合で18 $\mu\text{eq/g}$ 以下で、これら $\ominus$ 荷電のため酸性アミノ酸は排斥、塩基性アミノ酸は吸着された。しかしポリ(トリフルオロ酢酸ビニル)から得られたゲルではアミノ酸の分配係数、重合時の重合率と極限粘度の関係から酸性基はほとんど含まれないことが示唆される。エピクロロヒドリンまたは γ 線照射で橋かけされたPVAゲルのアルコールとの間の疎水性相互作用は他のゲルのそれより小さい。

1 緒 言

ゲルクロマトグラフィー水系充填剤では、ゲルマトリックスと溶質の相互作用のため、溶質がゲルに吸着またはゲルから排斥されることがある。すでにデキストランゲルについては、ゲルマトリックス中に含まれるカルボキシル基によるアミノ酸の吸着、排斥効果が報告されている¹⁾。この副次効果は分子サイズの近い分子を分離するためには有効であるが、分子サイズに基づく分離を行なうゲルクロマトグラフィーにとっては障害となる。著者らは既報^{2)~4)}においてポリ(ビニルアルコール)(以下PVAと略記する)を素材とした水系充填剤の合成とゲルクロマトグラフィーについて報告してきた。そこでポリ(酢酸ビニル)(PVAc)とポリ(トリフルオロ酢酸ビニル)(PVTA)からPVAを合成し、これを素材として既報³⁾⁴⁾の方法で合成した各種PVA球状ゲル粒子のゲルクロマトグラフィーにおける荷電による副次効果および疎水的副次効果を検討してゲルクロマトグラフィー水系充填剤としての有用性を調べた。

2 実 験

2.1 試 薬

酢酸ビニルは常圧下72.5~73.0°Cの留分を用いた。アゾビスイソブチロニトリルは市販品をメタノールで再結晶して精製し

た。エピクロロヒドリン(ECH)、メタノール、硫酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、アセトン、ジメチルスルホキシド、ヘキサンはいずれも試薬特級品をそのまま使用した。ヘキサメチレン=ジイソシアナート(HDI、日本ポリウレタン工業(株)製)、トリレン=ジイソシアナート(以下TDIと略記する、2,4-, 2,6-異性体量比80:20、和光純薬)、界面活性剤エマゾール41S(ソルビタン脂肪酸エステル、日本油脂(株)製)およびその他の試薬(一級)はそのまま使用した。

2.2 ゲル球状粒子の調製

酢酸ビニルに対して1wt%の過酸化ベンゾイルの存在下60°Cで懸濁重合して得たPVAc球状粒子を既報³⁾の方法でケン化してPVA球状粒子を得た。PVA球状粒子をHDI、TDIおよびECHで橋かけしたもの(以下それぞれA, B, Cゲルとする)を調製した。またPVTAをケン化して得たPVAをECHで橋かけしてEゲルを調製した。A, B, C, D, Eゲルの調製法をつぎに述べる。

2.2.1 A, Bゲルの調製: PVA球状粒子30gを橋かけ浴(トルエン300ml中にHDIをPVAに対して等モル溶解)に加え100°C、5時間かきまぜた。反応後アセトンでSoxhlet抽出し水洗した。このゲルをAゲルとする。またHDIのかわりにTDIを使用して同一方法で得たゲルをBゲルとした。水膨潤状態でふるいわけ77~125 μm の径のゲル粒子を集めた。

2.2.2 Cゲルの調製: PVA球状粒子20gを2mol/l水酸化ナトリウムのメタノール性水溶液(メタノール/水=1/1容量比)200mlに室温で4時間浸漬後濾取し、橋かけ浴(0.5mol% ECHのジメチルスルホキシド-アセトン(1:2容量比)溶液)500mlに加え、かきまぜながら60°Cで6時間反応した。水膨潤状態でふるいわけ77~125 μm の径のゲル粒子を集めた。

熊本大学工学部合成化学科, 850 熊本市黒髪

** 有明工業高等専門学校工業化学科, 836 大牟田市東萩尾町

1) B. Gelotte, *J. Chromatogr.*, **3**, 330(1960).

2) 本里義明, 平山忠一, 日化, **1972**, 1087.

3) 平山忠一, 川口皓二, 本里義明, 日化, **1974**, 894.

4) C. Hirayama, T. Honda, Y. Motozato, *Polymer*, **18**, 1227(1977).

2.2.3 Dゲルの調製: PVA 球状粒子を 5wt% 硫酸ナトリウム水溶液に浸漬し, 試験管中で開放のまま 20~25°C で γ 線照射した。照射線量率は 6.8×10^4 R/h, 全線量は 1.09×10^7 R である。なお γ 線照射線源は日本原子力研究所東海研究所 ^{60}Co -45Kciを用いた。得られた PVA 球状粒子を水膨潤状態にふりわけし 77~125 μm の径のゲル粒子を集めた。

2.2.4 Eゲルの調製: 三フッ化酢酸ビニル⁵⁾はトリフルオロ酢酸(試薬特級, 常圧下 70.0~70.5°C の留分を使用した)とアセチレン(市販ボンベ充填アセチレンを精製)を作用させ, 39.5~40.5°C/atm の留分を集めた。開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(モノマーに対して 1wt%)を用いてトリフルオロ酢酸ビニルを封管重合(窒素ガス雰囲気, 40°C, 10~50 時間)した。得られた PVTA はアセトン溶液からヘキサンにより 2 回沈殿精製を行なったのち, 減圧乾燥した。PVTA のケン化反応は PVTA 3.7 g をアセトン 90 ml に溶解し, 室温でかきまぜながら 5wt% 水酸化カリウムのメタノール溶液 50 ml を滴下した。3 時間後, 減圧乾燥した。さらにケン化生成物全量を 20wt% メタノール水溶液 50 ml に溶解し, 4wt% 水酸化ナトリウム 50 ml を加えて 90°C, 3 時間再ケン化を行ない, メタノールで洗浄後減圧乾燥した。合成した PVA 1.1 g を水酸化ナトリウム(橋かけ剤 ECH に対して等モル)水溶液に加温溶解して全量が 35 g になるよう水を添加して調製し, 60°C にたもった。

一方, 40 ml の灯油, 1 ml のエマゾール 41S, 10 ml の流動パラフィン, PVA に対して等モルの ECH からなる橋かけ浴を 60°C にたもち, かきまぜながら上記 PVA 溶液を加えて 24 時間一定速度でかきまぜて反応させる。得られたゲル球状粒子を洗浄

したのち, ふりわけて 77~125 μm にそろえた。

2.3 ゲルクロマトグラフィー

ゲルへの分子浸透性を調べるためにゲル粒子を内径 0.5 cm, 長さ 30 cm のジャケット付ガラスカラムに充填し, 溶質としてエチレングリコールの重合同族体(以下 PEG と略記する)を用いた。またゲルの荷電による吸着, 排斥効果を調べるために酸性アミノ酸, 中性アミノ酸, 塩基性アミノ酸を用いた。溶質は一括して表 1 に示した。

溶出溶媒はイオン交換水を蒸留したものと 0.9wt% 塩化ナトリウム水溶液とである。溶出液の流量は A, B, D ゲルで 0.6 ml/min, C ゲルで 0.4 ml/min, E ゲルで 0.2 ml/min, カラム温度は 30°C 一定で行なった。溶質の検出は示差屈折計(Model 6060, KNAUER, Germany)を使用した。カラム全容積を V_t , 溶質の溶出容積を V_o , ゲル粒子から完全に排除される大きさの分子の溶出容積をゲル床間隙容積(以下 V_o と略記する)とすると, 溶質のゲル粒子内外の分配係数(以下 K_{av} と略記する)は次式⁶⁾で表わされる。

$$K_{av} = \frac{V_o - V_0}{V_t - V_0} \quad (1)$$

2.4 疎水性相互作用

シクロヘキサノール, 1-ヘキサノール, 1-ブタノール, メタノールの溶出容積をそれぞれ V_{CycHexOH} , V_{HexOH} , V_{BuOH} , V_{MeOH} としたとき, これらと V_o との差の比を求めて疎水性相互作用の因子とした。

2.5 電気電導度滴定法による酸性基の定量

江口, 松本らの方法⁷⁾に準じて行なった。ゲル粒子はイオン交換水で十分に洗浄後, 絶乾し電気電導度滴定装置(MY-7 型, (株)柳本製作所製)を用いた。

2.6 膨潤度および保有水量⁸⁾

ゲル粒子 3~5 ml を水とともに 10 ml のメスシリンダーに入れ, 60°C の恒温槽中に 6 時間静置し, 脱気後膨潤ゲル床の容積(V_1 ml)を測定した。つぎにメスシリンダー中のゲルをサラネットを張ったバスケット(W_1 g)に入れ, 1000 rpm, 3 分間遠心分離しゲル粒子間隙の水を除き, バスケットごと精秤(W_2 g)し, さらに減圧乾燥し精秤(W_3 g)した。膨潤度は $V_1/(W_3 - W_1)$ (wet-gel-bed·ml/dry-gel-g), 保有水量は $(W_2 - W_3)/(W_3 - W_1)$ (H_2O -g/dry-gel-g)で表わした。

3 結果と考察

3.1 ゲルの性質

合成した 5 種のゲル粒子の性質を表 2 に示した。橋かけ剤の違い, 素材の PVA の違いなどによってゲルの排除限界分子量, 膨潤度, 保有水量が異なった。またゲル中に含有される酸性基量は橋かけ剤が HDI, TDI の A, B ゲルおよび γ 線照射により橋かけされた D ゲルはいずれも 41~46 ($\mu\text{eq/g}$)を示した。橋かけ剤のジイソシアナートが PVA と一官能基のみ結合する場合はゲルマトリックス中に酸性基生成の可能性がある。また PVA を γ 線照射すると PVA 鎖の末端にカルボキシル基やカルボニル基が生

Table 1 Molecular characteristics of solute used for gel chromatography

Sample ^{a)}	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	Concn. (wt%)
PEO-SE-30	310000	280000	0.5
PEO-SE-8	79000	73000	1.0
PEG-20M		28500	2.0
PEG-9000		10350	2.0
PEG-4000		3300	2.0
PEG-1000		1160	2.0
PEG-400		450	2.0
PEG-200		240	2.0
DEG	106		2.0
EG	62		2.0
Methanol	32		1.0
1-Butanol	74		1.0
1-Hexanol	102		0.5
Cyclohexanol	100		1.0
Glutamic acid	106		1.0
Aspartic acid	147		1.0
Glycine	75		1.0
Alanine	89		1.0
Phenylalanine	165		1.0
Tryptophan	204		1.0
Arginine	174		1.0
Histidine	155		1.0

a) PEO: Poly(ethylene oxide), PEG: Polyethylene glycol, DEG: Diethylene glycol, EG: Ethylene glycol.

5) B. W. Howk, R. A. Jacobson, U. S. P., 2,436,144(1948).

6) T. C. Laurent, J. Killander, *J. Chromatogr.*, 14, 317 (1964).

7) 江口 保, 松本昌一, 高分子化学, 15, 83(1958).

8) 本里義明, 平山忠一, 松本和秋, 工化, 74, 1904(1971).

Table 2 Properties of PVA gel beads

Gel No.	Excluded critical molecular weight	Degree of swelling (wet·gel-bed·ml/dry·gel-g)	Water regain (H ₂ O-g/dry·gel-g)	Content of acid groups (μeq/g)
A-gel	1300	3.0	1.4	46
B-gel	3800	3.8	2.0	41
C-gel	6300	6.0	2.7	below 18
D-gel	3000	4.0	2.1	43
E-gel	60000	25.0	10.0	below 18

Table 3 Partition coefficient^{a)} of amino acids using distilled water as an eluent

Solute	Gel No.				
	A-gel	B-gel	C-gel	D-gel	E-gel
Glutamic acid	0.30	0.24	0.55	0.27	0.90
Aspartic acid	0.30	0.25	0.54	0.35	0.92
Glycine	0.60	0.69	0.71	0.69	0.92
Alanine	0.60	0.64	0.73	0.67	0.89
Phenylalanine	1.00	0.93	0.86	0.80	0.92
Tryptophan	1.90	1.68	1.30	1.45	0.99
Arginine	Adsorption	Adsorption	Adsorption	Adsorption	0.99
Histidine	Adsorption	Adsorption	Adsorption	Adsorption	0.93
Diethylene glycol	0.65	0.69	0.77	0.73	0.86

a) K_{av} : Calculated from elution diagrams according to the equation (1).

Table 4 Partition coefficient^{a)} of amino acids using 0.9wt% sodium chloride aqueous solution as an eluent

Solute	Gel No.				
	A-gel	B-gel	C-gel	D-gel	E-gel
Glutamic acid	0.45	0.56	0.63	0.47	0.86
Aspartic acid	0.45	0.53	0.62	0.45	0.91
Glycine	0.72	0.60	0.71	0.57	0.88
Alanine	0.72	0.87	0.90	0.79	0.88
Phenylalanine	0.95	0.63	0.71	0.58	0.88
Tryptophan	1.85	1.56	1.36	1.32	1.00
Arginine	0.80	0.80	0.84	0.79	0.90
Histidine	0.75	0.69	0.69	0.69	0.83
Diethylene glycol	0.75	0.69	0.76	0.66	0.86

a) K_{av} : Calculated from elution diagrams according to the equation (1).

成することが桜田らによって報告されている⁹⁾。

一方, PVAc および PVTA から得られた PVA をそれぞれ ECH で橋かけした C, E ゲルでは酸性基は 18(μeq/g) 以下であった。なおこれ以下の値は技術上難しかった。これらのことから橋かけ剤の種類, 橋かけ方法によって酸性基量が異なり, 橋かけ剤がジイソシアナートの場合と γ 線照射による橋かけの場合は酸性基が多く, ECH の場合は酸性基が少ないことがわかった。

3.2 ゲルマトリックス中の酸性基含量とアミノ酸の溶出特性

5 種の PVA ゲルについて, イオン交換水を溶出溶媒に用いたときの各種アミノ酸とそれに同程度の分子サイズのジエチレングリコールの K_{av} 値を表 3 に示した。3.1 で述べたように 5 種のゲルの排除限界分子量が異なるので溶出位置の比較は K_{av} 値で判断し, アミノ酸類と近似の分子サイズのジエチレングリコールの K_{av} 値と比較して考察する。酸性アミノ酸の K_{av} 値は A, B, D ゲルのいずれにおいてもジエチレングリコールの K_{av} 値と比

較して非常に小さく, E ゲルではジエチレングリコールの K_{av} 値とほとんど同じ値を, C ゲルではその中間の値を示している。また中性アミノ酸の K_{av} 値はいずれのゲルにおいてもジエチレングリコールの K_{av} 値とほとんど同じ値を示す。

一方, 塩基性アミノ酸は A, B, C, D ゲルではいずれも吸着されたが E ゲルでは正常に溶出した。この結果は酸性基量が A, B, D ゲルで多く, C, E ゲルで少ない事実と対応するが, C ゲルと E ゲルでは E ゲルの方が酸性アミノ酸の排斥と塩基性アミノ酸の吸着がほとんど見られないことから, E ゲルの酸性基は C ゲルのそれより少ないと推察される。

フェニルアラニン A, B ゲルでわずかに遅れて溶出し, C, D, E ゲルではほぼ正常に溶出した。また分子内に複素環を有するトリプトファンは A, B ゲルでジエチレングリコールに比較してかなり遅れる。これは A, B ゲルでは橋かけに用いられたジイソシアナート中のアルキル鎖やフェニル基がゲルマトリックス中に導入され, これと溶質の疎水性相互作用による溶出の遅れと考えられる。

9) 桜田一郎, 松沢秀二, 高分子化学, 17, 268(1960)。

Table 5 Factors of interaction between gel matrix and solute

Gel No.	$(V_{\text{BuOH}} - V_0)/(V_{\text{MeOH}} - V_0)$	$(V_{\text{HexOH}} - V_0)/(V_{\text{MeOH}} - V_0)$	$(V_{\text{HexOH}} - V_0)/(V_{\text{CyclohexOH}} - V_0)$
A-gel	1.38	2.71	1.58
C-gel	1.14	1.50	1.07
D-gel	1.18	1.50	1.04

Fig. 1 Relationship between intrinsic viscosity and conversion

- : Poly(vinyl trifluoroacetate) from bulk polymerization
 ●: Poly(vinyl acetate) from suspension polymerization

溶出溶媒として 0.9wt% 塩化ナトリウム水溶液を用いて同じ実験を行なった結果を表 4 に示した。酸性アミノ酸、塩基性アミノ酸がジエチレングリコールとほぼ同位置で溶出することから、溶出溶媒としてイオン交換水を用いたときの A, B, C, D ゲルに見られた酸性アミノ酸の排斥現象と塩基性アミノ酸の吸着現象はゲルマトリックスの酸性基 $\ominus$ 荷電と溶質の荷電による相互作用が原因であることがわかる。以上の結果, PVA の橋かけは ECH を橋かけ剤として使用することによってゲル中の酸性基を少なくできることが判明した。

3.3 PVTA からの PVA ゲル

PVA を ECH で橋かけした C, E ゲルにおいて, 上述のようにアミノ酸の排斥, 吸着現象の相違から E ゲルの方が C ゲルよりも酸性基が少ないことが推察できるが, この原因は原料の PVAc, PVTA にあると考えられる。酢酸ビニルのラジカル重合では, 生成 PVAc のアセチル基からの二次的ラジカル重合によって, 重合率の増加とともに重合体の重合度または極限粘度 $[\eta]$ が急激に上昇し, そのケン化生成物の PVA 鎖末端にカルボキシル基が生成する¹⁰⁾ことが知られている。図 1 に著者らが行った酢酸ビニルおよびトリフルオロ酢酸ビニルの 60°C におけるラジカル重合の重合率と生成重合体の $[\eta]$ 関係を図示した。

酢酸ビニルの懸濁重合では重合率の増加とともに $[\eta]$ が増加するが, トリフルオロ酢酸ビニル塊状重合では重合率の増加によっても $[\eta]$ はほぼ一定値をとった。このことはトリフルオロ酢

酸ビニルのラジカル重合では側鎖エステルからの二次的ラジカル重合はおきにくいことを示し, PVTA は枝わかれが少なく, ケン化生成物の PVA はカルボキシル基が少ないことが示唆される。また PVTA から得られた PVA は水に難溶性で 100~110°C で溶解すること, 916 と 849 cm^{-1} の吸光度比¹¹⁾ D_{916}/D_{849} が 0.51 を示すことからシンジオタクトに富み, PVAc からの PVA は 70°C 前後の水に溶解し D_{916}/D_{849} は 0.26 前後であることからアタクチックと考えられる。これらのことから PVTA から得られた PVA は PVAc から得られた PVA よりも立体規則性が高くカルボキシル基が少ないと考えられる。したがって C ゲルと E ゲルにおける酸性アミノ酸の排斥, 塩基性アミノ酸吸着現象の相違はゲル素材の PVA 中に含まれるカルボキシル基量の違いによると思われる。

3.4 ゲルマトリックスと溶質の疎水性相互作用

表 5 に橋かけ剤の異なる PVA ゲルにおけるゲルマトリックスとアルコールの疎水性相互作用の因子を示した。アルキル鎖長の異なるメタノール, 1-ブタノール, 1-ヘキサノールを溶出した結果, $(V_{\text{BuOH}} - V_0)/(V_{\text{MeOH}} - V_0)$, $(V_{\text{HexOH}} - V_0)/(V_{\text{MeOH}} - V_0)$ は γ 線照射による橋かけゲル (D ゲル) と ECH による橋かけゲル (C ゲル) で小さく, HDI による橋かけゲル (A ゲル) で大きい。分子サイズによる分離では上記因子は 1 以下でなければならないが, いずれも 1 以上の値であることから, アルコールのアルキル鎖部分とゲルマトリックス中の疎水部の相互作用が示唆される。HDI を使用した場合には PVA 鎖間には $-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-$ 鎖によって橋かけされ, それと溶質のアルキル鎖との疎水性相互作用によって溶出に大きな遅れが生じると考えられる。

一方, 橋かけ剤が ECH では PVA 鎖間には $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-$ によって橋かけされ, γ 線照射では生成したラジカル同士の再結合によって橋かけされるため, いずれの橋かけ方法でも疎水性の増加は少ないと考えられる。C, D ゲルの $(V_{\text{BuOH}} - V_0)/(V_{\text{MeOH}} - V_0)$ が 1.14~1.18 の値は, 既報の 2-ヒドロキシエチル=アクリレートゲル¹²⁾の 1.2~1.5, 2-ヒドロキシエチル=メタクリレートゲル¹²⁾の 1.5~2.0, ポリエチレングリコール=メタクリレートゲル¹³⁾の 1.3~1.7 と比較して非常に小さい。

$(V_{\text{HexOH}} - V_0)/(V_{\text{CyclohexOH}} - V_0)$ は A, C, D ゲルいずれにおいても 1 より大きいことから 1-ヘキサノールの方がシクロヘキサノールよりゲルマトリックスとの疎水性相互作用が大きく, とくに A ゲルとの間では大きい。

以上の結果, PVA の橋かけ剤が HDI の場合はゲルマトリックスと溶質の疎水的相互作用が大きく, 橋かけ剤が ECH の場合と γ 線照射による橋かけの場合は上記疎水性相互作用が小さいことがわかった。

11) 村橋俊介, 野桜俊一, 高分子化学, 23, 550(1969).

12) 松本和秋, 平山忠一, 本里義明, 日化, 1983, 1040.

13) 平山忠一, 松本和秋, 本里義明, 日化, 1983, 1143.

10) 井上良三, 桜田一郎, 高分子化学, 7, 211(1950).

4 結 論

各種調製法で得た PVA ゲルにアミノ酸、アルコールを溶出してゲルクロマトグラフィーにおける副次効果を調べた結果つぎのことが結論される。

1) 橋かけ剤の種類と橋かけ方法によって PVA ゲル中に含有される酸性基量は異なり、その量は γ 線照射による橋かけゲルとジイソシアナートによる橋かけゲルで 41~46($\mu\text{eq/g}$)、エピクロロヒドリンによる橋かけゲルで 18($\mu\text{eq/g}$) 以下であった。この酸性基による $\ominus$ 荷電のために塩基性アミノ酸が吸着され、酸性

アミノ酸は中性アミノ酸より早く溶出する。

2) ポリ(トリフルオロ酢酸ビニル) から得られた PVA, ポリ(酢酸ビニル) から得られた PVA をそれぞれエピクロロヒドリンで橋かけしたゲルでは、前者の方が後者より酸性基が少ないことが、(a) アミノ酸の溶出結果、(b) トリフルオロ酢酸ビニルと酢酸ビニルの重合率極限粘度の関係とから示唆される。

3) PVA ゲルマトリックスと溶質の疎水性相互作用は、エピクロロヒドリンまたは γ 線照射で橋かけされたゲルでは非常に小さい。

Adsorption and Exclusion of Amino Acids and Alcohols on Poly(vinyl alcohol) Gel Beads

Chuichi HIRAYAMA*, Yasutaka HIRONO, Kazuaki MATSUMOTO**
and Yoshiaki MOTOZATO

*Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Kumamoto
University; Kurokami, Kumamoto-shi 860 Japan*

*** Department of Industrial Chemistry, Ariake Technical College;
Higashihagio, Omuta-shi 836 Japan*

Several kinds of poly(vinyl alcohol) (PVA) gel beads were prepared from PVA beads by saponification of poly(vinyl acetate) beads, followed by crosslinking with hexamethylene diisocyanate, tolylene diisocyanate, epichlorohydrin (ECH) and by γ -ray irradiation, or from aqueous solution of PVA by saponification of poly(vinyl trifluoroacetate), followed by crosslinking with ECH. Adsorption and exclusion of amino acids on PVA gels were examined and the degrees of hydrophobic interactions between gel matrix and sample were measured by eluting alcohols. Adsorption and exclusion of amino acids were hardly observed on PVA gels derived from poly(vinyl trifluoroacetate), but clearly observed on the other PVA gels. The values of partition coefficient of amino acids and the relationship between conversion and intrinsic viscosity suggest that PVA gels derived from poly(vinyl trifluoroacetate) do not contain acid group. Hydrophobic interactions between gel matrix and alcohol on PVA gels crosslinked with epichlorohydrin or γ -ray irradiation were less than that of other gels.