

## 論文

ポリビニルピロリドン + 水, + アルカノール ( $n = 1 \sim 4$ ),  
+ 1-メチル-2-ピロリドン溶液の熱力学的性質

杉浦拓也, 木村二三夫, 小川英生

(受取日: 2009年3月16日, 受理日: 2009年4月6日)

**Thermodynamic Study on the Polyvinylpyrrolidone + Water,  
+ Alkanol ( $n = 1 \sim 4$ ), + 1-Methyl-2-Pyrrolidone at 298.15 K**

Takuya Sugiura, Fumio Kimura, and Hideo Ogawa

(Received March 16, 2009; Accepted April 6, 2009)

Enthalpies of solution of polyvinylpyrrolidone (PVP, molecular weight average,  $\overline{M_w} = 1 \times 10^4$ ) in water, alkanol ( $n = 1 \sim 4$ ) and 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP) were measured at 298.15 K using newly constructed calorimeter to investigate the solvation behavior of PVP in those solvents. Enthalpy of solution of PVP in water is exothermic. Enthalpies of solution of PVP in other solvents are smaller than uncertainty of calorimeter. Densities and sound velocities were also measured in same series of solution to calculate partial specific volumes at infinite dilution,  $V_{w,2}^\infty$ , partial specific isentropic compressions at infinite dilution,  $K_{s,w,2}^\infty$ , of PVP of different molecular weight. And viscosity was also measured to evaluate specific viscosity,  $\eta_{SP}$ , of these solutions.  $V_{w,2}^\infty$  of PVPs in water is larger than  $V_{w,2}^\infty$  of PVPs in alkanols, and  $K_{s,w,2}^\infty$  of PVPs in water is zero. For the alkanol solutions,  $V_{w,2}^\infty$ ,  $K_{s,w,2}^\infty$  and  $\eta_{SP}$  of PVPs increase with increasing number of carbon atoms in the alkanol molecules.  $V_{w,2}^\infty$  in NMP shows the largest value among all systems investigated. Positive values of  $K_{s,w,2}^\infty$  mean that solvent molecule surrounding PVP are easily compressible, for NMP system.

Keywords: polyvinylpyrrolidone; enthalpy of solution; partial specific volume; partial specific isentropic compression; specific viscosity

## 1. はじめに

ポリビニルピロリドン (PVP) は高い吸湿性, 成膜性, 接着性, 分散性などの特徴を活かし, 増粘剤や接着剤などの工業用途, ヘアケア製品などの化粧品用途の他, 食品・医療用途などの原料として広範な産業分野で利用されている。PVPは側鎖に存在するピロリドン環のN-C=O原子団

のため高極性であり, 水に良く溶解し, アルキル基の短いアルカノールに対しても溶解性が良好である。小川らは, PVPの水およびアルカノール溶液のフロー型熱量計による希釈熱測定を行い, 測定した希釈熱から熱的相互作用パラメーター  $\kappa_1$ ,  $\kappa_2$  を報告している。<sup>1)</sup> 無限希釈における熱的相互作用パラメーター  $\kappa_1$  はアルキル基の長いアルカノールほど大きな負となっており, 実際のPVPの水, アルカノール

**Table 1** Densities and sound velocities of used solvent in this study at 298.15 K.

Solvent	$d$	$u$	Literature value of $d^{1)}$
	$\text{g cm}^{-3}$	$\text{m s}^{-1}$	
NMP	1.02799	1545.17	1.0259
Methanol	0.78651	1103.08	0.78637
Ethanol	0.78512	1143.59	0.78493
1-Propanol	0.79968	1206.34	0.79960
1-Butanol	0.80577	1240.24	0.80575

1) Ref.2

ルへの溶解性とは一致しないように見受けられる。また、溶液中、特に水溶液中の高分子の溶存状態に関する熱力学的知見は、生体内におけるタンパク質などの高分子の溶存状態やその機能のメカニズムを明らかにしていくために有用な情報になりえる。そこでPVPの溶媒中での溶存状態を明らかにするために、本研究ではバッチ式双子伝導型熱量計を製作し、PVPの1-メチル-2-ピロリドン (NMP)、水および直鎖アルコール (アルコールの炭素数  $n = 1 \sim 4$ ) への溶解熱測定を行った。また、これらの溶媒中でのPVPの溶媒和状態を溶液の体積的、動的な測定により検討した。

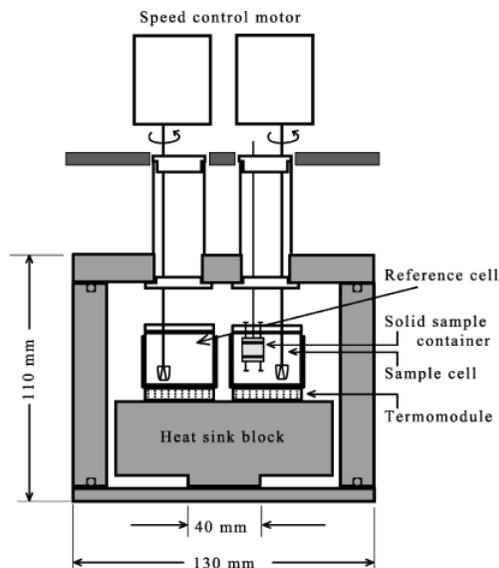
## 2. 実験

### 2.1 試料

溶質のポリビニルピロリドンは平均分子量  $\overline{M}_w = 1 \times 10^4$ ,  $4 \times 10^4$  (共に東京化成), および  $\overline{M}_w = 3.6 \times 10^5$  (和光純薬) を用いた。溶媒の水は脱イオン蒸留水, NMPは和光純薬一級試薬, メタノール, エタノール, 1-プロパノール, 1-ブタノールは和光純薬特級試薬を用いた。1-プロパノールはモレキュラーシープス4Aを用いて脱水し, それ以外はそのまま使用した。ガスクロマトグラフィー (GC-8A, 島津製作所) 分析では, すべて溶媒は99.9%以上の純度であった。用いた溶媒の密度, 音速, 比較のために密度の文献値<sup>2)</sup>をTable 1に示した。

### 2.2 バッチ式双子伝導型熱量計

天谷, 萩原らの熱量計<sup>3)</sup>を参考に, バッチ式双子伝導型熱量計を作製した。その組立図をFig.1に示した。熱量計本体の大きな部品の加工・組立は株式会社東京理工に依頼した。この熱量計は高分子の微小な溶解熱の測定を可能にするためにヒートシンクと熱量計本体との接地面を少なくした。これによって, 恒温槽の温度揺らぎによるベースラインの不安定化の軽減が期待される。熱伝導性の良さや加工性の良さを考慮し, 熱量計はアルミニウム製とした。新たに作成した熱量計の感度は0.13 V/Wで, ベースラインの長



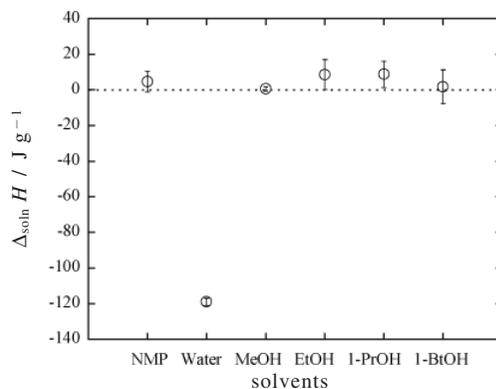
**Fig.1** Schematic diagram of the constructed calorimetric unit of the twin conduction type calorimeter for enthalpy of solution of polymer.

時間安定性は1.2  $\mu\text{V}/\text{hour}$  (8.8  $\mu\text{W}/\text{hour}$ )であった。また, ベースラインのノイズはピーク値間で6.0  $\mu\text{V}_{\text{P-P}}$  (4.5  $\mu\text{W}_{\text{P-P}}$ )であった。混合セルは, ステンレス製とした。混合セルは, 約19  $\text{cm}^3$ の容積であり, その内側に固体溶質容器をセットする構造とした。固体溶質容器は, 上下の蓋と筒体が離れる3つ割の構造<sup>4,5)</sup>としてフロンおよびアルミニウムを用いて製作した。小川らがフロー式伝導型熱量計に対して行った方法<sup>6,7)</sup>によって熱量計のセルの温度差の緩和曲線から熱伝導の時定数を求め, 発生した熱の99.98%が観測されるまでの時間を算出したところ66分であった。熱量計の性能評価としてKClの水への溶解エンタルピーの測定を行った。塩化カリウムに対する500 mol倍量の水への溶解熱測定を5回行った。その結果,  $18.0 \pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ で, IUPACの推奨値は塩化カリウムに対する200 mol倍量の水への溶解熱 $17.55 \pm 0.04 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>8)</sup>であり, Kildayらは塩化カリウムに対する500 mol倍量の水への溶解熱 $17.584 \pm 0.017 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>9)</sup>を報告しており, それぞれ2.6%, 2.4%以内で一致した。製作したバッチ式双子伝導型熱量計では高分子試料の混合によって, 混合前後のベースラインに変動が見られた。これは, 試料セルに蒸気の出入りがわずかにあること, 混合によって溶液の蒸気圧変化や粘性変化などによってもたらされたものと考えられる。この変位に対し, 一般に混合前後のベースライン間に引いた直線が熱が発生している間のベースラインと近似することが多く行われるが, 観測熱が変位に対して小さい時, ベース

**Table 2** Enthalpies of solution of polyvinylpyrrolidone ( $\overline{M}_w = 1 \times 10^4$ ) in NMP, water and alkanols ( $n = 1 \sim 4$ ) at 298.15 K.

Mass fraction	Volume fraction	$\Delta_{\text{soln}}H$
mass-%	vol-%	$\text{J g}^{-1}$
<b>NMP</b>		
0.733	0.609	-5.8
0.687	0.571	7.4
0.695	0.577	-14.4
0.717	0.596	19.1
0.726	0.603	17.4
	average	4.7
	error	5.8
<b>Water</b>		
0.717	0.571	-116.4
0.761	0.606	-122.9
0.727	0.580	-117.2
	average	-119.0
	error	2.0
<b>Methanol</b>		
0.991	0.545	1.7
0.803	0.480	1.9
0.870	0.521	-1.9
	average	0.6
	error	1.2
<b>Ethanol</b>		
1.062	0.647	3.3
0.968	0.589	25.0
0.962	0.586	-2.8
	average	8.5
	error	8.4
<b>1-Propanol</b>		
0.998	0.628	18.1
0.952	0.599	-5.8
0.997	0.615	13.9
	average	8.7
	error	7.4
<b>1-Butanol</b>		
0.862	0.551	-16.9
0.879	0.562	8.7
0.895	0.572	13.5
	average	1.8
	error	9.5

ラインがサーモグラムを跨ぐことがあり、そのことによって熱量を過小評価することがある。そこで我々は熱が観測



**Fig.2** Enthalpies of solution,  $\Delta_{\text{soln}}H$ , for polyvinylpyrrolidone ( $\overline{M}_w = 1 \times 10^4$ ) in water, alkanols ( $n = 1 \sim 4$ ) and 1-methyl-2-pyrrolidone at 298.15 K.

される間のベースラインは混合後の定常状態へ自然緩和するとして補正を行った。

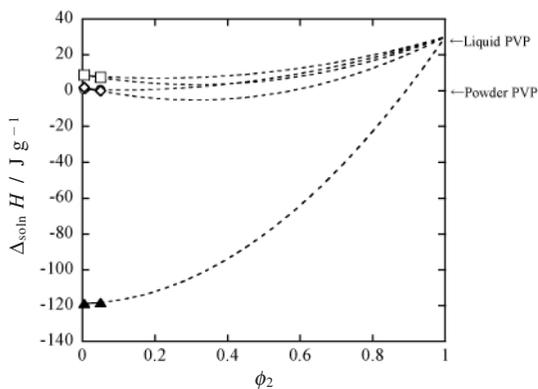
### 2.3 実験手順

PVP ( $\overline{M}_w = 1 \times 10^4$ ) の熱量測定には298.15 Kにおいて前述のバッチ式双子伝導型熱量計を用いた。熱量計の温度制御には自作の恒温槽を用い、その温度安定性は0.001 Kであった。測定は高分子濃度1 mass-%以下で、3回測定した。

密度測定は振動型密度計 (DMA-602M, Anton Paar) を用いた。密度測定の標準液体は測定試料と密度に近い有機溶媒をピクノメーターで校正したものを用いた。音速測定は5.000 cmの音響セルを持つシングア라운드式音速測定装置 (UVM-2, Cho-onpa kogyo Co. Ltd) を用いた。音速測定の標準試料には水で校正した各溶媒を用いた。密度計と音速測定装置の反復可能性はそれぞれ、 $8.4 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$  と  $8.0 \times 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$  であった。密度と音速の測定は、5 mass-%以下の濃度の異なる5つの溶液を精密電子天秤 (AEL-200, Shimadzu Co. Ltd) を用いて調製したものをを用いた。粘度測定には、コーンプレート型回転式粘度計 (TV-22, Toki sangyo Co. Ltd) を用いた。密度測定、音速測定、粘度測定は、298.15 Kで行った。温度制御には自作の恒温槽を用い、その温度安定性は0.001 Kであった。

### 3. 結果および考察

PVP ( $\overline{M}_w = 1 \times 10^4$ ) 1 g当たりのNMP、水および直鎖アルカノール ( $n = 1 \sim 4$ ) への溶解エンタルピー  $\Delta_{\text{soln}}H$  を **Table 2** および **Fig.2** に示した。PVPの水への  $\Delta_{\text{soln}}H$  は、他の系に比べ大きな発熱 ( $-0.119 \text{ kJ g}^{-1}$ ) を示し、溶解に



**Fig.3** Conceptual diagram of concentration dependency of enthalpy of solution,  $\Delta_{\text{soln}}H$ , for polyvinylpyrrolidone ( $\overline{M}_w = 1 \times 10^4$ ) in water and alkanols ( $n = 1 \sim 4$ ) at 298.15 K. Hypothetical enthalpy level of liquid pure polyvinylpyrrolidone was assumed arbitrarily. ▲: aqueous solutions, ○: methanol solutions, △: ethanol solutions, □: 1-propanol solutions, ◇: 1-butanol solutions.

よって熱的に安定化することが示唆された。GoldfarbらもPVP ( $\overline{M}_w = 3.2 \times 10^4$ )の水への $\Delta_{\text{soln}}H$ について同様に大きな発熱の結果 ( $-0.149 \text{ kJ g}^{-1}$ )を報告している。<sup>10)</sup>  $0.03 \text{ kJ g}^{-1}$ の熱量の差異は、観測される熱量が非常に小さいために測定が行いづらいこと、また、分子量によっても溶解熱が大きく変化するので、文献と異なった分子量のPVP試料のためと考えられる。PVPの直鎖アルカノール ( $n = 1 \sim 4$ )への $\Delta_{\text{soln}}H$ は水と比べて非常に小さな熱量であった。それらはわずかな吸熱と考えられるが、その溶媒の違いに対する熱量の差はそれぞれの測定のばらつきと同程度であり測定精度から、その有意性は充分ではない。PVP-水、PVP-アルカノールは共に極性分子間相互作用や水素結合を形成すると考えられる。しかし、PVPの水への大きな発熱は溶解に伴い、純粋状態での水-水間、PVP-PVP間の相互作用の一部を切り、新たにPVP-水間に相互作用を形成したためによるものであるが、アルカノールへの $\Delta_{\text{soln}}H$ の結果から、水-水間、アルカノール-アルカノール間と同程度の強さの水素結合だけによるものとは考えにくい。従って水-水間よりもPVP-水間に強い水素結合を形成した可能性が示唆される。また、PVPは水に溶解するものの主鎖は疎水的であり、疎水的な部分も合わせて溶解される。疎水的な部分の溶解によって水-水間の相互作用を強めたことも考えられる。小川らによって得られた熱的相互作用パラメーター $\kappa_1$ 、 $\kappa_2$ を用いてPVP 1 gを含む水およびアルカノール溶液をPVPの体積分率 $\phi_2 = 0.05$ から $\phi_2 = 0.005$ まで希釈した時の希釈熱 $\Delta_{\text{dil}}H$ を算出した。小

**Table 3** Densities and sound velocities of polyvinylpyrrolidone - NMP solutions at 298.15 K.

Concentration	$d$	$u$
mass-%	$\text{g cm}^{-3}$	$\text{m s}^{-1}$
$\overline{M}_w = 1 \times 10^4$		
1.0033	1.02969	1546.72
2.0251	1.03148	1548.39
2.9843	1.03316	1549.92
4.0073	1.03496	1551.73
5.0018	1.03673	1553.25
8.1599	1.04236	
12.1931	1.05004	
16.6062	1.05770	
20.9993	1.06589	
$\overline{M}_w = 4 \times 10^4$		
0.9897	1.02971	1546.78
2.0255	1.03153	1548.42
3.0224	1.03330	1550.32
3.9914	1.03505	1551.50
5.0629	1.03692	1553.17
7.3926	1.04109	
9.7858	1.04532	
12.2788	1.04995	
$\overline{M}_w = 3.6 \times 10^5$		
0.9833	1.02840	1546.93
2.0410	1.03200	1548.45
3.0120	1.03378	1550.04
4.1174	1.03580	1551.46
4.9668	1.03737	1553.31

川らによる希釈熱測定は3%程度の再現性である。 $\Delta_{\text{dil}}H$ は水中では $-0.57 \text{ J g}^{-1}$ の発熱を示し、アルカノール ( $n = 1 \sim 4$ )中ではそれぞれ0.22, 0.61, 1.46,  $1.90 \text{ J g}^{-1}$ の吸熱を示した。水中では希釈によって安定化し、アルカノール中では長鎖のアルカノール中ほど希釈による不安定化効果が大きい。次に、算出された $\Delta_{\text{dil}}H$ を用いて $\Delta_{\text{soln}}H$ の濃度依存性を表すとFig.3のようになる。 $\phi_2 = 1$ の状態は、濃度変化を連続的に考えると溶液から溶媒を完全に取り除いた液体状態、即ち、仮想的な液体状態のPVPとしなければならない。また、仮想的な液体状態のPVPのエントルピーレベルは粉体状態のPVPよりも融解エンタルピー分だけ高いはずである。先にも述べたがPVPの水への $\Delta_{\text{soln}}H$ は、大きな発熱であり、また、希薄濃度での $\Delta_{\text{dil}}H$ は $\Delta_{\text{soln}}H$ の値に比べあまり大きくない発熱であったから、PVPの低濃度領域での希釈による熱的な安定化効果は大きくない。従って、PVPの高濃度領域で非常に大きな発熱を示し、急激に熱的

**Table 4** Densities and sound velocities of polyvinylpyrrolidone - aqueous solutions at 298.15 K.

Concentration	$d$	$u$
mass-%	$\text{g cm}^{-3}$	$\text{m s}^{-1}$
$\overline{M_w} = 1 \times 10^4$		
0.9844	0.99904	1500.82
2.0019	1.00114	1505.03
2.9976	1.00319	1509.22
4.0443	1.00535	1513.74
5.0761	1.00742	
8.0205	1.01365	
12.1474	1.02246	
16.6325	1.03228	
21.1169	1.04235	
$\overline{M_w} = 4 \times 10^4$		
1.0060	0.99914	1500.94
2.0064	1.00122	1505.09
3.0007	1.00330	1509.10
4.0390	1.00547	1513.70
5.0016	1.00749	1517.89
7.4149	1.01262	
9.6804	1.01747	
12.2076	1.02297	
$\overline{M_w} = 3.6 \times 10^5$		
1.0113	0.99922	1501.17
1.9880	1.00133	1505.38
3.0392	1.00363	1509.33
4.0485	1.00590	1514.42
4.9872	1.00799	1518.52

**Table 5** Densities and sound velocities of polyvinylpyrrolidone - methanol solutions at 298.15 K.

Concentration	$d$	$u$
mass-%	$\text{g cm}^{-3}$	$\text{m s}^{-1}$
$\overline{M_w} = 1 \times 10^4$		
1.2242	0.79047	1106.02
2.4933	0.79455	1109.27
3.7157	0.79853	1112.77
5.0156	0.80280	1116.41
6.1899	0.80669	1119.89
10.0093	0.81960	
14.9067	0.83667	
19.8824	0.85465	
24.9527	0.87361	
$\overline{M_w} = 4 \times 10^4$		
1.2606	0.79063	1106.62
2.4854	0.79453	1109.66
3.6952	0.79845	1112.70
4.9951	0.80272	1116.37
6.1969	0.80669	1119.82
9.0512	0.81625	
12.0554	0.82661	
14.8675	0.83646	
$\overline{M_w} = 3.6 \times 10^5$		
1.2461	0.79053	1106.11
2.5277	0.79471	1109.37
3.7027	0.79855	1112.12
4.9606	0.80275	1115.27
6.1971	0.80692	1118.58

安定化すると予想される。PVPのアルコールへの $\Delta_{\text{soln}}H$ 、希薄濃度での $\Delta_{\text{dil}}H$ は共に吸熱であった。このことから、Fig.3に示したようにアルコール中では、ある濃度に極小を持つ $\Delta_{\text{soln}}H$ が得られると予想され、その濃度よりも希釈するとPVP-PVP間または同分子中のピロリドン環-ピロリドン環相互作用を引き離し、溶媒和が起こるために $\Delta_{\text{dil}}H$ は吸熱となったと考えられる。しかし、希釈によってそのエンタルピー的不安定化よりも大きいエントロピー効果が得られるために結果として系のギブス自由エネルギーは負となり安定化すると考えられる。PVPのNMPへの $\Delta_{\text{soln}}H$ はほぼ無熱であった。PVP-NMPはポリスチレン-トルエンと同様に理想的な混合であると考えられる。パッチ式伝導型熱量計の採用によって、時間がかかる高分子の溶解熱の検出が可能になった。更に詳細な議論を行うためには熱量計の改良をしてベースラインの安定性を向上

させ、溶解前後のベースラインの変動を小さくし、より高精度のデータを得る必要がある。

各溶液の密度と音速の測定結果をTable 3~8に示した。PVPの無限希釈における溶質1g当たりの部分比体積 $V_{w,2}^\infty$ および無限希釈における溶質1g当たりの部分断熱比圧縮 $K_{s,w,2}^\infty$ は異なった溶液濃度の密度と音速から次のように算出した。これらの量は高分子試料に分子量分布があるため、部分モル量ではなく1g当たりの部分量として評価した。また、高分子溶液では慣例に従って高分子は成分2として扱った。

無限希釈における溶質1g当たりの部分比体積 $V_{w,2}^\infty$ は、次のように定義される。ここで、 $V$ は溶媒 $W_1$ kgを含む溶液の体積、 $W_1$ は溶質または溶媒の質量、 $c$ は溶質濃度である。

ポリビニルピロリドン+水, +アルコール ( $n=1\sim 4$ ),  
+1-メチル-2-ピロリドン溶液の熱力学的性質

**Table 6** Densities and sound velocities of polyvinylpyrrolidone - ethanol solutions at 298.15 K.

Concentration	$d$	$u$
mass-%	$\text{g cm}^{-3}$	$\text{m s}^{-1}$
$\overline{M}_w = 1 \times 10^4$		
1.2345	0.78903	1146.86
2.4669	0.79289	1149.77
3.6969	0.79678	1152.96
4.9896	0.80092	1156.49
6.1663	0.80472	1159.66
10.0048	0.81735	
14.8911	0.83404	
19.9386	0.85170	
24.9967	0.87017	
$\overline{M}_w = 4 \times 10^4$		
1.2362	0.78908	1147.45
2.4992	0.79303	1150.35
3.7307	0.79696	1153.37
5.0574	0.80121	1156.82
6.1845	0.80483	1159.67
8.8864	0.81374	
11.9925	0.82421	
14.8685	0.83400	
$\overline{M}_w = 3.6 \times 10^5$		
1.2373	0.78907	1146.54
2.4715	0.79297	1149.24
3.7101	0.79698	1152.26
5.0191	0.80122	1155.66
6.1801	0.80508	1158.53

**Table 7** Densities and sound velocities of polyvinylpyrrolidone - 1-propanol solutions at 298.15 K.

Concentration	$d$	$u$
mass-%	$\text{g cm}^{-3}$	$\text{m s}^{-1}$
$\overline{M}_w = 1 \times 10^4$		
1.2304	0.80329	1209.16
2.4797	0.80710	1212.03
3.7499	0.81101	1215.11
4.9981	0.81488	1218.38
6.1775	0.81849	1221.24
10.0184	0.83066	
14.8896	0.84658	
19.7761	0.86308	
24.9108	0.88104	
$\overline{M}_w = 4 \times 10^4$		
1.2163	0.80335	1209.36
2.5085	0.80727	1212.15
3.7039	0.81093	1214.94
4.9883	0.81490	1218.14
6.1707	0.81860	1221.09
9.1405	0.82807	
12.0688	0.83751	
14.8762	0.84678	
$\overline{M}_w = 3.6 \times 10^5$		
1.2583	0.80351	1209.19
2.4947	0.80733	1211.77
3.6953	0.81109	1214.45
4.9854	0.81518	1217.44
6.2235	0.81919	1220.48

$$V_{\text{SP},2}^{\infty} = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\partial V}{\partial W_2} \right)_{\partial, P, W_1} \quad (1)$$

分子, 分母をそれぞれ  $W_1$  で割っても得られる値は変化しない。溶媒 1 kg あたりの体積  $V/W_1$  に対する溶質と溶媒の質量比  $W_2/W_1$  のプロットは, 希薄濃度において直線的な変化(増加または減少)をする。 $V_{w,2}^{\infty}$  はそのプロットにおける近似直線の傾きとして最小二乗法によって得られる。

$$\begin{aligned} V_{w,2}^{\infty} &= \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\partial V/W_1}{\partial W_2/W_1} \right)_{\partial, P, W_1} \\ &\cong \frac{\Delta(V/W_1)}{\Delta(W_2/W_1)} \quad (2) \end{aligned}$$

溶液の断熱圧縮率  $\kappa_s$  は Laplace の式から密度  $d$  と音速  $u$  から

求められる。

$$\kappa_s = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_s = \frac{1}{du^2} \quad (3)$$

また, 断熱比圧縮  $K_{s,w}$  は次式で定義した。

$$K_{s,w} = - \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_s = V \kappa_s \quad (4)$$

無限希釈における溶質 1 g 当たりの部分断熱比圧縮  $K_{s,w,2}^{\infty}$  は次のように定義される。

$$K_{s,w,2}^{\infty} = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\partial K_{s,w}}{\partial W_2} \right)_{T, P, W_1} \quad (5)$$

部分比体積  $V_{w,2}^{\infty}$  と同様に,  $K_{s,w,2}^{\infty}$  は希薄濃度において溶媒 1 kg 当たりの圧縮  $K_{s,w}/W_1$  に対する溶質と溶媒の質量比

**Table 8** Densities and sound velocities of polyvinylpyrrolidone - 1-butanol solutions at 298.15 K.

Concentration	$d$	$u$
mass-%	$\text{g cm}^{-3}$	$\text{m s}^{-1}$
$\overline{Mw} = 1 \times 10^4$		
1.2123	0.80940	1243.06
2.4084	0.81294	1245.54
3.7085	0.81682	1248.42
4.9998	0.82072	1251.33
6.1539	0.82422	1253.70
10.0463	0.83630	
14.9364	0.85192	
19.8844	0.86821	
24.8444	0.88521	
$\overline{Mw} = 4 \times 10^4$		
1.2305	0.80944	1243.04
2.4909	0.81318	1245.82
3.7029	0.81681	1248.47
4.9829	0.82073	1251.16
6.1844	0.82436	1253.72
9.0489	0.83328	
12.0624	0.84282	
14.8743	0.85193	
$\overline{Mw} = 3.6 \times 10^5$		
1.2947	0.80976	1243.23
2.4821	0.81334	1245.27
3.7021	0.81712	1247.89
4.9721	0.82113	1250.58
6.1585	0.82491	1253.26

$W_2/W_1$ のプロットにおける近似直線の傾きとして最小二乗法によって得られる。

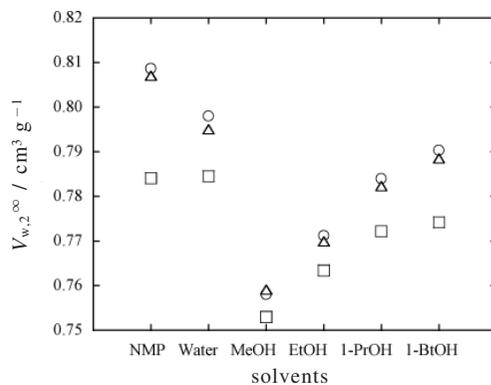
$$K_{s,w,2}^\infty = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\partial K_{s,w}/W_1}{\partial W_2/W_1} \right)_{T,P,W_1}$$

$$\cong \frac{\Delta(K_{s,w}/W_1)}{\Delta(W_2/W_1)} \quad (6)$$

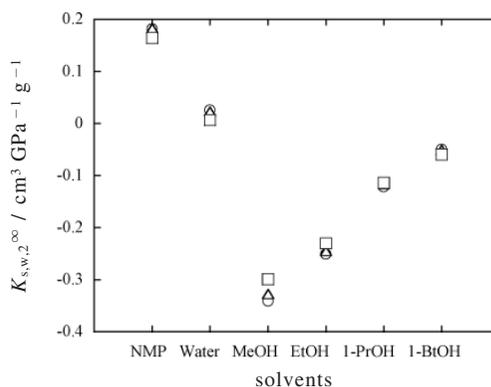
また、 $K_{s,w,2}^\infty$ は(4)式により次の関係が得られるので、 $V_{w,2}^\infty$ の圧力依存性と考えることができる。

$$K_{s,w,2}^\infty = \lim_{m_2 \rightarrow 0} \left( - \frac{\partial V_{w,2}}{\partial P} \right)_s = - \left( \frac{\partial V_{w,2}}{\partial P} \right)_s \quad (7)$$

算出された $V_{w,2}^\infty$ と $K_{s,w,2}^\infty$ はそれぞれFig.4, Fig.5に示し、数値はTable 9にまとめた。



**Fig.4** Partial specific volumes at infinite dilution,  $V_{w,2}^\infty$ , for polyvinylpyrrolidone in water, alkanols ( $n = 1 \sim 4$ ) and 1-methyl-2-pyrrolidone at 298.15 K.  $\circ$ :  $\overline{Mw} = 1 \times 10^4$ ,  $\triangle$ :  $\overline{Mw} = 4 \times 10^4$ ,  $\square$ :  $\overline{Mw} = 3.6 \times 10^5$ .



**Fig.5** Partial specific compressions at infinite dilution,  $K_{s,w,2}^\infty$ , for polyvinylpyrrolidone in water, alkanols ( $n = 1 \sim 4$ ) and 1-methyl-2-pyrrolidone at 298.15 K.  $\circ$ :  $\overline{Mw} = 1 \times 10^4$ ,  $\triangle$ :  $\overline{Mw} = 4 \times 10^4$ ,  $\square$ :  $\overline{Mw} = 3.6 \times 10^5$ .

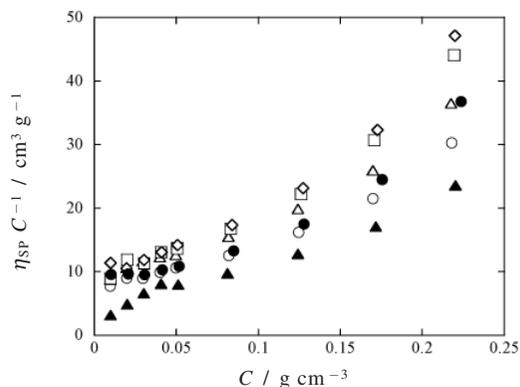
$V_{w,2}^\infty$ を溶質分子の体積と溶質分子-溶媒分子の隙間を加えた量と考え、 $K_{s,w,2}^\infty$ は溶質分子-溶媒分子の隙間部分の圧縮性と考えられる。正の $K_{s,w,2}^\infty$ は溶解した溶質近傍の構造が純溶媒より圧縮しやすいことを示しており、負の値は圧縮しにくいことを、0では圧縮性に溶媒との差がないことを示している。

アルコール中のPVPの $V_{w,2}^\infty$ 、 $K_{s,w,2}^\infty$ は、次のようであった。 $V_{w,2}^\infty$ は溶媒のアルキル基が長くなるにつれ増加した。 $K_{s,w,2}^\infty$ はすべて負の値であり、PVPの溶解によって純溶媒よりも圧縮しにくくなっている。また、溶媒のアルキ

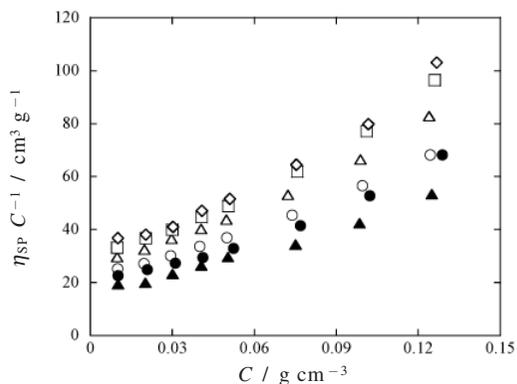
**Table 9** Partial specific volumes at infinite dilution and partial specific compressions at infinite dilution of polyvinylpyrrolidone in the several solvent at 298.15 K.

Solvents	$V_{w,2}^{\infty}$ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$K_{s,w,2}^{\infty}$ $\text{cm}^3 \text{GPa}^{-1} \text{g}^{-1}$
$\overline{M}_w = 1 \times 10^4$		
NMP	0.8086	0.1816
Water	0.7980	0.0252
Methanol	0.7580	-0.3416
Ethanol	0.7712	-0.2513
1-Propanol	0.7840	-0.1220
1-Butanol	0.7903	-0.0498
$\overline{M}_w = 4 \times 10^4$		
NMP	0.8070	0.1824
Water	0.7950	0.0229
Methanol	0.7591	-0.3272
Ethanol	0.7699	-0.2451
1-Propanol	0.7823	-0.1169
1-Butanol	0.7885	-0.0508
$\overline{M}_w = 3.6 \times 10^5$		
NMP	0.7841	0.1640
Water	0.7845	0.0065
Methanol	0.7530	-0.2990
Ethanol	0.7634	-0.2302
1-Propanol	0.7722	-0.1140
1-Butanol	0.7742	-0.0596

ル基が長くなると、ゼロに近づいていることから圧縮しにくさが減少したと考えられる。溶液中でPVPの糸まりが完全にはほどけないとすれば、小さいアルカノール分子は糸まりの外部だけではなく、糸まりの内部や大きいアルカノール分子が入り込めないようなピロリドン環の間にも入り込み溶媒和していると考えられる。よって、アルカノール中においては、極性分子間相互作用や水素結合によって強く溶媒和しているものの、大きいアルカノール中では $V_{w,2}^{\infty}$ は大きくなり、そのため溶質分子-溶媒分子の隙間が大きくなるために圧縮しにくさが減少すると考えられる。水中のPVPの $V_{w,2}^{\infty}$ 、 $K_{s,w,2}^{\infty}$ は、次のようであった。全ての分子量のPVPにおいて水中の $V_{w,2}^{\infty}$ は全てのアルカノール中の値に比べ、大きかった。 $K_{s,w,2}^{\infty}$ は、いずれの分子量においてもほとんどゼロであった。水中の $V_{w,2}^{\infty}$ および $K_{s,w,2}^{\infty}$ については、Sadeghiらもほとんど同じ値を得ている。<sup>11,12</sup>このことは水はPVP周囲にアルカノールよりも大きな隙間を作り溶媒和しているが、PVPと水の間に強い水素結合を

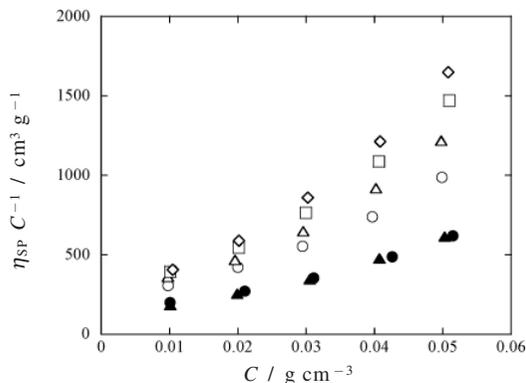


**Fig.6** Solution viscosity,  $\eta_{sp}/C$ , against concentration of polyvinylpyrrolidone ( $\overline{M}_w = 1 \times 10^4$ ) at 298.15 K. ●: 1-methyl-2-pyrrolidone solutions, ▲: aqueous solutions, ○: methanol solutions, △: ethanol solutions, □: 1-propanol solutions, ◇: 1-butanol solutions.



**Fig.7** Solution viscosity,  $\eta_{sp}/C$ , against concentration of polyvinylpyrrolidone ( $\overline{M}_w = 4 \times 10^4$ ) at 298.15 K. ●: 1-methyl-2-pyrrolidone solutions, ▲: aqueous solutions, ○: methanol solutions, △: ethanol solutions, □: 1-propanol solutions, ◇: 1-butanol solutions.

生じさせ水分子間と同程度の圧縮性を得られたために、溶質を溶解させたことによる圧縮性の変化がほとんどないことを示唆している。このことは水中へのPVPの大きな発熱の結果から示唆されたことと一致する。NMP中のPVPの $V_{w,2}^{\infty}$ 、 $K_{s,w,2}^{\infty}$ は、次のようであった。NMP中においてはPVPの $V_{w,2}^{\infty}$ は今回測定した溶媒中で最も大きかった。NMP中における $K_{s,w,2}^{\infty}$ は、正の値であった。PVP、NMP分子が持つピロリドン環は強い極性を持つが分子構造的に



**Fig.8** Solution viscosity,  $\eta_{sp}/C$ , against concentration of polyvinylpyrrolidone ( $M_w = 3.6 \times 10^5$ ) at 298.15 K. ●: 1-methyl-2-pyrrolidone solutions, ▲: aqueous solutions, ○: methanol solutions, △: ethanol solutions, □: 1-propanol solutions, ◇: 1-butanol solutions.

かさ高い。また、今回用いた他の溶媒はPVPとの間に水素結合を形成するがPVPとNMPは水素結合をしない。これらのことによってPVPとNMPは大きな隙間を持ち溶解すると考えられる。また、NMP分子とPVP分子との隙間が大きく、構造的な溶媒和でないことを正の $K_{s,w,2}^{\infty}$ は示唆している。

**Fig.6～Fig.8**に示すようにPVPのすべての分子量において溶液粘度 $\eta_{sp}/C$ は高分子濃度と共に増加した。その傾向はアルカノール溶液ではアルキル基が長いほど顕著だった。Moattarらもアルカノール溶液のアルキル基の長さや溶液粘度について同様の傾向を得ている。<sup>13)</sup> PVP-NMP系の粘度はPVPの分子量が大きくなると粘度上昇が他の溶媒に比べて小さくなる結果が得られた。粘度はずり動かそうとしたときに必要な力であり、1つのPVP分子を動かそうとしたときには、周囲の溶媒和している溶媒も合わせてずり動かすことになる。しかし、PVP-NMPは水素結合を形成しないために、この溶液をずり動かそうとしたときに必要な力がいささか小さいと考えられる。このようにPVPの体積挙動、動的性質は溶解エンタルピーと合わせて考察することで説明づけられる。

#### 4. 結論

PVPと水は熱的な安定化効果が特徴的であり、また体積および圧縮性から、溶質-溶媒間の間隔は広いものの圧縮しづらいことが明らかとなった。これらのことから、水素結合や極性分子間相互作用が強く形成されているものと考えられる。PVPとアルカノールは、溶解に伴う熱的な安定

化効果はないが、体積および圧縮性の測定から小さいアルカノールほどPVPの糸まりに入り込み溶媒和していると考えられ、溶質-溶媒間の間隔は狭く、そのため圧縮しづらい。PVPのNMPへの溶解は、熱的な安定化効果はない。また、ピロリドン環は強い極性を持っているが、極性分子間作用よりも、分子構造がかさ高いために溶質-溶媒間の間隔は広く、そして圧縮しやすいと考えられる。本研究に用いた溶媒とPVPとの溶媒和の強さの寄与は、水素結合 > 溶媒分子の構造および大きさ > 溶媒の極性の強さの順であると考えられる。

#### 謝 辞

本研究に当たり、大阪市立大学名誉教授 村上幸夫博士に有益なご助言を頂いたことに謝意を表す。熱量計製作に当たり、株式会社東京理工 萩原清市博士にご協力を頂いたことに御礼を申し上げる。本研究は、東京電機大学フロンティア共同研究センターの研究プロジェクト(18-材-2)として行った。

#### 文 献

- 1) H. Ogawa, Y. Baba, and A. Kagemoto, *Makromol. Chem.* **182**, 2495 (1981).
- 2) J. A. Riddick, W. B. Bunger, and T. K. Sakano, *Organic Solvents Physical Properties and Methods of Purification Fourth Edition*, Wiley-Interscience (1986).
- 3) 第5版実験化学講座6 温度・熱, 圧力, 丸善, 160 (2005).
- 4) H. Ogawa, S. Murakami, T. Takigawa, and M. Ohba, *Fluid Phase Equilib.* **136**, 279 (1997).
- 5) 第5版実験化学講座6 温度・熱, 圧力, 丸善, 226 (2005).
- 6) H. Ogawa and M. Kojima, *J. Thermal Analysis* **38**, 1873 (1992).
- 7) 足立吟也, 石井康敬, 吉田郷弘編, 物理化学実験のてびき, 化学同人, 48 (1993).
- 8) E. F. G. Herington, *Pure Appl. Chem.* **40**, 432(1974).
- 9) M. V. Kilday, *J. Research of the National Bureau of Standards* **85**, 467 (1980).
- 10) J. Goldfarb and S. Rodriguez, *Die Makromolekulare Chemie* **116**, 96 (1968).
- 11) R. Sadeghi and F. Ziamajidi, *J. Chem. Thermodyn.* **39**, 1118 (2007).
- 12) R. Sadeghi and M. T. Zafarani-Moattar, *J. Chem. Thermodyn.* **36**, 665 (2004).
- 13) M. T. Zafarani-Moattar and Zh. Khoshshima, *J. Chem. Thermodyn.* **40**, 1569 (2008).

## 要 旨

298.15 Kにおける1-メチル-2-ピロリドン (NMP), 水, 直鎖アルカノールへのポリビニルピロリドン (PVP) 平均分子量  $\overline{M_w} = 1 \times 10^4$  の溶解エンタルピー  $\Delta_{\text{soln}}H$  を測定した。水への  $\Delta_{\text{soln}}H$  は  $-0.119 \text{ kJ g}^{-1}$  の発熱を示した。その他の溶媒への  $\Delta_{\text{soln}}H$  はわずかな吸熱と考えられるが非常に小さな熱量であり溶媒の違いに対する熱量の差は測定精度から有意性は充分ではない。3種類の分子量のPVP + NMP, +水, +アルカノールの各溶液の密度, 音速からPVPの無限希釈における溶質1 g当たりの部分比体積  $V_{w,2}^\infty$  およびPVPの無限希釈における溶質1 g当たりの部分断熱比圧縮  $K_{s,w,2}^\infty$  を得た。アルカノール中の  $V_{w,2}^\infty$  は溶媒のアルキル基が長くなるにつれ増加した。アルカノール中のPVPの  $K_{s,w,2}^\infty$  は溶媒のアルキル基が長くなるにつれ圧縮しにくさが減少した。水中の  $V_{w,2}^\infty$  は全てのアルカノール中の値に比べ, 大きく,  $K_{s,w,2}^\infty$  は, いずれの分子量においてもほとんどゼロであった。PVPと水の間に水素結合を生じさせたために, 溶質を溶解させたことによる圧縮性的変化がほとんどないと考えられる。PVPとNMPは水素結合をしない, そしてPVP, NMP分子が持つピロリドン環は分子構造的にかさ高いために  $V_{w,2}^\infty$  は今回測定した溶媒中で最も大きく,  $K_{s,w,2}^\infty$  は, 正の値であり, 圧縮しやすくなったと考えられる。



杉浦拓也 Takuya Sugiura  
東京電機大学大学院先端科学技術研究科, Graduate School of Advanced Science and Technology, Tokyo Denki Univ., TEL. 049-296-5424, FAX. 049-296-2960, e-mail: 09hz007@ms.dendai.ac.jp  
研究テーマ: 物理化学 (溶液)  
趣味: 映画鑑賞, モータースポーツ



木村二三夫 Fumio Kimura  
東京電機大学理工学部理学系, Div. of Science, School of Science and Engineering, Tokyo Denki Univ., TEL. 049-296-6062, FAX. 049-296-2960, e-mail: f.kimura@i.dendai.ac.jp  
研究テーマ: 物性化学, 材料化学  
趣味: 運動



小川英生 Hideo Ogawa  
東京電機大学理工学部理学系, Div. of Science, School of Science and Engineering, Tokyo Denki Univ., TEL. 049-296-5079, FAX. 049-296-2960, e-mail: hogawa@mail.dendai.ac.jp  
研究テーマ: 溶液化学, 装置開発  
趣味: 読書, 散歩