る。しかし、部分ケン化 PVA は残存酢酸基量とケン化条件を選び、残存酢酸基の分子内分布を不均一にすることで期待することも可能である。

文 献

- 1) 野間央之, 西浦 脩: 高化, 7, 269(1950); 8, 44 (1951)
- 2) 小西 尧, 石束哲男: 高化, 17, 125, 249(1960)
- 3) 山下雄也, 津田鉄雄, 市川竜夫: 工化, 62, 1274 (1958)
- 4) 和田信明, 井波 章: 油化学, 3, 74(1960)
- 5) G. F. Biehn, M. L. Erusberger: *Ind. Eng. Chem.*, 40, 1449(1948)
- 6) F. H. Winslow, W. Matregek: *Ind. Eng. Chem.*, 43, 1108(1951); 滝川 敏: 工化, 56, 356(1953); S. G. Bankoff, R. N. Shreve: *Ind. Eng. Chem.*, 45, 270(1953); S. G. Bankoff, E. J. Emver: *Ind. Eng. Chem.*, 46, 673(1958)
- 7) 岡村誠三: 「乳濁液の合成とその応用」, 101(1949)
- (高分子化学協会); 岡村 誠三, 本山 卓彦, 山下隆男: 高化, 15, 170(1958)
- 8) J. T. O'Donnell, R. B. Mesrobian: *J. Polymer Sci.*, 28, 171(1958)
- 9) 藤井悦男, 杉浦正昭: 工化, 65, 1609(1962)
- 10) 杉浦正昭, 藤井悦男: 工化, 66, 1228(1963)
- 11) H. L. Frisch, Suham Al-Madfai: *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 3561(1958)
- 12) 府川幸資, 朝倉忠義, 大門 宏: 高化, 18, 596 (1961)
- 13) 松田英臣, 石黒三郎, 檜岡清威, 小寺 明: 高化, 12, 10(1955)
- 14) 林 貞男, 中野千世子, 本山卓彦: 高化, 20, 303 (1963)
- 15) 畔柳浩二, 桜田一郎: 高化, 6, 419 (1949)
- 16) JIS, K-3362, (1955) (日本規格協会)
- 17) 日本化学会編: 「化学便覧」, 497(1958) (丸善)
- 18) A. M. Schwartz, J. W. Perry, J. Berch: "Surface Active Agents and Detergents", 2, 153(1957) Interscience Pub.

The Protective Colloid Properties of Partially Saponified Polyvinyl Acetate

I. The Surface Tensions of Aqueous Solution of Polyvinyl Alcohol

By Sadao Hayashi*, Chiyoko Nakano* and Takuhiko Motoyama*

The changes of the surface tensions to concentration of aqueous solution of polyvinyl alcohol (PVA) were measured by the drop method. The falls of the surface tensions with perfectly saponified polyvinyl acetate (PVAc) were negligible, and with partially acetylated PVA small. With partially saponified PVAc, the falls of the surface tensions became larger as increasing the residual acetyl contents and with the polymer having maldistributed residual acetyl groups the falls of the surface tensions were great. It is concluded that partially saponified PVAc having hydrophobic ester groups and hydrophilic hydroxyl groups maldistributed in a chain indicates the properties of polymer surface active agents.

第2報 イエロー OB の可溶化と金コロイドの保護作用

(1963年11月29日受理)

林 貞 男**・中野千世子**・本山 卓彦**

要 旨 さきに分子内に連続したエステル基の疎水部分と水酸基の親水部分をもった部分ケン化のポリビニルアルコール (PVA) は高分子界面活性剤の性質を保有することを結論した。本報ではこの性質を油性色素イエロー OB の可溶化能と金コロイドについて Zigmondy の金数から保護コロイド作用を評価した。完全ケン化 PVA と均一再酢化 PVA はともにイエロー OB の可溶化能は低く、部分ケン化 PVA は残存酢酸基量の多いものほど、また残存酢酸基が PVA 分子内に連続して存在するものほど大きい可溶化能を示した。

* Research Laboratory, High Polymer Chemical Industries Ltd. (Niwaji, Neyagawa, Osaka)

** 高分子化学工業株式会社研究所(大阪府寝屋川市仁和寺 434)

金数については完全ケン化 PVA は大きく、重合度の高いもののほど小さい値を示した。均一再酢化 PVA は完全ケン化 PVA とほとんど同じであった。部分ケン化 PVA は他の PVA に比べて金数が小さく保護コロイド作用が良好で、残存酢酸基量が多いもののほど、残存酢酸基が PVA 分子内に連続したものほど保護コロイド作用の大きい結果が得られた。

1. 緒 言

高分子界面活性剤の性能の判定法の一つとして油性色素の可溶性の測定法が広く利用されている。丸田¹⁾は完全ケン化のポリビニルアルコール (PVA) のイエロー OB の可溶性はほとんどないことを認めている。しかし部分ケン化 PVA についてはなされていない。伊藤²⁾は部分ケン化 PVA とドデシル硫酸ナトリウム間の吸着コンプレックスについて、オレンジ OT の可溶性を調べ、顕著な作用を示さないことを報告しているが、部分ケン化 PVA 自体についての実験はなされていない。また残存酢酸基量とかその分布などについての考察は見うけられない。

保護コロイドの作用を比較するのに古くから Zigmond³⁾の金数が採用されている。PVA の金数については奥⁴⁾、小栗⁴⁾によって予備的に測定されてきた。最近、藤井⁵⁾は金コロイド液の塩化ナトリウムによる変色域の判定に分光光度計を利用して一定波長の透過率から金数を測定する方法を提案し、完全ケン化 PVA と部分ケン化 PVA について詳細に研究を行なった。この報告によると部分ケン化 PVA は疎水基の $-O\cdot CO\cdot CH_3$ なる極性基を多く保有するため金コロイド粒子への凝着はこの双極子-イオン間の結合によって安定化されるため完全ケン化 PVA に比べて保護コロイド作用が大きいと説明されている。しかし PVA の分子鎖中に存在する残存酢酸基の分布についてはなんら考察はなされていない。そこでわれわれは、部分ケン化 PVA がイエロー OB の可溶性を示すかどうかを残存酢酸基とその分子内分布について実験し、PVA の金数に及ぼす重合度、ケン化度および残存酢酸基の分子内分布の影響について検討した。

2. 実 験

2.1 PVA

2.1.1 完全ケン化 PVA

イエロー OB の可溶性には前報⁶⁾の試料を使用した。重合度は約 500 である。

金コロイドの保護作用にはメタノール系溶液重合より得た重合度の異なるポリ酢酸ビニル (PVAc) をメタノール系でアルカリケン化した。重合度のとくに高い PVA ($\bar{P}=3710, 5340$) は塊状重合より得た PVAc をメタノール系でアルカリケン化した。

2.1.2 均一再酢化 PVA

前報⁶⁾の試料のうち酢酸基含量 14.87 モル % のもの

を使用した。

2.1.3 部分ケン化 PVA

前報⁶⁾と同様の試料に必要な試料を追加した。Table 1 にそれらの試料の作製条件と残存酢酸基量およびヨードとの呈色度 D/C (0.5% PVA 水溶液量に対する吸光度⁶⁾) を示す。金コロイドの保護作用の実験には前報⁶⁾の試料 (含水量 3.2%) の他に含水量の多い系 (11.3%) で PVAc をケン化し作製した PVA (E-1) を使用した。ケン化度と金数の関係は重合度約 1000 の部分ケン化 PVA を使用した。

2.2 イエロー OB の可溶性測定

PVA 水溶液 20 g を 100 ml のビーカーにとり、これにイエロー OB 0.05 g を入れてマグネチックスターラーで 2 時間十分にかきまぜ、これを試験管に移し 1 週間 20°C の恒温室中に放置する。これを約 3000 rpm の遠心分離器に 2 時間かけて不溶色素を分離し、450 m μ の波長での吸光度を測定、相対的な可溶性量の目安とした。装置は日立 EPU-2 A 型、セル幅 10 mm。

2.3 金コロイドの作製⁷⁾

塩化金 ($AuCl_3\cdot H_2O$) の結晶 1 g を蒸留水 150 ml に溶かし、炭酸カリウム 12 g を蒸留水 100 ml に溶かす。金溶液 25 ml、炭酸カリウム溶液 3.5 ml、蒸留水 120 ml をとり、これにバーナーの炎をあてて深赤色の金コロイドを得た。

2.4 金数の測定

金コロイド 10 ml を数本の試験管にとり、これに PVA 水溶液をピペットで順次添加し (その添加量を 0.1~1.0 ml の範囲) 全量を 11 ml になるように蒸留水を添加する。次に 10% 塩化ナトリウム水溶液 1 ml を加え、変色しない PVA の最低添加量を求め、この mg 数を金数とし金数の逆数をもって保護度として表示した。

3. 実験結果および考察

3.1 イエロー OB の可溶性

イエロー OB を 1:3 の水-メタノール混合溶液に溶解して、吸光度を測定すると Fig. 1 のように 440 m μ に極大吸収がある。部分ケン化 PVA にイエロー OB を可溶性化し、この吸収波長を求めると極大吸収は 450 m μ にある。これを水-メタノールの比が 1:3 になるように希釈するとイエロー OB の水-メタノール溶液と同じ 440 m μ に極大吸収が移行する。Saito⁸⁾はポリビニルピロリドン、メチルセルロースなどのポリマーについてドデシル硫酸ソーダ共存系でのイエロー OB の可溶性を測定し、極大吸収波長の長波長側への移行は分子内に強

Table 1. Saponified conditions of PVAc and the properties of PVA.

Sample	Conditions of saponification				Properties		
	PVAc contents (%)	Methanol (%)	Benzene (%)	Water (%)	Residual acetyl contents (%)	D/C*	tan θ **
A-4	16.1	80.7	0	3.2	7.78	0.01	0.2
A-7	"	"	"	"	12.80	0.11	0.7
A-8	"	"	"	"	16.50	0.22	1.6
A-9	"	"	"	"	24.35	0.59	6.3
B-1	16.1	64.6	16.1	3.2	6.80	0.02	0.4
B-2	"	"	"	"	9.33	0.07	0.4
B-4	"	"	"	"	14.62	0.22	1.5
B-5	"	"	"	"	16.52	0.30	2.9
C-1	16.1	48.5	32.2	3.2	5.58	0.04	0.4
C-2	"	"	"	"	8.63	0.12	0.9
C-4	"	"	"	"	11.75	0.26	2.1
C-5	"	"	"	"	16.35	0.48	4.6
D-2	16.1	32.4	48.3	3.2	5.56	0.15	2.3
D-3	"	"	"	"	8.10	0.41	3.8
D-5	"	"	"	"	13.62	0.57	9.0
D-6	"	"	"	"	16.58	0.85	15.6
Perfectly saponified PVAc	16.1	80.7	0	3.2	0.42	—	0.2
Partially acetylated PVA	—	—	—	—	14.87	—	0.4

* D/C=Adsorbance/0.5% PVA aq. soln. cc, ** tan θ =Adsorbance/PVA g

い極性基をもつものほど大きいことを明らかにした。このことからメタノールに溶解したイエロー OB の吸収よりも部分ケン化 PVA に可溶化したものの吸収が上述したように、長波長側に移行した原因は PVA 中の残存酢酸基の極性基によるものと思われる。可溶化された色素の吸光度は経時変化を伴うともいわれ、可溶化状態での吸光度から可溶化量を求めることは厳密には正しくはない。そのために一般には可溶化された色素をメタノールに溶解して測定されている。しかし、本実験では普通の PVA のイエロー OB の可溶化能が小さいためにメタノールで希釈するとますます測定が困難になること、完全ケン化 PVA あるいは残存酢酸基量の少ない部分ケン化 PVA はメタノールで凝析するので、可溶化した後メタノールで希釈せずにそのまま 450 m μ の波長で吸光度を測定し、その吸光度をもって相対的な可溶化能の目安として評価した。なお、本実験結果はイエロー OB の水への溶解量は少ないために補正はされていない。

完全ケン化、均一再酢化および部分ケン化 PVA につ

①: Yellow OB-partially saponified PVAc, ②: Yellow OB-methanol, ③: Yellow OB-partially saponified PVAc-methanol

Fig. 1. Adsorption of Yellow OB solubilized by PVA.

いてのイエロー OB の可溶化能を示すと Fig. 2 のごとくである。完全ケン化, 均一再酢化 PVA はともにほとんど可溶化能を示さないが, 部分ケン化 PVA には顕著

Fig. 2. The solubilizations of Yellow OB by PVA.

Fig. 3. The solubilizations of Yellow OB by PVAc saponified partially in methanol solvent.

な可溶化現象が見られた。部分ケン化 PVA が著しい可溶化能を有する原因が残存酢酸基量によると考えるならば, 均一再酢化 PVA も部分ケン化 PVA と同様可溶化の現象を示してもよいはずである。ところが Fig. 2 のように均一再酢化 PVA は完全ケン化 PVA とほとんど同じく可溶化能は乏しい。これはやはり PVA 分子内の残存酢酸基の分布が大きく影響していると考えられる。

次に 残存酢酸基量の異なる PVA について実験した。A-系試料の結果を Fig. 3 に示す。A-系試料はメタノール系でアルカリ量を変えて PVAc をケン化した普通の PVA である。残存酢酸基量が多くなるにつれてイエロー OB の可溶化量も増大する。試料 A-9 は残存酢酸基量が 24 モル % で冷水には可溶, 温水には不溶であった。PVAc のケン化時に多量のベンゼンを添加してつくった D-系試料について同じくイエロー OB の可溶化量を測定した結果を Fig. 4 に示す。A-系試料と同じように 残存酢酸基量とともにイエロー OB の可溶化量は増加し, 残存酢酸基量の多い試料はその可溶化量が著しく増加する。また A-系試料に比べて顕著な可溶化能を有する。さらに PVAc のケン化時の添加ベンゼン量を

Fig. 4. The solubilizations of Yellow OB by PVAc saponified partially in methanol-benzene solvent.

Fig. 5. The relation between $\tan \theta$ and residual acetyl contents.

変えた B, C-系試料についてのイエロー OB の可溶化能の結果を Table 1 と Fig. 5 に A, D-系試料とともにまとめた。Fig. 5 は PVA 濃度に対する可溶化能(吸光度/PVA (g) = $\tan \theta$) と残存酢酸基量との関係である。この関係曲線は A, B, C, D-系試料の順に上部に移動している。すなわち PVAc のケン化時のベンゼン含有量の多い PVA ほどイエロー OB の可溶化量が大きい。また残存酢酸基量が増すと $\tan \theta$ の値、すなわちイエロー OB の可溶化量が急激に増加する。この傾向は PVAc のケン化時のベンゼン含有量の多い系の PVA ほど大きい。

丸田⁹⁾ はポリオキシエチレンドデシルエーテルのイエロー OB の可溶化量を調べ、イエロー OB のような油性色素は界面活性剤のミセル内部に可溶化されるもので、可溶化に対してはアルキル基が必要であって親水性部分の大小には無関係で、大体モルあたり一定であることを見出した。また斎藤¹⁰⁾ はスチレン-マレイン酸の共重合体を母体とするエステル化物の高分子界面活性剤について研究し、このポリマー水溶液のイエロー OB の可溶化能はエステル基、エステル化度および母体のポリマーの重合度が影響するが、とくにアルキル鎖長は可溶化に大きく影響を及ぼすことを明らかにした。

これらの考察に基づいて部分ケン化 PVA の挙動を考察すると部分ケン化 PVA がイエロー OB を可溶化する現象は、分子内に疎水部分を所有するためと推察される。PVAc のメタノール系でのケン化機構は原理的に残存酢酸基が分子鎖に沿って連続して存在する傾向にあるので、この連続した残存酢酸基が疎水部分として作用するためにこれによってイエロー OB の可溶化が起こると考えられる。ヨード法¹¹⁾ によって PVA 分子内の残存酢酸基の分布を調べると残存酢酸基が分子内に連続しているものほどヨード呈色度が大きく、残存酢酸基が分子内に均一に分布した均一再酢化 PVA は呈色しない。残存酢酸基が少ない PVA はヨード呈色は小さく残存酢酸基を増すと増加する。これは分子内の残存酢酸基分布の不均一度が残存酢酸基量の増加につれて急激に増加する傾向にあるためである。PVAc をケン化するときベンゼンを添加すると、ケン化反応がよりマクロ的に起こるために残存酢酸基は分子内に連続して存在するような傾向になり、Table 1 に示したように PVA のヨード呈色度 D/C は $A < B < C < D$ -系試料の順に大きく、この順序に分子内の残存酢酸基が不均一に分布している。そこでこのヨード呈色度とこれらの試料のイエロー OB の可溶化能の結果を Table 1 あるいは Fig. 5 から比較するとヨード呈色度の高い PVA はイエロー OB の可溶化能も高い値を示している。したがって PVA 分子内に連なって存在する残存酢酸基の疎水部分がイエロー OB の可溶化に寄与したと考えられる。Donnell ら¹²⁾ は光散乱から PVA の分子間ミセルを否定している。これからすれば PVA の溶存状態では分子間の酢酸基の集合は起こらないために、低分子表面活性剤のような分子間ミセル内へのイエロー OB の可溶化はない。したがって部分ケン化 PVA に可溶化したイエロー OB の極大吸収波長が、メタノールに溶解したそのものよりも長波長側に移行したことから部分ケン化 PVA のイエロー OB の可溶化は色素がポリマー分子内の極性基である酢酸基に吸着され、しかも極性基がポリマー分子内に連続しているものほど色素の吸着量を増大するものと考えられる。

3.2 金コロイドの保護作用

完全ケン化 PVA の金コロイドの保護度は一般に悪い。重合度と金数、保護度の関係を Table 2 に示す。重合度が大きくなると金数が小さくなり、保護度は増大する。

残存酢酸基量については重合度約 1000 の試料を使って測定した結果を Table 3 に示す。残存酢酸基量が増すほど金数は小さくなって保護度は増大する。この関係は Fig. 6 のごとくである。

PVA 分子内の残存酢酸基分布の影響について重合度約 500 の完全ケン化、均一再酢化と部分ケン化 PVA の

Table 2. Relation between degree of polymerization of PVA and gold number.

Sample	Degree of polymerization of PVA	Gold number	Degree of protection (the reciprocal of gold number)
Solution polymerization	85	110	0.0091
	110	71	0.014
	195	46	0.022
	230	30	0.033
	460	17	0.059
	570	13	0.077
	970	5.0	0.20
	1460	3.0	0.33
Bulk polymerization	2100	2.1	0.48
	3710	1.2	0.83
	5340	0.9	1.1

Table 3. Relation between degree of saponification of PVAc (PVA $P \approx 1000$) and gold number.

Degree of saponification	Gold number	Degree of protection (the reciprocal of gold number)
100	5.0	0.20
97.9	3.1	0.32
94.0	1.8	0.56
91.9	0.20	5.0
88.2	0.18	5.6

結果を Table 4 に示す。均一再酢化 PVA は完全ケン化 PVA とほとんど同じ金数を示したが、部分ケン化 PVA の場合は PVAc のケン化時のベンゼン含有量が

Fig. 6. The relation between gold number and degree of saponification of PVAc.

多い試料ほど金数は小さく、含水量の多い系で PVAc をケン化してつくった PVA (E-1) は大きい金数を示した。

一般にポリマーの吸着量は重合度が高くなるにつれて多くなる傾向にあるといわれている。Heller ら¹⁸⁾ はポリエチレンオキシドによる金コロイドの保護作用を詳細に研究し、重合度が低い範囲ではその作用は低く、重合度が高くなると急激に上昇することを明らかにした。この理由としてポリマーの吸着は分子の1点かあるいは2点で起こると考えて、吸着されたポリマーの粒子表面に存在する層の厚さが、重合度の高いポリマーほど厚く形成されるためであると述べている。PVA においても Heller らの考察をもってすれば重合度の高い PVA は金コロイドの保護作用が大きく現われた結果を理解することができる。

Table 2 の重合度と金数の関係を対数でプロットすると Fig. 7 のごとくほぼ直線関係が得られ、次式が近似的に成立する。

Table 4. Relation between partially saponified PVAc, partially acetylated PVA, (respectively $P \approx 500$) and gold number.

Sample	Residual acetyl contents (mol%)	D/C*	Gold number	Degree of protective (the reciprocal of gold number)
E-1	10.48	0.05	0.9	1.1
A-6	10.28	0.05	0.7	1.4
B-3	10.15	0.10	0.4	2.5
C-3	9.23	0.15	0.3	3.3
D-4	10.45	0.41	0.3	3.3
Partially acetylated PVA	14.87	—	28	0.036
Perfectly saponified PVAc	0.42	—	24	0.042

* D/C=Adsorbance/0.5% PVA aq. soln. cc

Fig. 7. The relation between gold number and degree of polymerization of PVA.

$$\log N = 4.2 - 1.2 \log P$$

ただし N : 金数

P : 完全ケン化 PVA の重合度

ケン化度の影響については藤井ら⁵⁾が認めているように残存酢酸基が存在すると金数が小さくなり、保護コロイドの作用は大きくなる。この理由について藤井らは PVA は炭素原子 1 個おきに $-\text{OH}$ 基を有し、水分子との結合力が疎水コロイド面との結合より強く水和層を形成し、水分子を介在しての定着と考えられ、それゆえ部分ケン化 PVA においては親水基 OH の代わりに疎水性の $-\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ なる極性基をかなり多く保有するために、界面への凝着はこの双極子-イオン間の結合によってかえって安定なものとなるためであると考察している。

この考察に基づいて部分ケン化 PVA が金コロイドを安定化するとすれば、残存酢酸基量が増加するほど、保護コロイドの作用効果は顕著に現われるはずである。Fig. 6 に見られるように残存酢酸基量の増加とともに金数は低下し、この考察がよく説明されているように思われる。しかし、部分ケン化 PVA と称されるものも分子内の残存酢酸基の分布は種々異なった状態にある。われわれはさきに残存酢酸基分布の度合を相対的に考察できるヨード法¹¹⁾を提出した。それに基づいて残存酢酸基量がほぼ同じで残基酢酸基の分子内分布の異なる PVA をつくり、

残存酢酸基の分子内分布の度合と金コロイドの保護作用の関係を調べてみた。

その結果が Table 4 である。Table 4 のヨード呈色度 D/C の関係から PVAc のケン化時のベンゼン含有量の多い系でつくった PVA ほど、残存酢酸基は分子鎖に沿って連続しており、含水量の多い系でつくった PVA (E-1) は比較的に均一である。したがって部分ケン化 PVA 試料は $E < A < B < C < D$ の順に残存酢酸基が分子鎖に沿って連続し、金コロイドの保護作用もこの順序に良好な数値を示している。また均一再酢化 PVA は完全ケン化 PVA とほとんど同じ程度の保護コロイド作用しか示さない。もし藤井らの考察のように部分ケン化 PVA 中の $-\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ の極性基が双極子-イオン間の結合で金コロイドの保護作用を示すものであれば、均一再酢化 PVA は完全ケン化 PVA に比べて強固な保護コロイド作用を保持しなければならないであろう。また残存酢酸基が分子鎖に沿って連続している PVA ほど金数が低いことから、部分ケン化 PVA の金コロイドの保護作用は単に酢酸基によるものである

と説明することはできない。酢酸基と金コロイドの双極子-イオン間の結合が保護コロイド作用の支配的なものではないと考えられる。

前報⁹⁾で述べたように、もし PVA 中の酢酸基が分子鎖に沿って無秩序に分布しているならば、その水溶液の濃度に対する表面張力の低下はわずかで界面活性ではない。ところが部分ケン化 PVA、とくに残存酢酸基が分子鎖に沿って連続している PVA ほど界面活性が大であった。またさきに認められたようにイエロー OB の可溶性なども高い値を示した。これらのことから部分ケン化 PVA の金コロイドの保護作用は完全ケン化、均一再酢化 PVA に比べてすぐれている理由として、PVA 分子鎖に沿って連続している残存酢酸基が疎水部分として、水酸基の分子内の連続した部分が親水部分として高分子界面活性剤としての作用が強く働いているものと推察される。

Fig. 6 のように残存酢酸基量の多い PVA ほど金数が小さく保護度が高いことは、普通のケン化条件でつくられた部分ケン化 PVA 中の残存酢酸基がその量を増加するほど、分子鎖に沿って連続して存在するようになるために保護コロイド作用が大きく現われたもので、残存酢酸基量が増加した理由だけではないと考えられる。

文 献

- 1) 丸田 敏: 日化, 83, 395(1962)
- 2) 伊藤浩一, 山下雄也: 油化学, 11, 373(1962)

- 3) 奥 正巳: 織学誌, 8, 21(1952)
- 4) 小栗捨蔵, 小野 隆: 高化, 9, 44(1952)
- 5) 藤井悦男, 杉浦正昭: 工化, 65, 1609(1962)
- 6) 林 貞男, 中野千世子, 本山卓彦: 高化, 21, 300 (1964)
- 7) 鮫島実三郎: 「物理化学実験法」, 391(1941) 裳華房
- 8) S. Saito: *Kolloid, Z.*, 154, 19(1957)
- 9) 丸田 徹: 日化, 83, 861(1962)
- 10) 斎藤義衛, 砂沢裕寿: 工化, 66, 489(1963)
- 11) 林 貞男, 中野千世子, 本山卓彦: 高化, 20, 303 (1963)
- 12) J. T. O'Donnell, R. B. Mesrobian: *J. Polymer Sci.*, 28, 171(1958)
- 13) W. Heller, T. L. Pugh: *J. Polymer Sci.*, 47, 203 (1960)

The Protective Colloid Properties of Partially Saponified Polyvinyl Acetate

II. The Solubilization of Yellow OB and the Protective Effects on Gold Colloid

By Sadao Hayashi*, Chiyoko Nakano* and Takuhiko Motoyama*

It was previously reported that partially saponified polyvinyl acetate (PVAc) which had hydrophobic ester groups and hydrophilic hydroxyl groups maldistributed in a polymer chain indicated the properties of polymer surface active agents. The present investigation was undertaken to make clear the effects of polyvinyl alcohol (PVA) on the solubilization of oil soluble colour, Yellow OB and on gold colloid.

With both perfectly saponified PVAc and partially acetylated PVA, the solubilization of Yellow OB were low. With partially saponified PVAc, the solubilization of Yellow OB became higher as the residual acetyl contents were increased and the residual acetyl groups were maldistributed in a polymer chain.

Perfectly saponified PVAc indicated large gold number and the higher the degree of polymerization, the smaller the gold number. Partially acetylated PVA was almost same as perfectly saponified PVAc. Partially saponified PVAc had the excellent protective effects than other PVAs and the more its residual acetyl contents and maldistribution of residual acetyl groups in a polymer, the smaller the gold number.

* Research Laboratory, High Polymer Chemical Industries Ltd. (Niwaji, Neyagawa, Osaka)