保護コロイドとしてのポリビニルアルコールの性質

(昭和 37 年 2 月 22 日 受理)

藤井 悦男・杉浦 正昭*

写真乳剤にポリビニルアルコール (PVA) を利用しその保護コロイドとしての安定性を検討するため、一般の親水コロイドの金数を測定する方法を使って種々の PVA の保護作用をゼラチンの場合と比較した。これには塩化ナトリウム溶液を添加した際の変色状態を分光光度計を用い、一定波長の光に対する透過率を測定して比較を行なった。種々の PVA について室温における金数の測定と室温以上 80°C までの各温度において、広範囲の濃度に対する透過率の変化を観測した結果、完全にケン化された PVA は試料の僅かの性質の差により広範囲の金数値 (1~60) をもち、そして一様に 60°C 以上の温度において保護作用を減じた。PVA は分子構造上多数の OH 基を含有しているが、疎水コロイド面への凝着すなわち不可逆的皮膜形成能に劣り、かえって疎水基を多少有する部分ケン化 PVA においてすぐれた保護作用が示された。

1 緒 言

ポリビニルアルコール (PVA) および水溶性のポリ酢酸ビニル部分ケン化物 (部分ケン化 PVA) は一般の親水性コロイドと同様、疎水性コロイドに対し保護作用を呈する。PVA は近年写真乳剤として用いられるようになったが^{1,2,3)}、ゼラチン乳剤と比較した場合その乳化剤としての安定性に欠ける。これはゼラチンが乳化剤として安定化するための条件⁴⁾、1) 界面張力の低下、2) 界面電位の増大、3) 皮膜形成能の大なること、をほぼ理想的に満足するのにに対し、PVA はその分子構造上遊離荷電発生の主原因となる解離性の原子団をもたないこと、多数の OH 基を有することなどによる欠点が考えられるが、これらに関し更に詳細に研究する一段階として特に写真乳剤への応用という見地から、ゼラチンと PVA (完全ケン化物および部分ケン化物) の疎水コロイドへの保護度を測定し比較検討を行なった。親水コロイドの保護度を測定するには種々の方法があるが、本研究では金ゾルを用いて金数を測定する方法を利用して、金コロイド液の塩化ナトリウムによる変色域を分光光度計により一定波長の光に対する透過率を測定し、これを温度および時間の異なる条件で行ない、各試料の保護度をその透過率をもって比較した。

2 実験方法

塩化金溶液に石炭ガスの炎を当てて還元する方法⁵⁾により調製した赤色金コロイド液と、これに塩化ナトリウム溶液を添加してわずかに凝析を起した赤紫色液および完全に凝析した青色液の各波長の光の純水に対する透過率(%)は、使用した分光光度計において図 1 のような値を示した。この図において塩化ナトリウム溶液の添加前 (赤色) と添加後 (赤紫色~青色) の両液の差の最も著しい光波長は 6000~6500 Å である。したがって本実験では 6000 Å および 6500 Å の波長の二つの光に対する透過率を各試料の変色域について求めることとした。

2.1 各種 PVA の金数の測定

* 工業技術院東京工業試験所第七部：神奈川県平塚市平塚新宿。

1) N. H. Gernert, Z. wiss. Phot. 50, 204 (1955).

2) Evva, *ibid.* 52, 1 (1957).

3) E. Fujii, et al, Can. J. Phys. 37, 1465 (1959).

4) 金丸, "界面活性剤" p. 78 (1953), 榎書店.

5) 飯島, "物理化学実験法" p. 391 (1941), 裳華房; 飯島, 日化 54, 695 (1933).

上記の金コロイド液を室温で数本の試験管に各 10 ml ずつ取り、あらかじめ調製した PVA 溶液をメスピペットで順次添加し (その添加量は 0.1~1 ml の範囲になるような濃度の PVA 溶液をその都度調製し、この時の透過率を一定にするため PVA 溶液と全コロイド液の全量は 11 ml になるよう予め純水を添加する)、よくふりまぜた後、数分後 (3分以上おく) 更に 10% 塩化ナトリウム 1 ml をそれぞれに加えた。塩化ナトリウム添加 20 分および 24 時間後、その溶液の透過率を分光光度計により測定し、金コロイド液中の PVA 濃度と透過率の関係を求め、その透

図 1 金ゾルにおける可視光線の純水に対する透過率

—○— 金ゾル (紅色)
—△— 金ゾル 10 ml に 10% NaCl 溶液 1 ml 添加 20 min 後の透過率 (青色)
—●— 同上 NaCl 添加前に極少量 (10^{-2} mg 以下) のゼラチンを加えた溶液 (赤紫色) の透過率

表 1

試料番号	試料名	製造会社名	ケン化度	重合度
I	Elvanol 72-51	Du Pont	99.6	2200
II	Elvanol 72-60	"	99.0	2430
III	Elvanol 71-30	"	98.7	1860
IV	Elvanol 90-25	"	99.3	1580
V	Gelvatol 1-90	Shawinigan	98.7	2410
VI	Gelvatol 20-90	"	88.8	2260
VII	NH-20	日本合成	(完全ケン化)	(高重合物)
VIII	NH-11	"	(")	(")
IX	ゼラチン (Lot No. 2191)	Keystone	(写真用不活性タイプ)	

(本文中試料名は番号にて表記し、試料 I~V は完全ケン化 PVA とする)

過率が塩化ナトリウム添加前の値と同じ値を取るまで PVA の高い濃度のコロイド液について測定を行なった。

この実験に使用した各種市販 PVA およびゼラチンの試料は表 1 の通りである。PVA のケン化度および重合度は当研究室において測定したものである。

2.2 各温度における保護作用の比較

表 1 に示した各試料中、完全ケン化 PVA として代表的な試料 II, ケン化度約 90% の部分ケン化 PVA (試料 IV) およびゼラチンを用い 15~70°C の温度範囲の恒温槽中において 2.1 と同じ操作により濃度-透過率曲線を得た。これら試料の金コロイド液 10 ml に対する mg 数は 0.001~1 の範囲で測定し、測定時間は塩化ナトリウム添加 20 分および 3 時間後にそれぞれ同一試料について行なった。

次に完全ケン化 PVA 試料 V について金数値付近の濃度において 30~80°C の各温度で上と同じ測定を行なった。なお部分ケン化 PVA は高濃度、高温において水に対する溶解度を減少、白濁し透過率による保護度の測定は困難である。

3 実験結果

3.1 各種 PVA の金数

PVA の濃度と 6000 Å の単色光の透過率曲線は一般に図 3 などに示されるごとく、PVA の mg 数 (10 ml 金ゾル中) が 0.01 付近から急激に上昇し、濃度増加とともに漸次塩化ナトリウム添加前の一定透過率 (各図透過率 87% 付近で、直線で示した) に近づく。この一定値に到達する点の mg 数が金コロイドを完全に保護する濃度、すなわち金数であるが明瞭に現われない。したがって $\log(\text{mg 数})$ ~透過率曲線のこの付近の数点の直線を外挿し塩化ナトリウム添加前の一定透過率直線との交点の mg 数をもって金数を決定した。図 2 は完全ケン化 PVA 試料 I の金数値付近の濃度と 6000 Å および 6500 Å の各単色光に対する透過率曲線で、他の試料についてもほぼ同傾向の形状を示した (他の試料の図は省略)。測定時間は塩化ナトリウム添加 20 分および 24 時間後であるが、完全に保護されていない濃度では時間による透過率の減少が著しく、金数値付近の濃度では変化が小さい。その他の試料について求めた金数値は表 2 に示す。ただしこの値は短時間では測定誤差が大きく比較的確確に現われる 24 時間後 (塩化ナトリウム添加後) の測定値 (ほとんど一定値に近づく) で表わした。この結果金数は試料によってまちまちであるが、特に完全ケン化

図 2 室温における PVA 試料 I の金ゾル 10 ml 中の mg 数 (金数値付近) と透過率

- NaCl 添加 20 min 後 6000 Å の光に対する透過率
- △— 同上 24 hr 後の透過率
- NaCl 添加 20 min 後 6500 Å の光に対する透過率
- ▲— 同上 24 hr 後の透過率

表 2

試料番号	試料名	金数(mg/10ml)	保護度(逆金数)
I	Elvanol 72-51	1.2	0.83
II	Elvanol 72-60	37	0.027
III	Elvanol 71-30	54	0.18
IV	Elvanol 90-25	6.2	0.16
V	Gelvatol 1-90	6.2	0.16
VI	Gelvatol 20-90	0.04	25
VII	NH-20	3.3	0.30
VIII	NM-11	2.6	0.38
IX	ゼラチン	0.015	67

PVA 試料 II, 試料 III の値が大きい。この値から金コロイドを完全に保護するのに必要な PVA の濃度はゼラチンの場合の約 100~1000 倍であるが、後の実験結果に示すように、ゼラチンの金数値と同等の濃度付近においても、ある程度の保護作用を呈するものである。

3.2 温度の影響

完全ケン化 PVA 試料 II, 部分ケン化 PVA およびゼラチンの塩化ナトリウム添加 20 分後の各温度における濃度-透過率曲線はそれぞれ図 3, 図 4, 図 5 に示した。いずれの場合も 0.005~0.01 mg/10ml Au sol の大体同一濃度で急激な透過率の上昇がみられる。そして完全ケン化 PVA 試料 II は 30~50°C ではほとんど一定の値をとるが 60°C より著しく低下する。そして部分ケン化 PVA では 15°C, 30°C においては比較的強い保護作用を示すが、40°C 以上ではやはり次第に低下する。これに対しゼラチンは全く温度の影響を受けず極めて強固な保護作用を呈する。

更に同一温度 50°C における保護コロイドの安定性を測定時間

図 3 完全ケン化 PVA 試料 II の各温度における濃度とその NaCl 添加 20 min 後の透過率 (6000 Å)

- 30°C
- △— 40°C
- 50°C
- x— 60°C
- 70°C

図 4 部分ケン化 PVA 試料 VI の各温度における濃度とその NaCl 添加 20 min 後の透過率 (6000 Å)

- ▽— 15°C
- 30°C
- 50°C
- x— 60°C
- 70°C

図5 ゼラチンの各温度における濃度とその NaCl 添加 20 min 後の透過率 (6000 Å)

—○— 30°C —△— 40°C —□— 50°C
—x— 60°C —●— 70°C —●— 各温度同値

図6 完全ケン化 PVA 試料Ⅱの 50°C における濃度と透過率

—○— NaCl 添加 20 min 後 —△— NaCl 添加 3 hr 後

図7 完全ケン化 PVA 試料Ⅰの 50°C における濃度と透過率

—○— NaCl 添加 20 min 後 —△— NaCl 添加 3 hr 後

図8 部分ケン化 PVA 試料Ⅵの 50°C における濃度と透過率

—○— NaCl 添加 20 min 後 —△— NaCl 添加 3 hr 後

によって(塩化ナトリウム添加 20 分と 3 時間後の透過率)比較すると、図 6, 図 7 (比較のため試料Ⅰについて他の試料と同一条件で測定した), 図 8, 図 9 に示すように PVA は塩化ナトリウム添加 3 時間後では透過率はかなり大きく低下し、特に完全ケン化 PVA は著しい。しかし部分ケン化 PVA は低温になれば次第に安定な保護コロイドをつくる (40°C では図 10, 30°C では図 11)。一方ゼラチンは全く透過率に変化をもたらさず、特に濃度 0.007 mg/10 ml Au sol 付近においてもほとんど変わらず、わずかな量で常に安定化することを示す。ゼラチンは 70°C においても全く同じ結果であった (図省略)。

なお、完全に凝析したコロイド液は高温であるいは長時間放置した場合、溶液の青色は褪色し透明な液となり、かえって透過率

図9 ゼラチンの 50°C における濃度と透過率

—○— NaCl 添加 20 min 後 —△— NaCl 添加 3 hr 後

図10 部分ケン化 PVA 試料Ⅵの 40°C における濃度と透過率

—○— NaCl 添加 20 min 後 —△— NaCl 添加 3 hr 後

図11 部分ケン化 PVA 試料Ⅵの 30°C における濃度と透過率

—○— NaCl 添加 20 min 後 —△— NaCl 添加 3 hr 後

図 12 完全ケン化 PVA 試料 V の各温度における濃度とその NaCl 添加 20 min 後の透過率 (6000 Å)

図 13 完全ケン化 PVA 試料 V の各温度における濃度とその NaCl 添加 3 hr 後の透過率 (6000 Å)

図 14 完全ケン化 PVA 試料 V の金数値の温度変化
—○— NaCl 添加 20 min 後 —△— NaCl 添加 3 hr 後

を上昇させる (各図中点線で示した部分)。

次に完全ケン化 PVA 試料 V の金数値付近の濃度と温度の影響は塩化ナトリウム添加 20 分後の値は図 12, 3 時間後の値は図 13 にそれぞれ示した。図 3 の場合と同様, 30~50°C においてはほとんど一定で 60°C 以上より急激に低下する。塩化ナトリウム添加 3 時間後の値も同傾向を示し, 各温度と金コロイドを完全に保護する濃度 (高温側はやや不正確) —金数—の関係は図 14 で表わされる。この他試料 I についても同一実験を試みたが 60°C 以上でやはり急激に保護作用を低下した。これは完全ケン化 PVA に共通の現象と思われる。

4 考 察

4.1 各種 PVA の保護作用

一般に親水コロイドが疎水コロイドを保護して安定化するため

の条件は O/W 型エマルジョンを安定化するための乳化剤の場合と同様に, 1) 疎水コロイドの界面張力を低下し熱力学的不安定度を緩和し, 2) 界面に遊離荷電を与え凝集のための活性化エネルギーを増大しゾルの凝析を遅延せしめ, 3) 界面における吸着分子相互間に機械的強固な皮膜を形成し機械的抵抗によって粒子の凝集を妨げることであり⁶⁾。ただし本実験のような保護コロイドが電解質溶液中に安定化するためには界面電位はイオンの吸着性により低下し皮膜形成能が支配的要因となる。図 5, 図 9 に示されるようにゼラチンは極めて強い保護作用を呈するが, これはその分子末端基において両性の解離性原子団をもち界面電位を増大, あわせて親水性を高め界面張力を低下, 更に疎水コロイド面との強固な凝着がすぐれた皮膜形成能を示すなど, いずれの条件をも満足するものである。これに対し不純物を含まない PVA は分子構造上界面に強い遊離荷電を与える解離性の原子団をもたず, そして多数の親水基の極性により疎水コロイド面への定着は Gibbs 則にしたがって界面化学的に速に行なわれるが, 界面における 2 次的凝着すなわち不可逆的皮膜の形成は多数の OH 基による強固な水和層のため妨げられ, 安定な保護コロイドを形成するに至らない。それゆえ疎水コロイド面への 1 次的な定着によりゼラチンの場合のような低濃度においてもある程度の保護作用を示すものの (図 3), 時間の経過とともに電解質イオンによる界面荷電の放電から粒子間の凝析が促進される (図 2, 図 6)。したがって粒子間の衝突による凝析を完全に防ぐには試料 II, 試料 III の金数値にみられるように, 多分子層の PVA により高い濃度を必要とするものである。

市販の各種の PVA はそれぞれかなり異なった金数の値を示すが (表 2), 一般に繊維素においてその分子骨格中にわずかのカルボキシル塩のような強い遊離荷電を発生する残基をもつか, これらを有する分子を強固に吸着したものが界面電位を高め親水性を増す⁷⁾ ように, 高分子コロイドにおいてもかかる構造を保有するものが界面電位を高め, さらに同様に極性基を有するものが皮膜形成能を大にすることが考えられる。これについて完全ケン化 PVA 試料 I がその濃厚溶液において黄色に着色し不溶成分が認められるのに対し, 同じ完全ケン化物で重合度の試料 II が極めて水によく溶解し透明な溶液をつくる。そしてこれらの保護作用は前者の方が遙かにすぐれていること (表 2) においても明白である。

4.2 PVA 保護コロイドの温度の影響

電解質溶液中の保護コロイドの安定性は皮膜形成能が最も重要な因子である。塩化金の還元により生成した金ゾルの粒子表面は HAuCl_2 の層が存在し AuCl_2^- が界面の固定層に H^+ が可動層に対立イオンとして電気的複層を形成している。ゼラチンはこの場合のコロイド液が弱アルカリ性 (水酸化カリウムが加えられている) であるから負の遊離荷電を持つ。したがって疎水コロイド面への到達は親媒性に基づく極性間の界面化学的機作によるものと考えられるが, 界面における 2 次的凝着は臭化銀乳剤の場合と同様アミノ基あるいはグアニジノ基⁷⁾ を主体としたイオン-イオンあるいは双極子-イオンの強い電気エネルギー的結合力により皮膜を形成し, この結合力は高温においても弱められず, すぐれた安定性を示す。一方 PVA は炭素原子 1 個おきに OH 基を有し,

6) 金丸, “高分子構造論” 中巻, p. 584 (1944) 修教社; K. Kanamaru, T. Takada, *Kolloid-Z* 90, 319 (1940).

7) 入江, 日写 23, 3 (1960).

水分子との結合力が疎水コロイド面とのそれより強固で、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 の代りに、疎水性の OCOCH_3 なる極性基をかなり多く保有するため、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。しかしこの結合力はゼラチンの場合ほど強固なものではなく、温度上昇とともに界面から離脱し易くなる。

完全ケン化 PVA は 60°C 以上で急激に、80% 部分ケン化 PVA は 40°C 以上から次第に保護作用を弱めるが (図 3, 図 4, 図 12), 高温では PVA の疎水コロイド界面との結合力が弱まるほか、非イオン活性剤⁹⁾にみられるように、親水基と水分子間の水和力が低下し (界面張力は上昇), 特に濃厚な部分ケン化 PVA 溶液では脱水和により白濁する。更に高分子自体のマクロ的分子運動もこれら温度付近から活発となり、保護コロイドを不安定に

する。

親水コロイドによる皮膜形成後の界面の ζ -電位は電解質の添加により低下するが、この界面電位はコロイド粒子の凝集のための単位時間内の有効衝突回数 (q) を規定する^{2,9)}。すなわち

$$q = q_0 \exp(-U/RT) = q_0 \exp(-K\zeta/RT)$$

U は凝固のための活性化エネルギーで界面 ζ -電位に比例し、 ζ -電位が高いほど有効衝突回数は減少し安定である。それゆえ親水性が低下すれば界面電位も低下し凝集を起し易くする。もちろん温度が上昇すれば q も大きくなり不安定となる。

以上種々の要因の総合結果として高温において保護作用を減少すると考えられるが、更にこれらの点を詳細に検討するためには個々の PVA について、界面張力、保護コロイドの界面電位あるいはコロイド粒子の衝突回数の測定等にまたねばならない。

8) W. N. Maclay, *J. Colloid. Sci.* 11, 272 (1956).

9) P. N. Pawlow, *Kolloid-Z.* 78, 307 (1937).