

木材へのポリビニルアルコールの吸着について (第2報)

白石 信夫・森川 久彦・中戸 莞二

Adsorption of Polyvinyl Alcohol on Wood Surface. II.

Nobuo SHIRAISHI, Hisahiko MORIKAWA and Kanji NAKATO

目 次

要 旨	206	3.2. 吸着速度	
1. 緒 言	207	3.3. 吸着媒量の吸着量におよぼす影響	
2. 実験方法	207	3.4. 吸着等温線	
2.1. 実験試料		3.4.1. 吸着媒による相違	
2.2. 吸着実験法		3.4.2. 完全けん化 PVA と部分けん化 PVA の相違	
2.3. 部分けん化 PVA の比色定量		引用文献	213
3. 実験結果および考察	208	Résumé	213
3.1. 溶媒の保持量			

要 旨

水溶液からの不均一部分けん化 PVA の木材および関連物質への吸着について実験した。吸着量の決定は吸着前後の濃度差により、溶液濃度の定量は PVA のヨード反応による呈色（稀薄水溶液において、不均一部分けん化 PVA は赤色を呈する）を利用し、波長 $480\text{m}\mu$ における呈色物の吸光度を測定する比色法によった。

実験結果および考察を要約すると、

(1) 溶質の真の吸着量を求めるには溶媒の収着量を知らなければならないが、このために遠心力法を適用した。溶媒収着量は無処理木粉、アル・ベン抽出木粉、酢酸セルロース粉では同程度であるが、 α -セルロースではこれらよりもかなり大きい。

(2) 各吸着媒の吸着速度曲線を決定し、いずれの場合も24時間以内に平衡吸着に達することを知った。

(3) 吸着媒量の多い場合（木粉：0.5g, 1.0g）はそれの少ない場合（0.05g）よりも、単位吸着媒あたりの平衡吸着量が低い。

(4) PVA の水溶液からの木材および関連物質への吸着において、PVA と水が競合吸着する。したがって、水との親和性の強い表面をもつ吸着媒ほど PVA の吸着量が少ない。

(5) 無処理木粉、アル・ベン抽出木粉、酢酸セルロース粉はほぼ Langmuir 型の吸着等温線を示すが、 α -セルロース粉の場合には極大値をもつ吸着等温線が得られる。これは α -セルロースと溶媒(水)の親和性が非常に大きいことと、溶液濃度の増加で PVA の会合性が顕著になることによるものと考えた。

(6) 完全けん化 PVA が殆ど木材に吸着されないのに対し、不均一部分けん化 PVA はかなり吸着

される。後者をけん化して得た完全けん化 PVA の固有粘度 $[\eta]$ よりも、不均一部分けん化 PVA のそれがはるかに大きい。このことは不均一部分けん化 PVA が分子内水素結合のより少ない状態で溶解し、分子の広がりが大きく、分子鎖の可撓性が高いことを示している。

1 緒 言

木材と合成高分子の相互作用に関する基本的問題の一つである木材表面への合成高分子の吸着について、前報¹⁾では完全けん化ポリビニルアルコール (PVA) が殆ど木材 (ヒノキ木粉) に吸着されないことを報告した。しかし、吸着質ポリマーの化学的構造を共重合または官能基の反応によって変化させるとき、その吸着能が変化する例がいくつか報告されている。例えば、部分的にけん化されたポリ酢酸ビニルは未けん化のそれよりも鉄粉に強く吸着され²⁾、また、硝化度の異なるニトロセルロースはその窒素含有量の高いものほど活性炭に強く吸着される³⁾。また、吸着媒表面の性質もポリマーの吸着に影響する。例えば、部分酢化セルロースへのポリ酢酸ビニルの吸着の場合、セルロースの酢化度 0.13 までは吸着量が増加し、それ以上では減少する⁴⁾。

このような意味から、本報ではポリマーとして部分けん化 PVA を取りあげ、その木材への吸着性について、すでに報告した完全けん化 PVA との比較において、さらに吸着媒として木材のほかにくつかの木材関連物質を取りあげて実験した結果を報告する。

2 実験方法

2.1 実験試料

(i) PVA: 市販部分けん化 PVA (ゴーセノール GL05) を水-アセトン系で再分別し、精製したものを試料とした。この試料について、常法に従ってけん化度を測定し、89.5 モル% を得た。また試料を完全にけん化した後の粘度測定値より、粘度平均重合度 480 を得た。

(ii) 吸着媒: (イ) 無処理木粉——ヒノキ健全材より調整した 40~60 メッシュの木粉。(ロ) アルコール・ベンゾール抽出木粉——無処理木粉を容量比 1:2 のアルコール・ベンゾール混液で 6 時間ソックスレー抽出したもの。(ハ) α -セルロース粉——アル・ベン抽出木粉を亜塩素酸ソーダーで処理して得たホロセルロースより、苛性ソーダ水溶液不溶分として得たもの。(ニ) 酢酸セルロース粉——市販酢酸セルロース塊を粉砕し調製した 40~60 メッシュのもの。

これらの吸着媒は真空乾燥 (常温) 後、吸着実験に供した。

(iii) 溶媒: イオン交換樹脂の層を通して得られた蒸留水。

2.2 吸着実験法

吸着実験法の大要は前報¹⁾に述べた通りである。本法において新しく採用した手段については必要に応じて適宜記述する。なお、吸着媒の保水量は遠心分離法より求めて、ポリマー吸着量を補正した。

2.3 部分けん化 PVA の比色定量

部分けん化 PVA はヨード反応でポリ酢酸ビニルの呈色の場合と同じ赤色を呈する⁵⁾。そこで、この呈色を利用して PVA 溶液濃度を定量した。すなわち、比色定量を高い精度で行なうため PVA 水溶液を既知倍率に希釈して濃度を 0.1% 以下にしたのち、その 2ml に蒸留水 7ml を加え、N/1000 ヨード水溶液 (ヨード: ヨードカリ = 容積比 1:2) 2ml を滴下攪拌後、 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温水槽中で 10 分間調温、直ちに波長 $480\text{m}\mu$ で比色定量した。なお、呈色の経時変化は測定に要する時間内で完全に無視できる⁵⁾が、温度によるそれは無視できないため、前記のように調温直後に呈色度を測定する必要があった。また、呈色におよぼす木材抽出物の影響を検討したが、定量条件の範囲内では無視できる

ことが明らかになった。

Fig. 1 に示すように、0.2%以下の濃度既知の数種のPVA水溶液について求めた比色計の吸光度 y は、PVA溶液濃度 x mg/mlに対して明らかに直接関係($y=0.415x-0.021$)を示し、その再現性も高い。この検量曲線によって溶液のポリマー濃度を十分な精度で決定することができる。

3 実験結果および考察

3.1 溶媒の保持量

前報¹⁾において、吸着媒量に対するその量あたりの吸着量のプロットが単調な減少直線を示すことから、木材細胞膜中に溶質ポリマーは浸透せず溶媒のみが選択的に収着されることを既述した。また、Tarkow⁶⁾らは木材単位重量あたりの全露出木口面積とポリ酢酸ビニル吸着量の間に直線関係の成立すること、用いた未分別ポリ酢酸ビニル鎖の平均両端間距離(約200Å)が木材非晶領域の微細間隙の約10倍であることの2点から、溶質ポリマーの木材実質中への浸透は考えられないとしている。以上のことから、木材へのポリマー吸着実験のさいには、木材細胞膜中へは溶媒(本報の場合水)のみが収着され、切断面および細胞内腔面など吸着媒表面へはポリマーと溶媒の吸着競合の可能性があることとなる。従って、溶質ポリマーの真の吸着量を求めるためには溶媒の収着量を求めなければならない。木材の液相中での溶媒の収着量を正しく求めることはむずかしいが、ここでは前報¹⁾で詳述した遠心力法によって収着溶媒量を求めた。結果をFig. 2 に示した。図から明らかなように、収着溶媒量は無処理木粉、アル・ベン抽出木粉、酢酸セルロース粉ではほぼ同程度であり、 α -セルロースの場合はかなり大きい。木材細胞膜中のマイクロフィブリル間に存在している幅約100Åの微細間隙がリグニンのような非セルロース物質で充填されていることが多い⁷⁾が、これらも除かれた α -セルロースでは当然水の収着量が大きくなるものと考えられる。本報におけるポリマー吸着量は溶媒の

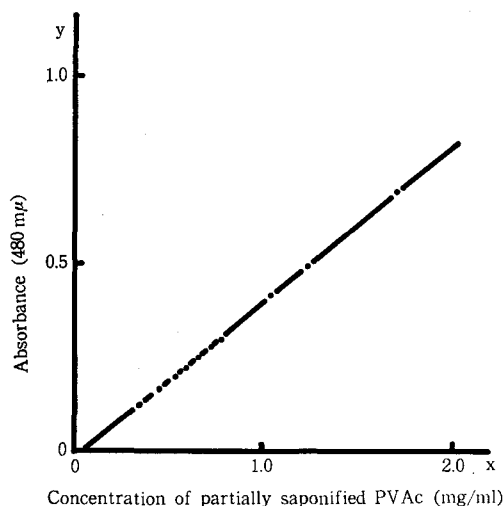


Fig. 1 Calibration curve derived from the absorbance value at 480m μ plotted against the quantity of partially saponified PVAc.

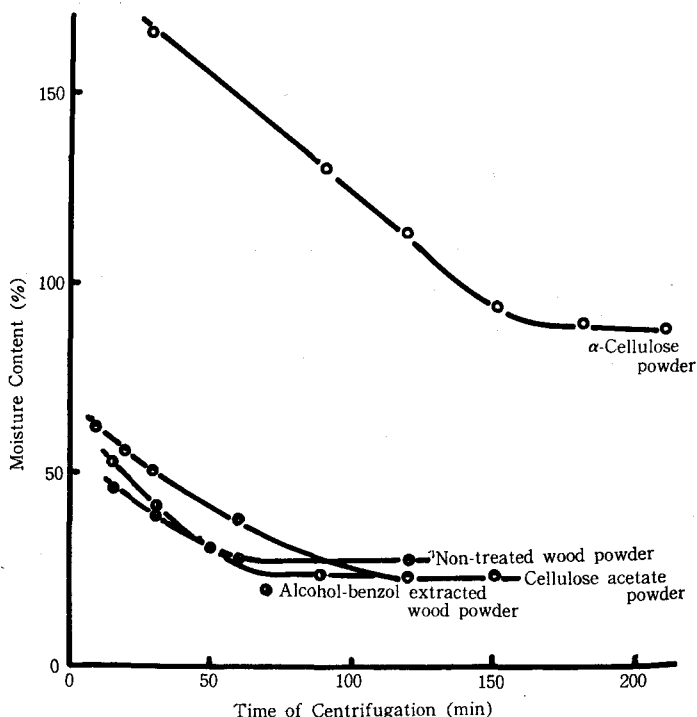


Fig. 2 Water retention of wood measured by the centrifuge method. Wood and related substances (powder) are soaked in water at 30°C for 48 hours. Rate of rotation: 3500r. p.m.

収着量について補正したものである。

3.2 吸着速度

各々の吸着媒の系について吸着平衡に達する時間を知るために、PVA 水溶液の 1.1~1.4g/100ml 範囲内の特定濃度について吸着経過曲線 (Fig. 3) を決定した。Fig. 3 から吸着時間として48時間が十分なものであることが理解できる。

3.3 吸着媒量の吸着量におよぼす影響

1) 前報において、吸着媒量が多くなると吸着量が減少することが見出され、これは吸着媒の自重による堆積および一部ポリマーを吸着した表面相互の接触によって完全な平衡吸着に達しないためであると推定した。しかし、前報の完全けん化 PVA は木材への吸着量が非常に小さいので、後述のように大きな吸着が認め

られた本報の部分けん化 PVA についてさらにこの点を検討することは意味があると考えられる。そこで、無処理木粉吸着媒について、その量を 0.05g, 0.50g, 1.00g の3段階にとり、50cc 共栓付遠心管中で種々の濃度の部分けん化 PVA 25ml と混合し、48時間、 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で吸着させた。結果は Fig. 4 に示すように、吸着媒量が多くなると吸着量が低下することが明らかであり、このことは前報の結果と一致する。しかし、データーのばらつきは吸着媒量が 0.05g の場合大きく、0.5g および 1.0g の場合小さく、しかも後二者の場合吸着量は有意の差を示さない。そこで、本実験では吸着媒量を 0.5g とし、種

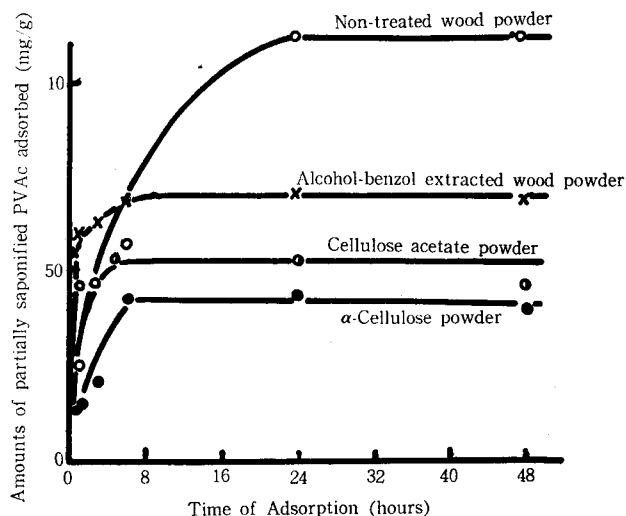


Fig. 3 Rate of adsorption of partially saponified PVAc by wood and related substances. 25ml of polymer solution (1.1~1.4 g/100ml) are added to 0.5 g of adsorbent. 30°C .

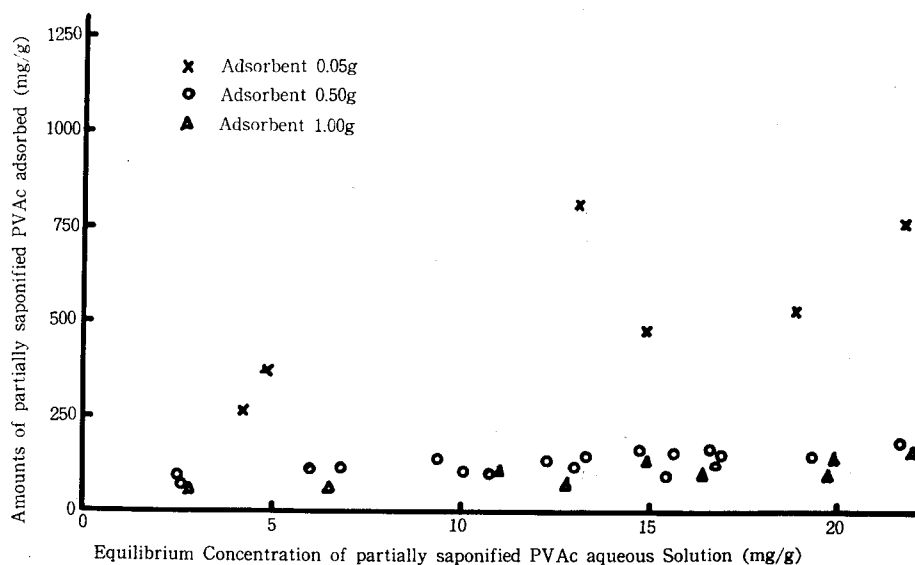


Fig. 4 Effects of the amounts of adsorbent (wood) added on the partially saponified PVAc adsorption. Amount of adsorbent are 0.05, 0.50 and 1.0 g., and on each case, the adsorption isotherms are determined separately.

々の吸着要因の関係を比較検討することとした。

3.4 吸着等温線

3.4.1 吸着媒による相違

無処理木粉, アル・ベン抽出木粉, α -セルロース粉および酢酸セルロース粉それぞれ 0.5g を各種濃度の部分けん化 PVA 水溶液 25ml と 50cc 共栓遠心管中で混合し, 48時間, $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温槽中において吸着させ, 吸着等温線を求めた。結果は吸着量実験値を Fig. 5 に, また, 吸着媒相互の比較のための模式的吸着等温線を Fig. 6 に図示した。

PVA の平衡ないし最大吸着量は無処理木粉, アル・ベン抽出木粉, α -セルロース粉, 酢酸セルロース粉の順に減少している。特に, 無処理, アル・ベン抽出木粉, α -セルロース粉の三者については, この順に処理の程度が進んでおり, 当然ポリマーの接近出来る表面積も増えている。したがって, 表面積が増えるにもかかわらず, 吸着媒表面にセルロースの極性基が露出されるほどポリマーの吸着が減るという結果になっている。これは木材表面の疎水性の吸着点の方が PVA の吸着のために有効であるという結論, ないしは, ポリマーと溶媒の競合吸着という見地から, 吸着媒表面の親水性が増すほど水の吸着が著しくなり PVA の吸着が減るという結論のいずれかを示すものである。ところが, 前記のように, 疎水性の置換基をもつ酢酸セルロース粉は他の 3 種吸着媒のいずれよりも PVA 吸着量が小さい。これは疎水性の吸着点が親水性のそれよりも PVA の吸着に対して有効であるという第一の結論を否定するものである。したがって, 無処理木粉, アル・ベン抽出木粉, α -セルロースでは, PVA と水との競合吸着の結果, それら表面と水との親和性が大きくなるほど PVA の吸着量が減少するといえる。ここで一つ問題が生じる。それは, このように PVA と水が吸着媒上の同一吸着点を競合する場合, ポリマーである PVA は 1 分子あたり複数個の吸着点で一度に吸着せねばならず立体障害があるので, エンタルピー的には, PVA の吸着は起らず, 水のみが選択吸着されそうだということである。それにもかかわらず, この系で PVA の吸着が起こるのは, エントロピーの効果を考えることにより理解さ

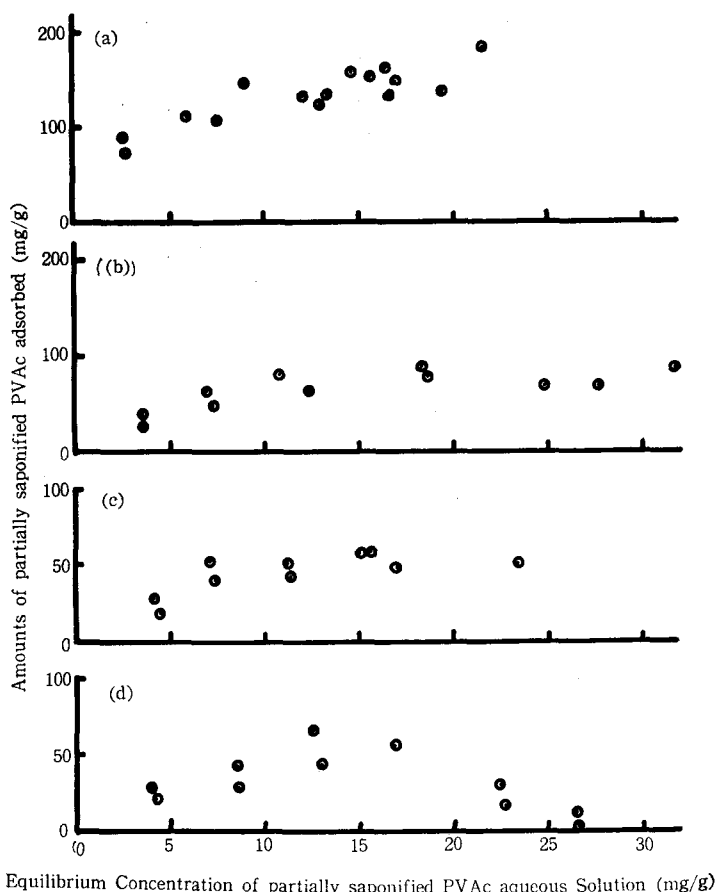


Fig. 5 Adsorption isotherms of partially saponified PVAc from its aqueous solution on (a) non-treated wood powder, (b) alcohol-benzol extracted wood powder, (c) cellulose acetate powder and (d) α -cellulose powder (30°C).

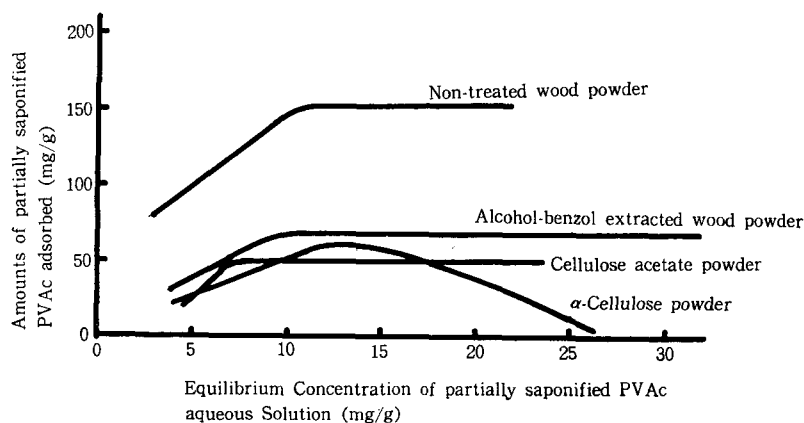


Fig. 6 Schematic diagram of adsorption isotherm derived from Fig. 5 (a) (b) (c) and (d).

れる。すなわち、ポリマーが、吸着媒表面で、先に吸着されている溶媒分子と置換して吸着する時、ポリマー1分子の吸着に伴ってその吸着点数に対応する多数の溶媒が脱着され、その際吸着によりポリマー分子は自由度3を失うが、他方脱着により各溶媒はそれぞれ自由度3を得る。このように、ポリマーの吸着により系の自由度が増すのでエントロピーは大きくなる。これは系の自由エネルギーを減少させ、したがってポリマーの吸着を大きくする。結局、上述のエントルピーとエントロピーの効果の両者のかね合いによって、本報で取扱うような系での吸着平衡は定まる。

次に、Fig. 5, 6に見られるように、無処理木粉、アル・ベン抽出木粉、酢酸セルロース粉の吸着等温線はいずれもほぼLangmuir型を示しているのに対し、 α -セルロースのみは極大を有する等温線を示している。既往の研究における種々の吸着媒に対するポリマー吸着の多くの場合Langmuir型の吸着等温線が認められ単分子吸着が結論されている。しかし、ポリマーの単分子吸着は低分子のそれとは異なり、ポリマー1分子の一部のセグメントの吸着点が吸着媒表面上に直接吸着され、残りの部分はブリッジ状またはループ状をなして溶液中に突き出し、吸着された部分の吸着力と溶液中に浮遊している部分が再溶解しようとする浸透圧的な力がつり合っている状態が吸着平衡と考えられている。その場合、1分子あたり何個か存在する吸着点が連続しておらず、完全にモノマー・ユニットに分離していると考え、ポリマー分子の吸脱着の平衡は基本的に個々のセグメント間、および個々のセグメントと溶媒間の競合であると理解でき、1分子あたりの吸着点数に無関係に吸着等温線の形はLangmuir型になると考えられている。

また、 α -セルロースに対する吸着等温線が平衡濃度1.35g/100g付近で極大を示したが、同様の現象をSchütte⁸⁾はアルキッド樹脂および亜麻仁油の種々の顔料(酸化鉄赤・リトポン、酸化チタン、etc)への吸着等温線の場合に見出しており、そしてこの最大吸着の表われる原因を吸着質ポリマーの会合に求めている。すなわち、ポリマー溶液濃度の増加は、からみ合いの度合と極性基間の接触の機会を増すので、ポリマーの会合化の傾向を増し、吸着媒表面へのポリマーの吸着が減少するという説明である。

他方、PVAは典型的な結晶性高分子の一つであり、その溶液の異常性についてはこれまで種々の検討がされており、分子間の会合性ないしはからみ合いがかなり強いことが知られている。たとえば、前田・河合らは尿素および苛性ソーダが水素結合を切断することから、尿素をPVA水溶液に添加するとその極限粘度 $[\eta]$ は添加量と共に上昇し、Hugginsの k' の値は低下すること、および苛性ソーダを添加すると $[\eta]$ は添加量と共に最初増加し、6%添加付近で急激に低下すること、さらにPVAフィルムに苛性ソーダを添加すると膨潤度が増大することを認め、水溶液中でのPVAの分子内また

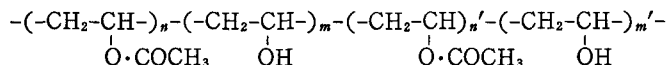
は分子間水素結合の存在を実証している。また、内藤¹⁰⁾は各種沈でん剤を用いて、沈でん点における沈でん剤の添加割合と PVA 重合度との関係を検討し、高重合度領域において異常な逆転が生じることから、PVA 分子が比較的安定な会合をして存在し、ある重合度において会合の極大があることを見出している。

このように、吸着実験に用いられる稀薄な PVA 水溶液中においても、溶質 PVA の会合の生じることは明らかであり、また前述のように溶質の会合は溶液濃度の増加と共に著しくなる。そして、溶質 PVA は会合が進むほど溶液中でのその分子鎖の可撓性を減じ、吸着の際の分子鎖の変形が困難になり、吸着媒表面との吸着力を弱め、PVA の吸着性が減少すると考えられる。さらに、PVA の吸着はあらかじめ吸着媒表面に吸着している水との置換によって起こることから、水と吸着媒の結合力が強いほど、上述の会合による PVA の吸着性の減少という効果が会合度合の低い段階で現象面に表われることとなろう。これより、 α -セルロースの吸着等温線にのみ極大が表われることの説明として、実験に用いた吸着媒の内、 α -セルロース表面と水との結合性が最も高く、しかも他とかなり差があることが演繹されるが、これは本節ですでに述べた議論とも一致している。また、極大をもつ吸着等温線について上のように考えるならば、 α -セルロース以外の場合でも、本実験で求められた以上の平衡濃度領域で極大が認められる可能性もある。ここでは高濃度領域での実験の精度の関係でたしかめることが出来なかったが、適切なポリマーおよび定量法によって検討する必要がある。

3.4.2 完全けん化 PVA と部分けん化 PVA の相違

前報⁵⁾で報告したように完全けん化 PVA は木材に殆ど吸着されず、その最も多い場合でもせいぜい 5mg/g₅ 程度であるのに対し、部分けん化 PVA は木材へ (Fig. 5 (a)) 著しく吸着される。

林らは残存酢酸基量が同じで、ポリマーの分子鎖に沿って存在する残存酢酸基の集団の度合が異なる部分けん化 PVA



について、ヨードによる呈色が PVA のエステル基分布に依存していることを見出した。すなわち、2.3.で述べた条件下での呈色物の吸光度より、0.5% PVA 水溶液 1cc に対する吸光度 D/C を求め、部分けん化 PVA のエステル基分布と対応させたところ、ポリマー鎖に沿って残存酢酸基が集団的に形成されている度合の高いものほど、D/C の値が大きいことが明らかになった。そこで、本報に用いた部分けん化 PVA の D/C を求めると、その値は 1.03 となり、林ら⁵⁾の実験で得られている値 (最高値: 0.57) のいずれよりも高く、したがって残存酢酸基が著しく集団的に存在しているものと思われる。このような不均一部分けん化 PVA は同一分子内に連なったエステル基の疎水部分と水酸基¹¹⁾の親水部分を持ち、これにより高分子界面活性剤の性質を保有していることを、林らはそれら水溶液の表面張力の測定より結論している。これは部分けん化 PVA の吸着性の大きいことの説明の一つとなろう。

次に、吸着性と関連して考えなければならないことは、完全けん化 PVA と部分けん化 PVA の溶解状態の違いである。小南¹²⁾らは PVA 水溶液 (12~13%) を放置した場合の粘度増加について、残存酢酸基 2~3 モル%を含む部分けん化 PVA は完全けん化 PVA に比べて水溶液の粘度上昇が少いことを見出している。したがって、部分けん化 PVA の方が完全けん化 PVA よりも溶液中での会合性が小さく、吸着性が高いことが理解できる。さらに、本実験に用いた部分けん化 PVA の $[\eta]$ は 0.394 (30°C) であり、また、その部分けん化 PVA をけん化して得た対応する完全けん化 PVA の $[\eta]$ は 0.0383 (30°C) であり、前者の方がはるかに大きい。極限粘度数 $[\eta]$ は分子の広がり¹³⁾の大きさを与えるから、用いた部分けん化 PVA は完全けん化 PVA に比べて分子内水素結合が少く、かなり広がった状態にあることがわかる。したがって、前者はその分子側鎖に酢酸基が部分的に不均一に入ること

により、後者に比し結晶性が弱められ、さらには溶液中での PVA 分子の会合性も弱められている。これらのことは、吸着の際の PVA 分子の形態の変化を容易にし、複数個の吸着点での吸着の可能性が増し、溶媒と競合吸着をする系におけるポリマー吸着を高めるものと考ええる。さらに、PVA の木材への吸着と PVA の物理的・化学的構造との関係を明確にするためには、けん化度およびエステル基分布の異なる PVA についての検討を要する。

引用文献

- 1) 中戸莞二・白石信夫：木材へのポリビニルアルコールの吸着について(第1報), 木材誌, 11, 104~110, (1965)
- 2) Koral J., Ullman R. and Eirich F.R.: The Adsorption of Polyvinyl Acetate, J. Phys. Chem., 62, 541~550 (1958)
- 3) Brooks M.C. and Badger R.M.: An Adsorption System for the Fraction of Nitrocellulose with Respect to Molecular Weight, J. Am. Chem. Soc., 72, 4384~4388 (1950)
- 4) Luce J.E. and Robertson A.A.: The Sorption of Polymers on Cellulose, J. Polym. Sci., 51, 317~335 (1961)
- 5) 林貞男・中野千世子・本山卓彦：部分ケン化ポリビニルアルコールのヨード反応, 高化, 20, 303~311 (1963)
- 6) Tarkow H. and Southerland C.: Interaction of Wood with Polymeric Materials, I: Nature of the Adsorbing Surface, For. Prod. J., 14, 184~186 (1964)
- 7) 梶田茂編：木材工学, p. 60, 養賢堂 (1961)
- 8) Schütte H.: Über die Adsorption von Bindemitteln an Pigmente, Plaste u. Kautschuk., 11, 248~250 (1964)
- 9) 前田弘邦・河合徹・田中澄生：高分子溶液の溶解状態に関する研究, 第13報, ポリビニルアルコール水溶液中の分子内および分子間水素結合, 高化, 15, 719~727 (1958)
- 10) 内藤龍之介：ポリビニルアルコールの溶解状態に関する研究, 第7報, ポリビニルアルコールの会合性と沈殿性, 高化, 16, 376~380 (1959)
- 11) 林貞男・中野千世子・本山卓彦：部分ケン化ポリビニルアルコールの保護コロイド作用, 第1報, ポリビニルアルコール水溶液の表面張力, 高化, 21, 300~304 (1964)
- 12) 小南次男・内藤龍之介・小田中寿夫：ポリビニルアルコール濃原溶液を放置せる場合の粘度上昇について, 高化, 12, 218~224 (1955)

Résumé

The adsorption of partially saponified polyvinyl acetate (PVAc), containing 10.5mol % acetyl groups, from dilute aqueous solution on wood and related substances has been investigated. The amount of polymer adsorbed was determined from the difference in the concentration of polymer solution before and after the sorption period. For the determination of the concentration of polymer solution, a spectrophotometric method, based on the red color produced by the reaction of partially saponified PVAc with iodine, was used.

The results and discussions were as follows:

1) In order to calculate the true adsorption value of solute, the sorption of solvent should be taken into account. So, it was determined by a centrifugal method. The sorption value of solvent (water) was almost identical with that by non-treated wood powder, alcohol-benzol extracted wood powder and cellulose acetate powder, but the value was considerably large by α -cellulose powder.

2) The rate of adsorption for the adsorbent used was determined, and the equilibrium adsorption seemed to be reached within 24 hours in each case.

3) The adsorption of partially saponified PVAc was considerably dependent on the concentration of the adsorbent (powdered wood) in suspension composed of PVA-water-wood.

With the more wooden adsorbent, the less was the amount of polymer adsorbed.

4) In the adsorption of partially saponified PVAc on wood and related substances, there exists the polymer-solvent competition for sites on the surface. Therefore, the more the surface of adsorbent has the affinity to solvent, the less the polymer adsorbs on the adsorbent. The sequence of adsorption amount of partially saponified PVAc from aqueous solution is as follows: non-treated wood > al.-ben. extracted wood > α -cellulose > cellulose acetate.

5) In the adsorption by non-treated wood, al.-ben. extracted wood and cellulose acetate, the adsorption data appeared to fit the Langmuir isotherm, but in the case of α -cellulose, the adsorption isotherm having a maximum was found. The latter seems to be attributable to the great affinity between α -cellulose and solvent (water), and the formation of the hydrogen bonded junction between PVA molecules with the increase of the concentration of polymer solution.

6) While the amount of perfectly saponified PVAc adsorbed on wood was very small¹⁾, that of partially saponified PVAc (acetyl group: 10.5mol%) was considerably large. Intrinsic viscosity $[\eta]$ of the partially saponified PVAc was fairly larger than that of PVA obtained by the perfect saponification of the former. This indicates that, in comparison with the perfectly saponified PVAc, the partially saponified PVAc has the small amount of intra- and inter-molecular hydrogen bonds in aqueous solution and has the large easiness of inter-molecular rotation around the chain. So, in the case of the partially saponified PVAc, the chain molecule can easily rotate and deform to adsorb the surface.