報 文

金属キレートの利用に関する研究 (第6報)

C-アルキル EDTA キレート界面活性剤の構造と性能の関係

中島 弘之*・三宅 征夫**・竹下 寿雄***

* 元鹿児島大学工学部応用化学科 (鹿児島市鴨池町 52)

** 現在国立教育研究所 (東京都目黒区下目黒 6-5-22)

*** 鹿児島大学工学部応用化学科 (鹿児島市鴨池町 52)

Studies on the Utilization of Metal Chelates. VI.

C-Alkyl EDTA Chelates: Influence of Chain Length on Surface Activities

Hiroyuki NAKASHIMA*, Masao MIYAKE** and Toshio TAKESHITA***

** National Institute for Educational Research (6-5-22, Shimomeguro, Meguro-ku, Tokyo)

*** Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kagoshima University
(52, Kamoike-cho, Kagoshima-shi)

Some C-alkyl EDTA Chelates were synthesized which had two hydrophobic long chained alkyl groups and hydrophilic EDTA-metal chelate ions, and the influence of their chain length on surface activities was investigated.

C, C'-bisdecyl EDTA chelates showed the best surface activity, and C-decyl-C'-dodecyl EDTA chelates showed the best interfacial activity. Some of these chelates had also superior dispersing power particularly for titanium dioxide pigments in toluene.

1 緒 言

著者らは金属元素をキレート結合で含有する界面活性剤について第3報¹⁾, 第4報²⁾, 第5報³⁾で報告した。第4報ではC-テトラデシル EDTA およびC, C'-ビスデシル EDTA の鉄, アルミニウムキレートがすぐれた界面活性能を持っていることを報告したが, 今回は新たに数種のアシル EDTA 類を合成し, そのキレートについてアシル鎖長と界面活性能の関係を調べた。

たとえば N-(1-カルボキシウンデシル)-N'-(1-カルボキシトリデシル) エチレンジアミン二酢酸 (C-デシル-C'-ドデシル EDTA) と硫酸第二鉄とは式(1)のように反応するものと考えられる。

M.D. Lind, M.J. Hamor ら⁵⁾は鉄-EDTA キレートについて, リチウムおよびルビジウム塩の場合五角形両面ピラミッド水1分子を含む七配位構造であるとしているが, ナトリウム塩についてはよくわかっていないので, ここでは八面体六配位構造とした。

2 実験方法

2.1 アルキル EDTA 類の合成

試料はいずれも試薬特級を精製して用いた。

2.1.1 C-モノデシル EDTA の合成

C-モノデシル EDTA (I) の合成の過程を式(2)に示す。α-ブロムラウリン酸は前報³⁾の方法で調製し, 2-(2

-アミノエチルアミノ)ラウリン酸, C-モノデシル EDTA は前報²⁾を参考にしてほぼ同じ方法で合成する。

2.1.2 C,C'-ビスオクチル EDTA(II) の合成

C,C'-ビスオクチル EDTA (II) の合成過程を式 (3) に示す。前報²⁾を参考にしてほぼ同じ方法で合成する。

2.1.3 C,C'-ビスデシル EDTA の合成

前報²⁾と同じ方法で合成する。

2.1.4 C-デシル-C'-ドデシル EDTA (Ⅲ) の合成

C-デシル-C'-ドデシル EDTA (Ⅲ) の合成過程を式 (4) に示す。

1) N-(1-カルボキシウンデシル)-N'-(1-カルボキシトリデシル) エチレンジアミンの合成

還流冷却器，カキマゼ機，滴下漏斗を取り付けた 500 ml 四ツ口フラスコに 2-(2-アミノエチルアミノ) ラウ

リン酸 27.6 g (0.1 mol) とプロパノール 100 g を入れ、油浴で 85°C に加熱し、30% 水酸化ナトリウム水溶液 13 g を滴下して溶解する。溶解後油浴を 70°C に放冷してから α -ブロムミリスチン酸 30.7 g (0.1 mol) をプロパノール 50 g に溶解した溶液を滴下する。還流を 1 hr 行なったのち浴温を 80°C にし、フェノールフタレイン指示薬を加えたのち水酸化ナトリウム 30% 水溶液をフェノールフタレインの赤色が消えるたびに滴下する。還流を 2 hr 行なったのちさらに水酸化ナトリウム 30% 水溶液を反応物が溶解するまで滴下し、還流下 5 hr 反応させる。反応終了後プロパノールを留去し、残留物に水 1 l を加えて 80°C に加熱して固形物が溶解するまで水酸化ナトリウム水溶液を加え、徐冷して白色結晶を析出させる。ろ過後結晶を水洗する。

2) C-デシル-C'-ドデシル EDTA (Ⅲ) の合成

還流冷却器，カキマゼ機，滴下漏斗を取り付けた
 300 ml 四ツ口フラスコに N-(1-カルボキシウンデルシ)
 -N'-(1-カルボキシトリデルシ) エチレンジアミン 9.7 g
 (0.02 mol)，モノクロル酢酸ナトリウム 11.7 g (0.1
 mol)，プロパノール 61 g，ヨウ化カリウム 0.5 g を入れ
 油浴で加熱する。85°C でチモールフタレインの青色が消
 えるたびに水酸化ナトリウム 18.8% 水溶液 31 g を添加
 しながら 7 hr 反応させる。二層に分離した上層アルコ
 ール層はプロパノール留去後水 1 l を加えて溶解する。
 下層水層は水を加えて 1.5 l にする。両者とも 1-N-HCl
 を加えて pH 5.0 にして析出する不純物を除去後 pH 2.0
 にして析出物をろ過し，エタノールから再結晶する。

2.1.5 C,C'-ビスドデシル EDTA の合成

前報²⁾を参考にしてほぼ同じ方法で合成する。

2.1.6 C,C'-ビステトラデシル EDTA の合成

前報²⁾を参考にしてほぼ同じ方法で合成する。

2.1.7 C-デシル-C'-テトラデシル EDTA の合成

2.1.4 と同じ方法で合成する。

2.2 C-アルキル EDTA キレート の調製

各アルキル EDTA 類とアルミニウム、クロム、マンガ
ン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウ
ムの硫酸塩、塩化カルシウムを反応させてキレート
を調製する、アルキル EDTA 対金属イオンの当量比は 1:1
で金属イオンは金属塩を水溶液にして濃度を決定して使
用する。

キレート剤 0.0004 mol に 0.1 N-水酸化ナトリウム水溶液を四ナトリウム塩にするのに必要な量の 70% を加え完全に溶解させて、これに金属塩水溶液 (0.1 グラムイオン/l) を 0.0002 グラムイオン相当量加え、残りの水酸化ナトリウム水溶液を加えたのち金属塩水溶液 0.0002 グラムイオン相当量加え、水を加えて 25 ml とする。水浴で蒸発乾固したのち、C-デシル EDTA キレートの場合はメタノール、他のキレートの場合はトルエ

ン-ブタノール (1:1) 混液でキレート塩を抽出し、溶剤を除いてつくる。一方水酸化ナトリウムを四ナトリウム塩にするまで加えるのではなく、pH 7 になるまで加えてつくるものもある。このものは pH 7 と表示した。反応液の色の变化、生成物の赤外線吸収スペクトルからキレートの生成を確認した。

2.3 C-アルキル EDTA キレートの性能

2.3.1 比表面張力と比界面張力

JIS K 3362 の滴数計を用いて測定して比表面張力を計算する。比界面張力は JIS の方法に準拠して、燈油に対するものを求める。測定は $21 \pm 1^\circ\text{C}$ で行ない、キレート試料を水に溶かしてから 20 min 以上 1 hr 以内に行なう。

2.3.2 分散能

トルエン中の酸化チタン (ルチル型 R-820) に対する分散能を沈降試験管を用いて試験する。キレート試料 0.006 g (対顔料 2.0%) をトルエン 20 ml に溶解後酸化チタン 0.3 g とともに沈降試験管 (内径約 11 mm) に入れ、液柱高さ 30 cm になるようにトルエンを追加する。混合して一夜放置後 50 回強く振り混ぜたのち静置して、顔料沈降面の高さの経過を読みとる。

3 結果と考察

3.1 C-アルキル EDTA の合成

Table-1 に C-アルキル EDTA の元素分析結果を示す。たとえば C, C'-ビスオクチル EDTA は C 8, C 8 EDTA として、他のものも同様な方法で表わした。

Table-1 Elementary analysis of alkyl EDTA.

Alkyl EDTA	N (%)		C (%)		H (%)	
	Found	Calcd.	Found	Calcd.	Found	Calcd.
C10, C0 EDTA*1	6.41	6.48	57.0	55.5	8.55	8.33
C 8, C8 EDTA*2	5.70	5.42	59.0	60.4	9.31	9.36
C10, C10 EDTA	4.88	4.89	63.1	62.9	9.78	9.85
C10, C12 EDTA	4.74	4.67	63.6	64.0	10.07	10.00
C12, C12 EDTA	4.43	4.46	64.1	65.1	10.23	10.35
C10, C14 EDTA	4.79	4.46	64.1	65.1	10.32	10.35
C14, C14 EDTA	5.03	4.09	66.6	66.7	10.61	10.50

*1 C-decyl EDTA

*2 C, C'-bisooctyl EDTA

後述するようにキレートの界面活性能のもっともすぐれていた C10, C10 EDTA; C10, C12 EDTA は分析値が計算値とほぼ一致していた。

3.2 C-アルキル EDTA キレートの調製

調製したキレートを **Table-2**, **Table-3** に示す。

Table-3 には例として C, C'-ビスドデシル EDTA・四ナトリウム塩と金属塩からのキレート生成反応の状況を示す。

Table-2, **Table-3** 中の No. 10, 22, 31, 40 はキレー

Table-2 C-alkyl EDTA chelates.

Chelate No.	Chelate	
	Ligand	Metal salts and condition
1	C10, C0 EDTA*1	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4 \text{ Na}^{*3}$
2		$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4 \text{ Na}$
3		$\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{ Na}$
4		$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4 \text{ Na}$
5		$\text{CoSO}_4 \cdot 4 \text{ Na}$
6		$\text{NiSO}_4 \cdot 4 \text{ Na}$
7		$\text{CuSO}_4 \cdot 4 \text{ Na}$
8		$\text{CdSO}_4 \cdot 4 \text{ Na}$
9		$\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{ Na}$
10		Ligand $\cdot 4 \text{ Na}$
11	C 8, C 8 EDTA*2	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{pH } 7^{*4}$
12		$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{pH } 7$
13		$\text{CoSO}_4 \cdot 4 \text{ Na}$
14	C10, C10 EDTA	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4 \text{ Na}$
15		$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{pH } 7$
16		$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4 \text{ Na}$
17		$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{pH } 7$
18		$\text{CoSO}_4 \cdot 4 \text{ Na}$
19		$\text{CuSO}_4 \cdot 4 \text{ Na}$
20		$\text{ZnSO}_4 \cdot 4 \text{ Na}$
21		$\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{ Na}$
22		Ligand $\cdot 4 \text{ Na}$
23	C10, C12 EDTA	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4 \text{ Na}$
24		$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{pH } 7$
25		$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4 \text{ Na}$
26		$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{pH } 7$
27		$\text{CoSO}_4 \cdot 4 \text{ Na}$
28		$\text{CuSO}_4 \cdot 4 \text{ Na}$
29		$\text{ZnSO}_4 \cdot 4 \text{ Na}$
30		$\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{ Na}$
31		Ligand $\cdot 4 \text{ Na}$
32	C12, C12 EDTA	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{pH } 7$
33		$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{pH } 7$
41	C10, C14 EDTA	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{pH } 7$
42		$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{pH } 7$
43		$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4 \text{ Na}$
44		$\text{CuSO}_4 \cdot 4 \text{ Na}$
45	C12, C14 EDTA	$\text{CuSO}_4 \cdot 4 \text{ Na}$
46	C14, C14 EDTA	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4 \text{ Na}$
47		$\text{CuSO}_4 \cdot 4 \text{ Na}$

*1 C-decyl EDTA

*2 C, C'-bisooctyl EDTA

*3 4 Na : Indicates the reaction of C-alkyl EDTA $\cdot 4 \text{ Na}$ salt with metal salt.

*4 pH 7 : Indicates the reaction at pH 7

トではなく、各アルキル EDTA の四ナトリウム塩であるが、後で比較のため界面活性能を測定する試料として調製した。

C, C'-ビスドデシル EDTA・ナトリウム塩水溶液に金

Table-3 Reaction of C, C'-bisdodecyl EDTA·4 Na salt with metal salts.

Chelate No.	Metal salts	Reacting soln. 0.016 mol/l		Color of chelate	Yield (g)	Theoretical yield (g)
		pH	Color			
34	Al ₂ (SO ₄) ₃	10.0	Milky white	White	0.265	0.270
35	Fe ₂ (SO ₄) ₃	2.8	Brown	Brown	0.282	0.281
36	CoSO ₄	11.3	Light brown	Grayish pink	0.283	0.291
37	CuSO ₄	11.1	Deep blue	Blue	0.279	0.293
38	ZnSO ₄	9.7	Colorless	White	0.291	0.294
39	CaCl ₂	9.9	Milky white	White	0.276	0.284
40	Ligand·4Na*	12.3	Colorless	White	0.289	0.286

* C, C'-bisdodecyl EDTA·4 Na salt.

属塩水溶液を加えると有色の金属イオンの場合いずれも反応液の色の变化を生じた。これは金属イオンに配位していた水分子がキレート剤の配位基と置換したためであると考えられる。そのほか外観の変化、pH の変化からキレートの生成は明らかである。

Fig.-1 IR spectra of C, C'-bisdodecyl EDTA-Fe chelate.

Fig.-1 に C, C'-ビスドデシル EDTA・四ナトリウム塩とその鉄キレートの赤外線吸収スペクトルを示す。

前報²⁾で C, C'-ビスアルキル EDTA・四ナトリウム塩の $\nu_{as}(-COO^-)$, $\nu_s(-COO^-)$ はそれぞれ 1,600 cm⁻¹, 1,440 cm⁻¹ に観測され、金属キレートでは ν_{as} は 1,640 ~ 1,650 cm⁻¹, ν_s は 1,380 cm⁻¹ に観測され、キレートの ν_{as} がキレート剤の ν_{as} より明らかに高波数側にシフトし、反対に ν_s は低波数側にシフトしていることから、イオン化カルボキシル基が金属に配位してキレートが生成していると解析した。C, C'-ビスドデシル EDTA・四ナトリウム塩の $\nu_{as}(-COO^-)$, $\nu_s(-COO^-)$ は 1,600 cm⁻¹, 1,440 cm⁻¹ に観測され、金属キレートでは ν_{as} , ν_s は 1,650 cm⁻¹, 1,370 ~ 1,380 cm⁻¹ に観測される。C, C'-ビスドデシル EDTA-鉄キレートは目的物が得られていると考えられる。ほかの C-アルキル EDTA-鉄キレートのスペクトルもほとんど同じものが観測された。

3.3 C-アルキル EDTA キレートの性能

3.3.1 比表面張力および比界面張力

Table-4 に C-デシル EDTA キレートの比表面張力および比界面張力を示す。このキレート界面活性剤は良好な界面活性性能は示さなかった。アルキル基が小さすぎるためであると考えられる。

Fig.-2, Fig.-3 に各金属キレートの影響を示す。**Fig.-2** で C 10, C 14 EDTA の各キレートは C 12, C 12 EDTA の各キレートとほぼ同じだったので省略した。C 14, C 14 EDTA の鉄キレートは溶解性悪く測定しなかった。鉄とアルミニウムキレートは EDTA・四ナトリウム塩から調製したものもあったが、**Fig.-2** に示す鉄、アルミニウムキレートと同じ曲線を示した。

Fig.-2 をみると、アルキル鎖長と表面活性の関係ではアルミニウムキレートは C 10, C 10 EDTA ; C 10, C 12 EDTA で比表面張力 0.41 ともっとも表面活性であり、これはオレイン酸セッケンと同程度の表面張力低下能である。鉄、銅キレートにおいてはいずれも比表面張力は C 10, C 10 EDTA キレートが最低である。すなわち常温では疎水性の寄与をしているアルキル基の鎖長が炭素数 20 の場合がもっとも大きな表面活性性能が現

Table-4 Specific surface tension and specific interfacial tension of C-decyl EDTA chelates in 5×10^{-3} mol/l.

Chelate No.	Metal salts and condition	Specific surface tension	Specific interfacial tension
1	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·4 Na	0.64	0.40
2	Cr ₂ (SO ₄) ₃ ·4 Na	0.80	0.60
3	MnSO ₄ ·4 Na	0.73	0.49
4	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·4 Na	0.48	0.24
5	CoSO ₄ ·4 Na	0.65	0.20
6	NiSO ₄ ·4 Na	0.69	0.45
7	CuSO ₄ ·4 Na	0.68	0.51
8	CdSO ₄ ·4 Na	0.77	0.54
9	CaCl ₂ ·4 Na	0.85	0.62
10	Ligand·4 Na	0.83	0.61

Fig.-2 Influence of chain length on specific surface tension (1).

Fig.-3 Influence of chain length on specific surface tension (2).

われる。キレート剤の四ナトリウム塩では C 10, C 12 EDTA の場合が比表面張力最低であるが、アルミニウムや鉄キレートに比べるとその表面活性ははるかに劣っている。

Fig.-3 をみると全般的に表面活性は小さいがその中ではコバルトキレートがもっとも良い。C 8, C 8 EDTA コバルトキレートは C 8, C 8 EDTA 鉄およびアルミニウムキレートより大きい表面活性を示した。またコバルトキレートについても Fig.-2 の場合と同じように C 10, C 10 EDTA キレートがもっとも表面活性であることがわかった。

Fig.-4 に各金属キレートの対油界面活性に及ぼすアルキル鎖長の影響を示す。鉄、アルミニウムキレートは油中水滴形、水中油滴形のいずれで測定しても界面張力が小さすぎて滴数計の底面が完全にぬれず測定不能であった。全般的に C 10, C 12 EDTA キレートが比界面張力最低で、常温ではこのアルキル鎖長で界面活性はもっとも大きいといえる。コバルトキレートの比界面張力

Fig.-4 Influence of chain length on specific interfacial tension.

0.15 は相当に良い値でありアルキル EDTA 四ナトリウム塩よりすぐれている。また測定不能であったが鉄、アルミニウムキレートの界面活性はきわめて大きなものであった。

比表面張力と比界面張力の測定結果から、それぞれ C 10, C 10 EDTA キレートと C 10, C 12 EDTA キレートがもっとも表面、界面活性であった。

3.3.2 比表面張力-濃度曲線

Fig.-2 で比表面張力の低かった C 10, C 10 EDTA アルミニウムキレート (pH 7 で調製); C 10, C 10 EDTA 鉄キレート (pH 7 調製) とそのほか C 10, C 12 EDTA 鉄キレート (四ナトリウム塩で調製); C 10, C 0 EDTA 鉄キレート (四ナトリウム塩で調製) について比表面張力-濃度曲線を求めた。その結果を Fig.-5 に示す。比表面張力の測定方法は 2.3.1 と同じである。

C 10, C 10 EDTA アルミニウムキレートは表面活性がきわめて大きく、C 10, C 10 EDTA 鉄キレートもほとんど同ような曲線を示した。C 10, C 12 EDTA 鉄キレートはこれより多少表面活性が小さく、C 10, C 0 EDTA 鉄キレートは表面活性が小さいことがわかる。

3.3.3 分散能

分散能試験の結果を Fig.-6 に示す。

No. in parentheses indicates chelate No. in Table-2
Fig.-5 Specific surface tension-concentration curve.

No. in parentheses indicates chelate No. in Table-2~3
Fig.-6 Dispersing power (TiO₂/toluene).

鉄キレートはきわめてすぐれた分散能を持っているが、鎖長の影響としてはアルキル基炭素数合計 $C_{20} \sim C_{24}$ くらいが最高で C_{28} では分散能が落ちる。C 10, C 14 EDTA 鉄キレートが C_{24} であるにもかかわらず悪い理由は不明である。アルミニウムキレートはアルキル基炭素数合計 C_{20} 以下ではほとんど分散能を示さないが C 10, C 12 EDTA; C 12, C 12 EDTA キレートになると抜群の分散能を示し、後者が 1 カ月後に沈降し、前者は 3 カ月後も分散状態を保っていることは注目になる。とくにアルミニウムキレートに関してはアルキル鎖長の影響が著しいことがわかった。他の金属キレートでは分散能の大きなものはなかった。

以上主としてビスアルキル EDTA キレートの界面活性とアルキル基鎖長の関係を研究したが、鉄、アルミニウムキレートが表面活性、界面活性ともにすぐれてい

た。常温での表面活性はビスデシル EDTA キレートがもっともすぐれており、これより鎖長が長くなると活性力が低下する。界面活性ではコバルト、亜鉛、カルシウムキレートについて研究した結果いずれもデシルドデシル EDTA キレートが一番すぐれた活性を示した。また分散力については、デシルドデシルおよびビスデシル EDTA アルミニウムキレートが抜群の分散能を示し、ビスドデシル EDTA 鉄キレートもすぐれていた。

この報文の内容は日本化学会第 26 春季年会で発表したものである。(昭和 47 年 6 月 5 日受理)

文 献

- 1) 竹下, 前田, 油化学, **17**, 354 (1968)
- 2) 竹下, 前田, 油化学, **19**, 984 (1970)
- 3) 三宅, 竹下, 油化学, **20**, 587 (1971)
- 4) M.D. Lind, M.J. Hamor *et al.*, *Inorg. Chem.*, **3**, 34 (1964)
- 5) "Org. Syn.", **37**, 29 (*trans*-2-dodecenoic acid の合成)

無水マレイン酸・セチルビニルエーテル共重合体カリウム塩の水溶液中における会合状態に及ぼすモノソープの添加効果

石 上 裕・檜 崎 英 男

工業技術院東京工業試験所 (東京都渋谷区本町 1-1)

The Effect of Added Mono soaps on the Aggregation Structure of Potassium Salts of Maleic Anhydride and Cetylvinyl Ether Copolymer

Yutaka ISHIGAMI and Hideo NARASAKI

National Chemical Laboratory for Industry (1-chome, Hon-machi, Shibuya-ku, Tokyo)

The interaction between polysoaps (potassium salt of maleic anhydride and cetylvinyl ether copolymer, the $\bar{M}_w$ of $P-1=6.0 \times 10^5$; that of $P-3=6 \times 10^4$) and mono soaps was examined in the aqueous solution by means of light scattering, viscosity, carbon black dispersing power, and specific conductance measurements. The authors investigated the changes of the above-mentioned properties of the polysoap solutions as the function of the added amount of potassium-fatty acid salt homologues (potassium palmitate (KP), laurate (KL), caprylate (KC), and acetate (KA)), when these fatty acid salts were added at a constant concentration levels of aqueous polysoap solutions.

(1) The apparent reduced intensity (R_{90}), dissymmetry (Z), and relative viscosity (η_{rel}) of the polysoap solutions remarkably depend upon the alkyl chain length of potassium-fatty acid salts. Namely, R_{90} , Z and η_{rel} decreased rapidly upon the addition of a trace amount of mono soaps (KP, KL, KC). This phenomenon may be attributed to the size reduction of the polysoaps due to the degradation of the intermolecular aggregate of the polysoaps. On the contrary, the R_{90} and the Z of the polysoap solutions decreased gradually, then, followed a slight increase in the trend upon the addition of KA. This behavior may be interpreted by postulating a salting-out effect of KA on the polysoap solutions.

(2) Either mono soap or carbon black seems to be adsorbed on the same site of the polysoap molecules (on the alkyl side chain of the polysoaps). Furthermore, the mono soap adsorption on the polysoaps is probably prior to the carbon black adsorption.