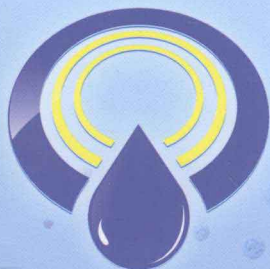


洗涤剂

—— 原理 · 原料 · 工艺 · 配方

2 第二版
EDITION

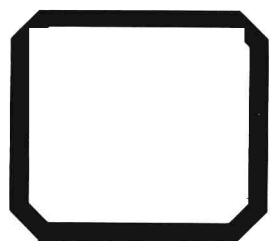
刘云 编著



XIDIJI YUANLI YUANLIAO GONGYI PEIFANG



化学工业出版社



洗涤剂

—— 原理 · 原料 · 工艺 · 配方

2 第二版
EDITION



刘 云 编著

XIDIJI YUANLI YUANLIAO GONGYI PEIFANG



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是一本关于洗涤剂的综合性专论,全书分4篇,第1篇全面、深入地阐述了洗涤剂的基本原理;第2篇介绍了多种原料的性质、作用机理、使用要点和复配规律;第3篇介绍了粉状洗涤剂、液体洗涤剂和肥皂的生产工艺和质量控制方法;第4篇介绍了20多类专用洗涤剂、洗涤预处理剂、洗涤增强剂和后处理剂的配方设计策略和配方实例。

本书坚持洗涤化学与工艺并重、理论与应用并重的原则,在第一版的基础上增补了洗涤剂行业近10年来的新方法、新工艺、新配方,删除了部分过时的原料和配方信息。

本书可作为大专院校精细化工、洗涤剂等专业的研究生或本科生教材,也可供洗涤剂、油脂、表面活性剂、化妆品等精细化工领域的研发和生产技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

洗涤剂——原理·原料·工艺·配方/刘云编著.—2版.
北京:化学工业出版社,2012.10
ISBN 978-7-122-15118-6

I. ①洗… II. ①刘… III. ①洗涤剂 IV. ①TQ649.6

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第193029号

责任编辑:傅聪智 王 丽
责任校对:徐贞珍

文字编辑:颜克俭
装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:三河市延风印装厂
787mm×1092mm 1/16 印张18 字数515千字 2013年1月北京第2版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:49.00元

版权所有 违者必究

前 言

本书第一版于1998年出版，自第一版发行以来，受到了行业内外读者的欢迎，作者和出版社接到大量的来信、来电对书中内容进行讨论。除了科研技术人员使用本书以外，一些生产企业也将其作为职工技术培训和提高专业素质的基本材料，本书还被许多大专院校选为精细化工、应用化学、轻化工等专业的教材，多次重印，成为广泛应用的畅销书。

在本书第一版出版后的这十几年来，作为日化产品中最大宗的产品，洗涤剂对于健康和增进寿命的意义越来越受到重视。人们对于日用品的需求呈现更冷静、更客观、更健康的态势，具体表现为对于清洁类消费品的需求量更大，要求品种更加齐全，要求洗涤剂原材料更无毒化、更功能化，洗涤剂排放更无害化，包装更紧密化。

2000年以前，我国对于洗涤剂的浓缩化还处于宣传阶段，这十多年来，消费者的消费意识从注重感官的“堆大”，到注重本质、注重环保，从而促进了浓缩化的逐步实现。当今，我国洗涤剂的产量已经占到世界第一位，洗涤剂的产品结构与十年前相比也发生了很大变化，液体洗涤剂的产量增长迅猛，在行业中的比重增长至近50%。这期间，洗衣粉和液体洗涤剂设备也从简易设备向更专业化、电子化、高效化的方向发展。

为了及时反映洗涤剂行业的上述变化，为相关领域提供更新颖、更实用、更全面系统的洗涤剂知识，化学工业出版社委托本人对本书修订再版，作者欣然受命。本书第一版包括四篇九章，四篇依次为洗涤原理、洗涤剂原料与复配、洗涤剂的生产、洗涤剂分论。第二版保留了第一版的篇章框架，删除了第一版的一些过时的、与环保有悖的和冗赘的内容，顺应节约能源、绿色化的发展趋势，以及消费者对于洗涤剂的时尚需求，增补了一些新的内容：在原理部分增补了去污力的研究方法；原料部分增补了各类原料这些年出现的新品种及其性能；工艺部分增补了计算机模拟技术的引进、设备的选型等；配方部分增补了大量新型、实用配方。修订之后，使得本书更能满足本学科和相关学科的理论、工艺和配方的研究与教学实践。

此次修订，是在总结多年教学、科研工作的基础上，参阅了近年出版的国内外大量文献完成的，在此衷心感谢行业内外的老师和朋友们对于本人和本书的支持与厚爱，衷心感谢读者与本人进行的交流和沟通，由于时间及水平所限，书中难免有未尽之处和不足之处，敬请读者批评指正。

刘云
2012年8月

目 录

第 1 篇 洗涤原理

第 1 章 洗涤原理简介	1	的测定	19
1.1 污渍	1	1.3.3 手洗餐具用洗涤剂去污力	
1.1.1 污渍的种类和性质	1	的评定	20
1.1.2 污渍的黏附	3	1.3.4 金属清洗剂去污力的测定	20
1.2 污渍的祛除	4	1.3.5 其他专用洗涤剂的评价方法	20
1.2.1 油污-油腻污渍的祛除	4	第 2 章 污渍载体	21
1.2.2 颜料污渍的祛除	10	2.1 纤维	21
1.2.3 含钙污渍的祛除	14	2.1.1 天然纤维	21
1.2.4 可漂性污渍、蛋白和淀粉污渍		2.1.2 人造纤维	25
的祛除	16	2.1.3 合成纤维	26
1.2.5 其他物理洗涤力	16	2.2 皮肤	27
1.3 洗涤剂去污力的评定	17	2.3 硬表面	28
1.3.1 衣料用洗涤剂去污力的测定	17	2.3.1 玻璃	28
1.3.2 抗再沉积力 (或称白度保持力)		2.3.2 混凝土	29

第 2 篇 洗涤剂原料与复配

第 3 章 洗涤剂原料	30	3.6.4 丙烯酸均聚物 (PAA) 和丙烯酸/马来	
3.1 水	30	酸酐共聚物 (PAA/PMA)	77
3.2 碳酸钠	32	3.6.5 聚天冬氨酸	78
3.3 硅酸盐	32	3.7 软水剂	79
3.3.1 偏硅酸钠	33	3.7.1 磷酸盐	80
3.3.2 水玻璃	33	3.7.2 亚胺磺酸盐	82
3.3.3 层状结晶二硅酸钠	34	3.7.3 氨基酸衍生物	82
3.4 溶剂	35	3.7.4 羧基酸及其衍生物	83
3.4.1 溶解规律	35	3.7.5 聚合物螯合剂	83
3.4.2 有机无机性溶剂理论	36	3.7.6 沸石	84
3.4.3 洗涤用有机溶剂的基本要求	42	3.8 稳泡剂、抑泡剂和消泡剂	86
3.4.4 洗涤中常用的有机溶剂	43	3.8.1 泡沫对于洗涤的作用	86
3.5 表面活性剂	46	3.8.2 泡沫的形成、衰减和稳定	87
3.5.1 表面活性剂的类型	46	3.8.3 泡沫的抑制和消失	88
3.5.2 传统表面活性剂的去污作用	47	3.8.4 影响泡沫大小的外界因素	89
3.5.3 主要洗涤用表面活性剂	51	3.9 荧光增白剂 (FWA)	90
3.5.4 新型表面活性剂	62	3.9.1 荧光增白剂的增白机理	90
3.5.5 表面活性剂的亲水亲油平衡值	69	3.9.2 应用于洗涤剂行业荧光增白剂	
3.6 抗再沉积剂	74	的主要品种	91
3.6.1 聚合物的抗再沉积性	74	3.9.3 荧光增白剂的晶型的转化	96
3.6.2 羧甲基纤维素钠及其他改性纤维		3.9.4 荧光增白剂的顺反异构和反式	
素钠	75	异构化	96
3.6.3 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)	76		

3.9.5 荧光增白剂增白效果影响因素	97
3.10 漂白剂、漂白活化剂、漂白稳定剂、 漂白催化剂、光学漂白剂	97
3.10.1 含氯漂白剂	97
3.10.2 含氧漂白剂	99
3.10.3 漂白活化剂	101
3.10.4 过氧化物稳定剂	103
3.10.5 漂白催化剂	103
3.10.6 还原性漂白剂	104
3.10.7 光学漂白剂	104
3.11 酶	106
3.11.1 酶的作用特点	106
3.11.2 酶的提取和生产	107
3.11.3 洗涤用酶的基本要求、命名 及分类	107
3.11.4 洗涤剂用酶的主要品种	108
3.12 增稠剂	111
3.12.1 水相增稠增稠剂	111
3.12.2 胶束增大增稠剂	112
3.13 吸附剂	114
3.14 防腐剂	117
3.14.1 液洗剂的染菌	117
3.14.2 常用防腐剂	117
3.14.3 酚类香料杀菌抑菌剂	119

3.14.4 影响防腐剂使用效果的因素	121
3.15 杀菌剂	121
3.15.1 含氯化合物	122
3.15.2 碘伏	123
3.16 缓蚀剂	124
3.16.1 金属的腐蚀	124
3.16.2 缓蚀机理与缓蚀剂	126
第4章 洗涤剂的复配规律	130
4.1 洗涤剂配方的基本要求	130
4.2 洗涤剂复配的研究方法	130
4.2.1 复配方法的理论研究法	130
4.2.2 筛选配方研究法	134
4.3 洗涤剂配方组分间的相互作用	136
4.3.1 中性电解质和表面活性剂 的复配	136
4.3.2 极性有机物与表面活性剂 的复配	141
4.3.3 同系表面活性剂之间的复配	143
4.3.4 阴-阴离子表面活性剂的复配	144
4.3.5 离子-非离子表面活性剂、非离子 化合物的复配	144
4.3.6 阴-阳离子表面活性剂的复配	146
4.3.7 聚合物与表面活性剂的复配	150
4.4 洗涤剂产品的 pH 值规律	151

第3篇 洗涤剂的生产

第5章 粉状洗涤剂的生产	153
5.1 生产空心粉的高塔喷雾法	153
5.1.1 高塔喷雾法工艺流程	153
5.1.2 高塔喷雾法主要设备	156
5.1.3 高塔喷雾干燥的产品质量控制	160
5.1.4 喷粉干燥的技术进展	164
5.2 附聚成型法	166
5.2.1 附聚成型法生产洗衣粉的特点	166
5.2.2 附聚成粒的过程	166
5.2.3 附聚成型法制备浓缩粉工艺 与设备	168
5.2.4 附聚成型法的质量控制	170
5.3 其他生产高密度洗衣粉的方法	172
5.3.1 压紧法	172
5.3.2 喷雾干燥-附聚成型结合法	172
5.3.3 喷雾干燥-碰撞结合法	173

第6章 液体洗涤剂的生产	175
6.1 液体洗涤剂生产工艺流程	175
6.2 液体洗涤剂制备的主要设备	176
6.2.1 物料输送设备	176
6.2.2 混合和乳化设备	176

6.3 液体洗涤剂生产的质量控制	181
6.3.1 黏度的控制	181
6.3.2 产品变质、变臭、变稀的避免	183
6.3.3 产品浑浊和分层的避免	183
6.3.4 次氯酸钠消毒洗涤剂的稳定 问题	184
6.4 乳状液、结构型液洗剂、微乳状液 洗涤剂、洗衣膏	185
6.4.1 乳状液	185
6.4.2 结构液洗剂	190
6.4.3 微乳液洗涤剂	192
6.4.4 洗衣膏	199

第7章 肥皂	200
7.1 肥皂制造化学	200
7.1.1 油脂皂化	200
7.1.2 油脂皂化三阶段	202
7.1.3 皂水体系相图	203
7.1.4 煮皂体系相图	203
7.2 固体肥皂相行为和结构类型	204
7.2.1 固体肥皂相行为	204

7.2.2 固体肥皂的结构类型	205	7.5.6 复合皂和复合皂粉配方	215
7.3 脂肪酸组成和肥皂性能	206	7.6 制皂方法	215
7.4 制皂的原料	209	7.6.1 间歇煮沸法	216
7.4.1 油脂	209	7.6.2 连续制皂法	216
7.4.2 油脚、皂脚、脂肪酸甲酯和 脂肪酸	210	7.6.3 洗衣皂的生产	218
7.4.3 无机辅助原料	210	7.6.4 香皂的生产	219
7.4.4 香料与着色剂	211	7.7 肥皂的花色品种	220
7.5 钙皂分散剂	211	7.7.1 富脂皂	220
7.5.1 钙皂形成机理	211	7.7.2 美容皂和低刺激皂	220
7.5.2 钙皂分散剂的作用机理	211	7.7.3 药皂、除臭皂	221
7.5.3 钙皂分散力和钙皂必需量	213	7.7.4 彩纹皂	221
7.5.4 钙皂分散剂的结构和性能特点	213	7.7.5 透明皂	222
7.5.5 钙皂分散剂的复配规律	213	7.8 肥皂生产的质量控制	223

第 4 篇 洗涤剂分论

第 8 章 洗涤剂配方设计策略	226	8.15.1 洗面奶	255
8.1 通用硬表面洗涤剂	226	8.15.2 洁面膏霜	256
8.2 织物重垢洗涤剂	229	8.15.3 面膜	256
8.2.1 粉状重垢洗涤剂	229	8.15.4 沐浴露	257
8.2.2 液体重垢洗涤剂	231	8.16 洗手剂	257
8.2.3 无水液体重垢洗涤剂	233	8.16.1 液体洗手剂	257
8.3 特种织物洗涤剂	234	8.16.2 免洗洗手剂	258
8.4 干洗剂	235	8.16.3 摩擦型洗手剂	259
8.5 汽车清洗剂	236	8.17 发用洗涤剂	259
8.5.1 车辆表面清洗剂	236	8.17.1 调理香波	259
8.5.2 汽车玻璃清洗剂	237	8.17.2 止痒去头屑香波	260
8.5.3 其他汽车清洗剂	238	8.17.3 洗染香波	262
8.6 金属清洗剂	238	8.17.4 防晒洗发香波	263
8.7 家用电器清洗剂	240	8.18 剃须剂	265
8.8 玻璃清洗剂	241	第 9 章 预洗剂、增强剂、柔软剂、 挺括剂、纤维成型剂、 脱水辅助剂	267
8.9 卫生间清洗剂	242	9.1 预洗剂和洗涤增强剂	267
8.10 下水道清洗剂	244	9.1.1 预洗剂	267
8.11 餐洗剂	245	9.1.2 洗涤增强剂	268
8.11.1 餐洗剂的分类	245	9.2 织物调理剂	268
8.11.2 餐洗剂的卫生、安全要求	247	9.2.1 织物调理剂的作用机理	269
8.11.3 餐洗剂的典型配方	248	9.2.2 织物调理剂主成分	269
8.12 家居洗涤剂	250	9.3 挺括剂	273
8.12.1 墙纸清洗剂	250	9.4 纤维成型剂	274
8.12.2 家具抛光剂	250	9.5 脱水辅助剂	274
8.12.3 地板清洗剂	250	参考文献	275
8.12.4 地毯清洗剂	251	附录 洗涤剂部分标准	279
8.13 塑料和皮革制品清洗剂	252		
8.14 建筑物外墙清洗剂	253		
8.15 洗面奶、洁面膏霜、面膜、沐浴露	254		

第 1 篇 洗涤原理

第 1 章 洗涤原理简介

洗涤剂（detergent）就是按专门拟订的配方配制的产品，配方的目的在于产生和提高去污以及与之相关的性能，如增加观赏价值、使被洗涤物柔软、增加光泽、保持性能、延长使用等。

1.1 污渍

1.1.1 污渍的种类和性质

1.1.1.1 按被洗涤体划分污渍

(1) 人体污渍

人体污渍和被服污渍主要是从人身体皮肤分泌出来的油性污渍和皮脂。皮脂是游离脂肪酸、三甘酯、蜡、烃（主要是三十碳五烯）、胆固醇及其脂肪酸酯以及游离脂肪醇等复杂的混合物。人的皮脂含有大量的三甘酯和少量的游离脂肪酸。表 1-1 是测得的内衣污渍的成分。

表 1-1 内衣污渍的成分 单位：%

污 布	领	贴身衬衣	下身衣服	污 布	领	贴身衬衣	下身衣服
污渍成分				污渍成分			
游离脂肪酸	20.4	14.6	30.2	二甘酯	}14.2	}11.7	2.3
轻蜡	1.0	0.7	2.1	单甘酯			2.8
角鲨烷	4.2	2.6	10.6	脂肪醇			0.9
胆固醇酯类	13.2	10.0	2.3	蜡	—	—	21.0
胆固醇	1.7	2.2	1.5	含氮化合物	12.0	21.5	—
三甘酯	18.0	18.4	23.0	不明	—	—	3.4
灰分	3.8	3.3	—	NaCl	11.6	15.3	—

皮脂污渍在常温下是半透明的淡黄色膏状物质，进行热的曲线分析，吸热范围可到 48℃，其中 90% 在 37℃ 下融解。从衬衣上萃取下来的皮脂污渍与水的界面张力减少到 $(1\sim3)\times10^{-5}\text{N/cm}$ ，相当于极性高的表面活性剂。从这些污渍中分离出 1% 极性物质，将这些极性物与 0.7% 的橄榄油混合，橄榄油与水的界面张力从 $11.6\times10^{-5}\text{N/cm}$ 降低到 $1.6\times10^{-5}\text{N/cm}$ ，接近于皮脂污渍。油脂油污的介电常数与油酸接近。

当皮脂成膜时还和汗形成油包水型（W-O）或水包油型（O-W）乳液。通常，有约 10% 移到内衣上。皮脂由皮脂腺分泌，难以除去。皮脂中有 70% 为皂化物、30% 为脂肪酸以外的物质。脂肪酸是由皮脂中的三甘酯受到吸附于皮肤细胞或皮肤上的细菌脂肪酶水解而成。

油脂的脂肪酸组成与体脂脂肪酸不同之处在于含奇数碳和支链酸。当去污不彻底时，由于这些酸的氧化聚合而使衣服泛黄。蜡脂的组成相当复杂，含有 $\text{C}_{26}\sim\text{C}_{42}$ 的酯，其种类达 50 种以上。表 1-2 是 T 恤衫回收的油脂种类和脂肪酸组成；表 1-3 是 T 恤衫回收的油脂中蜡脂的脂肪醇组成。

表 1-2 T 恤衫回收的油脂种类和脂肪酸组成^① 单位: %

脂肪酸碳原子数	三甘酯	二甘酯	单甘酯	脂肪酸	蜡	胆固醇酯
12 : 0 ^②	1.0	1.2	0.5	1.0	痕量	痕量
12 : 1	0.4	0.4	0.3	0.3	痕量	痕量
i 13 : 0 ^③	痕量	痕量	—	痕量	—	—
13 : 0	0.5	0.3	0.4	0.2	0.2	痕量
13 : 1	0.2	0.3	痕量	痕量	痕量	0.5
14 : 0	10.5	9.4	10.8	8.3	3.8	3.1
14 : 1	5.2	3.9	3.6	2.0	9.0	8.2
i 15 : 0 ^③	3.0	2.0	2.5	1.8	2.0	1.6
15 : 0	6.1	5.6	4.3	5.2	4.0	4.6
15 : 1	2.9	2.0	2.4	2.3	4.9	3.7
16 : 0	21.4	23.1	22.7	33.0	10.0	14.3
16 : 1	22.4	22.5	15.4	16.0	39.0	30.0
i 17 : 0 ^③	4.0	3.5	2.0	2.5	3.0	2.5
17 : 0	2.0	2.4	1.3	3.5	5.1	7.1
17 : 1	2.3	2.2	1.4	2.4	4.6	2.7
18 : 0	2.2	4.2	4.6	5.0	1.7	2.6
18 : 1	12.0	14.5	25.4	13.5	8.5	12.7
18 : 2	3.2	2.0	1.2	1.2	1.5	2.2

- ① 穿着 1 天后的 T 恤衫, 用氯仿/甲醇 1 : 1 的混合溶液萃取回收的物质。
② 表示双键; : 0 双键数为 0; : 1 双键数为 1; 以此类推。
③ i 表示支链酸。

表 1-3 T 恤衫回收的油脂中蜡脂的脂肪醇组成 单位: %

碳原子数	饱和	不饱和	合计	碳原子数	饱和	不饱和	合计
12	0.5	0.3	0.8	20	8.0	14.0	22.0
13	0.2	痕量	0.2	21	0.5	6.2	6.7
14	5.8	0.2	6.0	22	4.1	6.0	10.1
15	2.3	0.2	2.5	23	1.0	3.2	4.2
16	7.4	0.6	8.0	24	2.7	6.0	8.7
17	5.0	1.5	6.5	25	1.2	0.7	1.9
18	13.5	0.5	14.0	26	痕量	痕量	痕量
19	0.7	4.5	5.2	27	痕量	痕量	痕量

从外部来的尘埃附着在皮肤保护膜的皮肤膜上, 进而与皮肤表面的角质片混在一起成 W-O 型的乳化, 附着在贴身穿的衣服上。在出汗多的时候, 转换成 O-W 型乳化, 这样反复形成 W-O 型 $\rightleftharpoons$ O-W 型的可逆变化, 但主要是 W-O 型。

皮肤膜可以使皮肤滑润, 由油脂和汗液组成。但是, 皮肤膜受空气和紫外线作用可能发生氧化变性。当表皮抗氧化能力下降时, 皮肤中的过氧化脂质的含量就可能升高。过氧化脂质与蛋白质亲和力强, 可使蛋白质和细胞膜变性, 引起上皮细胞变性和破裂。皮肤膜中过氧化脂质过高是黑皮病、变态性皮炎等皮肤病的致病因素之一。如不经常清洗皮肤, 皮肤表面的油脂量就要不断增多, 使毛孔堵塞发生痤疮。

皮肤膜附上尘土、油污或其他化学物质时, 也可能变性。长期使用的某些化妆品, 受空气和紫外线作用也有可能变质而刺激皮肤。

皮肤老化物也是一种人体污渍, 它是由于皮肤细胞的老化、脱落而形成的。一般常人每天可脱落 1~14g。脱落的皮肤细胞中含有细胞色素, 其主要成分是胡萝卜素、氧血红蛋白、黑色素等, 往往是这些物质与外界来的污渍粒子形成有色污渍。

从皮肤的表面不断地分泌出的汗是另一类人体污渍。汗本身不是严重污渍，但是它可以促进其他污渍的吸附。汗中的水分占99%，残留蒸发物占1%，在残留物中，有机物和无机物各半。无机物中氯化钠占50%，其余是钙、铜、铁、镁、钾、铵盐、硫、磷等物；有机物中尿素占一半，还有肌酸、肌酸内胺、葡萄糖、乳酸、脲酸、丙酮酸、精氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、赖氨酸、苯基丙氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸、缬氨酸以及一些维生素等。

汗由汗腺和大汗腺分泌，但是大汗腺分泌的汗黏度大且浑浊，内含蛋白质、碳水化合物、氨及少量铁离子。这种汗是人体体臭的来源，这是因为汗中的有机物被微生物分解成低碳数的脂肪酸之故。

(2) 被服污渍

① 油性污渍 油性污渍是纤维织物的主要污渍成分，这类污渍大都是油溶性的液体或半固体：动植物油脂、脂肪酸、脂肪醇、胆固醇、矿物油及其氧化物等。其中脂肪醇、胆固醇、矿物油不为碱所皂化，它们的憎水基与纤维作用力较强。

② 固体污渍 固体污渍是指煤烟、灰尘、泥土、沙、水泥、皮屑、铁锈和石灰等。它们与油脂、水混在一起黏附于织物的表面，其粒径一般在 $10\sim 20\mu\text{m}$ 。

③ 硅污渍 硅污渍的主要来源是表土的泥污，粒度的大小为 $10\sim 2000\mu\text{m}$ 、粒径在 $0.1\mu\text{m}$ 以下的污渍吸附在衣服上时，用普通的洗涤剂不可能将其完全祛除。

④ 炭质污渍 其代表是烟尘，汽车的轮胎是炭质污渍的发生源之一，普通汽车轮胎的炭黑含量是30%~40%，烟尘粒子的大小为 $40\sim 200\mu\text{m}$ ，容易吸附在疏水性的合成纤维衣服上。

⑤ 特殊污渍 这类污渍有食品污渍及人体分泌物，如汗、尿、血液、蛋白质、无机盐等。在常温下它们能被渗透而溶于纤维中，其中有的能与纤维发生化学作用而形成化学吸附，难以脱落。

(3) 住宅污渍

住宅污渍包括厨房、餐室、盥洗室、日常用具、地毯和地板污渍等。

(4) 餐具污渍

除了以上所述污渍外，还可能有肥料、农药、寄生虫卵甚至病菌的污染。

(5) 工业污渍 范围比较广泛，而且概念也是相对的。如铁锈及原棉的胶质并不是外来物，正常使用的防锈油在电镀前就成了污渍。

1.1.1.2 按污渍的化学成分划分

按照污渍的化学成分划分，污渍可分为以下几类：①水溶性污渍，无机盐、糖类、汗及尿等；②色素类，金属氧化物、碳酸盐、硅酸盐和炭黑（煤烟）等；③脂肪，动物油、植物油、矿物油和蜡等；④蛋白质，血液、蛋、奶和皮屑等；⑤碳氢化合物，淀粉；⑥来自水果、蔬菜、啤酒、咖啡和茶等可漂性污渍。

1.1.2 污渍的黏附

污渍在被洗涤物的表面上的黏附多种多样，大致有以下几种。

① 机械黏附 机械黏附力与污渍的性质及被洗涤物表面的特征（比如织物的粗细、纹状）和纤维特性相关。以机械力结合的污渍几乎可以用单纯的机械方法去掉。但当污渍的粒子小于 $0.1\mu\text{m}$ 时，就很难去掉。夹在纤维中间和凹处的污渍有时也难以祛除。

② 分子间力黏附 被洗涤物和污渍以分子间 Van der Waals 力（包括氢键）结合，如浆糊在玻璃上的黏附情况。衣料纤维中含羧基、羟基、酰胺基等活性基团和污渍中的脂肪酸、脂肪醇形成氢键而吸附油性污渍，油性污渍又吸引固体粒子，特别是容易黏附易聚合的不饱和油脂和易固化的流动态塑料类，使得污渍的祛除变得相对困难。

③ 静电力黏附 纤维素或蛋白质纤维表面在中性或碱性溶液中带有负电（静电），与一些在一定条件下带有正电的如炭黑、氧化铁等固体污渍粒子有着强静电吸引力而产生黏附。另外，水中含有的钙、镁、铁、铝等金属离子在带负电的表面（如纤维）和带负电的污渍粒子之间形成多

价阳离子桥,从而使带负电的表面黏附上带负电的污渍。静电结合力相对比机械力强,可用表面活性力及溶解力除掉。

④ 化学结合力 污渍和被洗涤体发生化学结合,形成离子键或共价键,比如铁锈。这类污渍需要采用特殊的化学处理方法使之溶解去掉。

1.2 污渍的祛除

1.2.1 油污-油腻污渍的祛除

油腻性污渍是含酯、羧基的脂肪物质。主要是脂肪酸三甘酯、二甘酯和单甘酯、脂肪酸等。碳链在至少 12 个碳的饱和脂肪酸三甘酯在室温下成半结晶状。

油腻性污渍是以小结晶粒子的形式存在于基质上(中)的。对于一个给定的三甘酯,如果结晶粒子大,即结晶得好,则其熔点随之增加。融化油腻污渍所需的温度显然也随着物质结晶的程度趋好而增加。油腻污渍结晶得越好,越难以祛除。链中至少含有一个碳碳双键,如油酸三甘酯的油腻分子,其熔点较低。但由于不饱和键的存在,使其容易参与化学反应。在加热时,双键会氧化和聚合而成为不溶物质而不容易祛除。

柴油等污渍,其油和水之间的表面张力可高达 50mN/m,这就意味着如果迫使油水界面接触需要大量的能量。

另一种油性污渍是存在于皮肤中的一种低熔点的 30 碳的不饱和烃,它对皮肤有润滑作用,如果祛除,将对皮肤产生刺激。这是在设计人体洗涤剂时应该考虑到的。

对于油污-油腻性污渍的祛除可从以下几个方面进行解释。

1.2.1.1 卷缩与润湿

大部分油污和油腻污渍在 40℃ 以上时是液体。热分析研究表明,即使在室温下,固体的油污也含有相当数量的液体物质。而这些液体物质可润湿大部分织物,具有扩散到整个表面的倾向,它们或多或少能形成一个严密的覆盖层。对于液体油污,洗涤时的卷缩(rolling-up)机理是最重要的洗涤机理。

可以把被洗的衣服简化成平滑的固体表面,上面附着的是液体的油性污渍。在衣物的固体、油、空气三相的界面上,油的接触角是 0° ,将这个固体上的油垢放在洗涤浴中(表面活性剂的稀溶液)浸渍后,就发生了变化,如图 1-1 所示,从左向右随着时间进行而卷缩。

在卷缩过程的某时刻,卷缩如图 1-2 所示。油滴 O 的接触角是 θ ,在平面固体 S 上由水相 W 围绕。在固相、油相、水相的界面线上(在断面图上点是点)油滴受挤压,其卷缩力是 R。

$$R = \gamma_{OS} - \gamma_{WS} + \gamma_{OW} \cos \theta \quad (1-1)$$

$$\Delta j = \gamma_{OS} - \gamma_{WS}$$

式中, Δj 是固体上的油相在每单位面积上的水相上放置时表面力减少的量,油的卷缩力由式(1-1)直接写成式(1-2)。

$$R = \Delta j + \gamma_{OW} \cos \theta \quad (1-2)$$



图 1-1 油性污渍从左向右进行卷缩

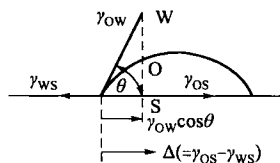


图 1-2 卷缩过程中的断面图

γ —表面张力;下角标表示每个表面张力的表面;

S—固体基质;O—油污;W—洗涤浴

在空气中,油的接触角几乎是近似于 0° ,但在洗涤过程的洗涤浴中,由于衣服吸附了表面活性剂, γ_{ws} 变小,而 Δj 变大。 R 是正值时,油滴被挤压, θ 随着时间进程而增加, θ 超过 90° ,式(1-2)的第二项是负值,随着 θ 的增大第二项的绝对值变大。此时,两种情况有所区别:① $\Delta j > \gamma_{ow}$ 时,接触角 θ 从 0° 变到 180° , R 均为正值,且逐渐减小,当 $\theta=180^\circ$ 时,则完全变成球形而卷离;② $\Delta j < \gamma_{ow}$ 时(实际上这种情况多),随着接触角增加 R 逐渐减小,直到接触角到达某一个值 θ_0 时。 $R=0$,卷离停止,即式(1-2)变成式(1-3), θ_0 是水溶液前进、油后退时的平衡接触角。

$$-\cos\theta_0 = \Delta j / \gamma_{ow} \quad (1-3)$$

卷离时,被洗衣物的表面亲水性越强越容易洗涤。接触角为 180° 时,油性污渍容易脱离,达不到 180° 卷离则不完全。平衡接触角 θ_0 比 90° 大时,在洗浴中按照水力动力学的规律,由流动而产生的相对密度差产生了浮力,油滴则如图1-3中按从左向右的状态进行,而 θ_0 几乎保持一定。油在衣服上附着的面积逐渐变小。

根据水力动力学规律,油滴容易发生变形,由于吸附表面活性剂 γ_{ow} 显著降低。但是在亲油性的衣服表面的油性污渍,平衡接触角 θ_0 保持在 90° 以下时,由于水力学的作用油滴被拉长、接触角变小,从这里破碎,大部分油被除去,接触角 θ_0 范围内的小油滴残留在衣物上,从卷缩理论上看油污的除去并不完全(图1-4)。

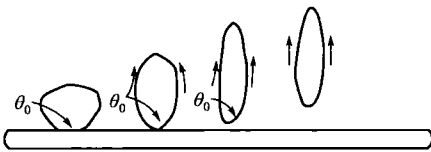


图1-3 由于水的流动和浮力油滴的完全除去($\theta_0 > 90^\circ$ 时)

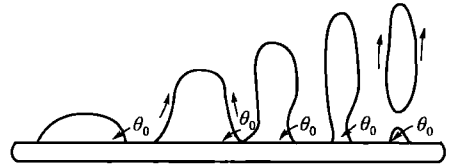


图1-4 由于水的流动和浮力作用大油滴不完全除去($\theta_0 < 90^\circ$ 时)

油滴达到平衡接触角时,洗涤是自动进行的,油滴完全被置换必须做功。在不完全的卷缩下达到平衡时,油滴是凹进的球体部分的底面积 A_0 与衣物接触。将球体凹进的曲面表面积叫 A_1 ,这个油滴成球形时表面积为 A_2 时,则除掉油滴所需的功为 W_R 。

$$W_R = A_0(\gamma_{os} - \gamma_{ws}) + (A_1 - A_2)\gamma_{ow} \quad (1-4)$$

而

$$\gamma_{os} - \gamma_{ws} = -\gamma_{ow} \cos\theta_0$$

从以上得到:

$$W_R = [-A_0 \cos\theta_0 + (A_1 - A_2)]\gamma_{ow} \quad (1-5)$$

A_0 、 A_1 、 A_2 可用油滴的体积 V 与平衡接触角 θ_0 的几何计算推出,于是:

$$W_R = \pi^{1/2} (3V)^{1/2} [4^{1/2} (2 - 3\cos\theta_0 + \cos^3\theta_0)^{1/2}] \gamma_{ow} \quad (1-6)$$

在被洗衣物与油性污渍一定的状况下, W_R 是受表面活性剂影响的,任意情况下,

$\pi^{1/2} (3V)^{1/2} = 1$,即 $V = \frac{1}{3\sqrt{\pi}}$ 时油滴除去的功:

$$W_R(V) = [4^{1/2} (2 - 3\cos\theta_0 + \cos^3\theta_0)^{1/2}] \gamma_{ow} \quad (1-7)$$

由式(1-7)看出 $W_R(V)$ 就是表面能力(N/cm),这个值越小,除掉油污越容易。

在尼龙纤维薄膜上流动的轻蜡油,在洗涤时把洗涤剂溶液的浓度增加, γ_{ow} 、 $W_R(V)$ 、 Δj 的情况如图1-5所示。洗涤剂浓度增加时 γ_{ow} 减少, Δj 增加, $W_R(V)$ 降低,促进油污的除掉。

在卷缩理论中,衣服和油性污渍对表面活性剂的吸附量以及被洗衣物的材料都与去污效果有关。衣物表面不平

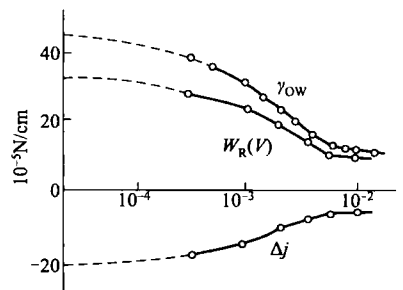


图1-5 在尼龙薄膜上流动的轻蜡油与洗涤浓度(mol/L)及 γ_{ow} , Δj , $W_R(V)$ 之间的关系

滑，像图 1-6 那样垂直的圆形变扁的时候，特别是油污进入穴孔时，即使 θ_0 在 180° 油滴也不会被除掉。此时，在 γ_{ow} 高的地方由于水力学的作用，油污从穴孔里被除掉是有可能的。亲水性纤维的衣物在洗涤时膨胀湿润的时候，卷缩现象会显著加速。水在纤维上浸透时，纤维被水合， γ_{ws} 值降低， θ_0 值增大，此时， γ_{os} 值与 γ_{ow} 值相近。

衣物上油污太多，在衣物上完全形成油膜时，衣物、油污、洗涤液三相没有界面线，则不发生卷缩。

如果从润湿的角度来分析，洗涤是一个润湿竞争的过程。固体和油滴与表面之间的夹角可作为润湿的量度。图 1-7 描绘了这个角随着表面张力的降低而减小的情况。

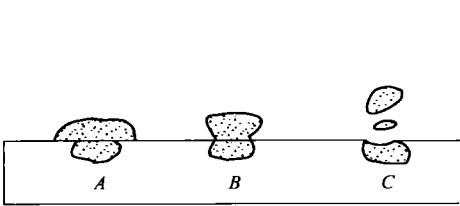


图 1-6 进入纤维穴孔中的油滴污渍不完全除去

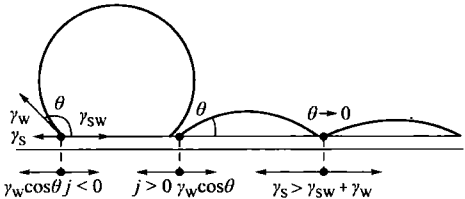


图 1-7 固体表面润湿图示

润湿状况可以 YOUNG 方程来描绘：

$$j = \gamma_s - \gamma_{sw} = \gamma_w \cos \theta \tag{1-8}$$

式中 j ——润湿张力，mN/m；

γ_s ——基质-空气表面张力，mN/m；

γ_{sw} ——基质-液体表面张力，mN/m；

γ_w ——液体-空气表面张力，mN/m；

θ ——在润湿液体中的接触角，度（°）。

由式(1-8)可知，只有当 θ 为零、 $\cos \theta$ 为 1 时，即只有当液滴自发在固体表面扩散时才能实现固体表面全部润湿。对于给定的一个具有低表面能的固体表面，各种液体在 $\cos \theta$ 和表面张力之间有一个线性联系。

当 $\cos \theta = 1$ 时， γ_s 有极值，这是一个固体常数，此时表面张力 γ_c 为临界表面张力。这意味着只有当液体的表面张力等于或低于给定的固体的临界表面张力时，其在固体表面上的扩散才可以自发进行，才可能彻底润湿。表 1-4 综合了几种合成物质的临界表面张力数据。

表 1-4 几种合成物质的临界表面张力

聚 合 物	20℃ 临界表面张力 $\gamma_c / (\text{mN/m})$	聚 合 物	20℃ 临界表面张力 $\gamma_c / (\text{mN/m})$
聚四氟乙烯	18	聚乙烯醇	37
聚三氟乙烯	22	聚氯乙烯	39
聚氟乙烯	28	乙二醇-对苯二甲酸共聚物	43
聚乙烯	31	己二酸-己二胺共聚物(聚酰胺)	46
聚苯乙烯	33		

在表 1-4 中，聚酰胺的临界表面张力 γ_c 为 46mN/m，这样大的表面张力使得一般的表面活性剂都可达到润湿。而聚四氟乙烯的临界表面张力仅为 18mN/m，只有用特殊的氟表面活性剂才能将其润湿。由此，对于给定的润湿条件，式(1-8) 可以用来简化选择适当表面活性剂的过程。

严格地说，上述所谓表面全部润湿的情况只有在通过吸附、 γ_{sw} 趋于零时才会发生。在实际的洗涤和清洁过程中，因为固体表面不规则地覆盖有油污和油腻，情况要复杂得多。图 1-8 描绘了在润湿表面上洗涤液与油污竞争的情形。

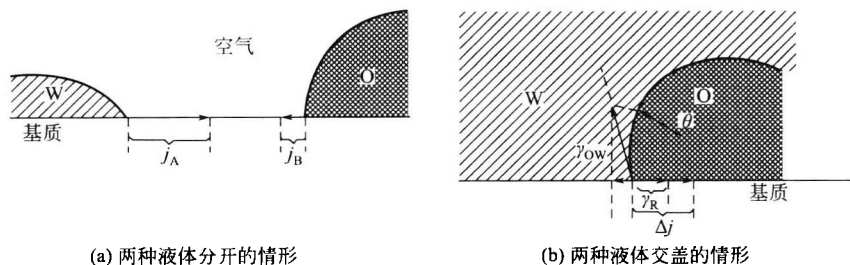


图 1-8 两种液体在润湿表面上竞争吸附

(W 为洗涤液; O 为油污)

如果这两种液滴在固体表面上彼此接近,那么就有两种润湿张力作用于固体表面上。如果两种液滴直接接触,就形成了一种普通的洗涤表面。两种液体的表面张力之差 Δj ,即所谓油污偏差张力,在接触的方向起作用。而表面张力 γ_{ow} 在基质表面上发挥作用,但是取相反的符号,其幅度为 $\gamma_{ow} \cos \theta$, θ 是油污 O 的接触角。总作用力,即接触力 R 由式(1-9)表示 [即为式(1-2)]:

$$R = \Delta j + \gamma_{ow} \cos \theta \quad (1-9)$$

当两种液滴之间的接触张力 Δj 值增加时, γ_{ow} 值减少。当接触角为钝角时, $\gamma_{ow} \cos \theta$ 值为负值。从方程(1-2)来看,有两种因素对油污液滴的穿透都起作用。在这个过程中,一个表面先由油污液滴润湿,而后再被水润湿,这个复杂的过程就是所谓的“卷缩”过程。但是在许多人为的情况下,卷缩并不是一种自发的现象。而更多的情况,则只有施加机械能时才能使得油污液滴卷缩。所需要的能量与表面张力 γ_{ow} 成正比,随着表面活性剂的浓度的增加而减少。

业已证明,液体油污的祛除中,表面活性力是一个基本作用力,而且,这个力越小洗涤越有效。比如,减少表面活性力的方法之一就是建立一个由不同表面活性剂组成的吸附层。图 1-9 就是当阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂的总值为一定时,各自不同比例对表面张力的影响(浓度为 1mmol/L , 30°C , 水硬度 1.424mmol/L)。甚至在一种表面活性剂中加入少量的另一种表面活性剂也可以引起表面张力的很大变化。当阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂之比为 $4:1$ 时,表面张力达到最小值。这是因为,在表层存在小量的非离子表面活性剂,减少了阴离子基团的负电荷的相互排斥,因而导致吸附增加。当表面活性剂的浓度较低时,也就是在临界胶束浓度之下时,这种现象尤其明显和重要(图 1-10)。任何纤维、任何含颜料和油污的疏水性污渍,都存在上述现象,所以,在研究洗涤剂的配方时,应精心考虑表面活性剂和助剂的组成,以降低表面张力。

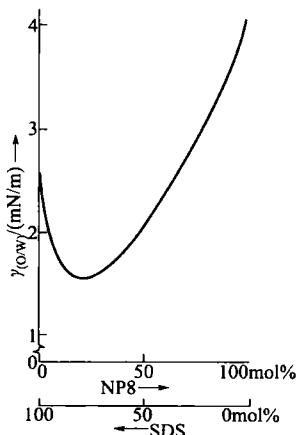


图 1-9 表面活性剂混合体系对水-橄榄油系统表面张力的影响
SDS—十二烷基硫酸钠;
NP8—壬基酚聚氧乙烯醚(E08)

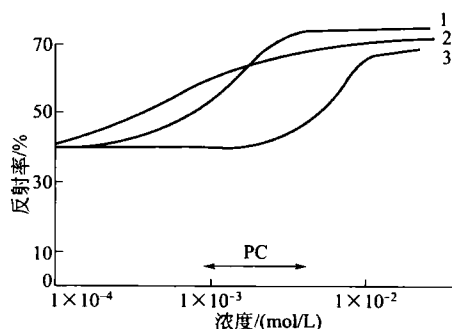


图 1-10 十二烷基硫酸钠(SDS)和壬基酚聚氧乙烯醚(NP8)(EO8)混合表面活性剂对于洗涤效率(反射率)的影响
1—NP8; 2—SDS; 3—SDS:NP8=4:1
(图中以 NP8 浓度表示)

图 1-10 中 PC 表示所用表面活性剂的浓度范围, 试验污渍组成为脂肪、炭黑、煤烟和氧化铁, 去离子水, 30℃, 浴比 1:12, 所用纤维为树脂改性棉纤维。

1.2.1.2 乳化

乳化去污是指油污靠洗涤剂的乳化作用去污。例如, 脂肪酸、脂肪醇、胆固醇等极性油和矿物油的混合物与表面活性剂水溶液接触时, 油水界面能接近于零或等于零 ($10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ mN/m}$)。此时能发生自发乳化而祛除, 但一般乳化去污法全辅以机械力, 并且乳化机理与卷缩机理和润湿竞争机理相辅相成。

1.2.1.3 溶解与增溶

当增加表面活性剂的浓度时, 导致表面上的张力和溶液表面张力降低, 直到达到一个重要的时刻: 表面活性剂胶束的形成, 此时的浓度称作临界胶束浓度。

油性污垢在任何临界胶束浓度以上的表面活性剂的水溶液中都被溶解。被溶解油的量与油的种类和表面活性剂的胶束构造 (即形成胶束的表面活性剂分子的数目与排列) 有关。一般胶束是 50~400 个表面活性剂分子, 疏水基 (亲油基) 在内侧, 亲水基向着水溶液中的方向成为球形的整体。图 1-11 是表面活性剂胶束溶解油增溶的概念图。

脂肪烃、芳香族或者卤族烃类等烃类在胶束内的疏水部分被溶解 [图 1-11(a)], 高级醇、脂肪酸等极性油在胶束中与表面活性剂分子平行或者形成混合胶束被溶解 [图 1-11(b)], 一些两个极性基的化合物在胶束外部的极性部分被溶解 [图 1-11(c)], 极性物质在聚氧乙烯型非离子表面活性剂的亲水基聚乙烯的部分溶解 [图 1-11(d)]。

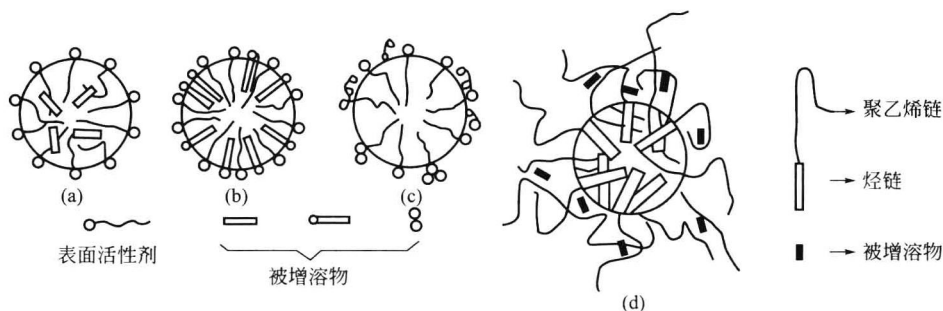


图 1-11 表面活性剂胶束溶解油增溶的概念图

在祛除油污时, 增溶作用的重要性相对比较大。对于阴离子表面活性剂, 通常使用时都不超过临界胶束浓度, 供给增溶的胶束是很少的, 因此, 油污并不期待用增溶办法除掉。可是, 非离子型表面活性剂临界胶束浓度很小, 大量的油污是由于增溶作用除掉的。在去污的实际过程中, 增溶作用是很重要的, 在卷缩和乳化作用下没有除掉的少量油污被进一步除去。它不要求洗涤时必须保持一定温度, 也不要求油污一定是液体状态。但在此浓度之上, 溶液表面和溶液内部界面活性变化很小。在临界胶束浓度 (cmc) 时, 油污的祛除效果也达到上限。图 1-12 描绘了油污从羊毛纤维上的祛除曲线。

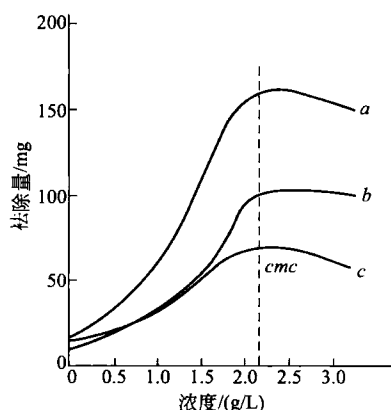


图 1-12 油污从羊毛纤维上的祛除曲线

a—4.6%油污涂布; b—3.3%油污涂布;
c—2.2%油污涂布

可以推论, 有效的污渍祛除是来自个别表面活性物质, 而非非胶束的作用。文献中所报告的临界胶束浓度是基于纯溶液的表面活性剂的浓度, 而实际洗涤过程中表面活性剂总是无一例外地吸附于各种表面上, 这就意味着在溶液中表面活性剂的浓度是相应减少的。溶液中的表面活性剂的浓度才是真实浓度。

1.2.1.4 混合相的形成

洗涤剂的个别组分（主要是表面活性剂）穿透到油污相中，形成一种新的各相异性的混合相，也引起水-油界面张力的变化，此时可见到液晶混合相（Liquid-crystalline Mixed Phases）的成长。比如，在橄榄油-油酸-十二烷基硫酸钠的体系中，液晶的形成可促进污渍从织物表面上祛除。条件是需加入电解质。

当表面活性剂从水溶液中结晶时，它们之间强烈地相互作用形成常见的液晶。此时表面活性剂的结晶中夹带一些溶剂，它们以极性基结合的形式存在于晶体之中，形成水合物。水合物常有一定的组成和形态，它们是晶体，但与晶体又不同，称为液晶（Liquid Crystal）或介晶相（Mesophase），兼具晶体和流体性质。通过 X 光观察，至少有一个方向高度有序。

在液晶存在下，油的熔点（穿透温度）和表面活性剂的 Krafft 点降低了。也就是说，固体油污没有必要融化就可被祛除。

图 1-13 显示了十二醇-辛酸钾液晶混合相的形成对于污渍祛除的效应。如果在洗涤物品的表面形成液晶的条件下洗涤，则十二醇可从纤维表面完全祛除。如果不能形成液晶，根据缓慢的卷缩作用，有少量的污渍从聚酯纤维祛除。

图 1-13 中曲线 *a* 的前段无液晶混合相形成；曲线 *a* 的后段有液晶混合相形成（在 90min 后加入 0.5mol/L KCl）。

1.2.1.5 结晶集合体的破坏

这种机理认为黏附于被洗涤物表面上的混合污渍形成结晶集合体，它不能与表面活性剂形成液晶，它的祛除是由于洗涤剂水溶液深入结晶集合体内部，使结晶破坏而导致污渍的分散而祛除。

1.2.1.6 特殊电解质的影响

一般来说，电解质仅具有间接作用，即只有当阴离子表面活性剂吸附于洗涤物品表面时才有这个可能。电解质的加入导致洗涤物品表面的双电层的压缩，但需注意到，在有的电解质（如氯化钠、氯化钾）中，能形成络合物的三聚磷酸钠和柠檬酸钠对洗涤效果的影响存在很大差别。图 1-14 明显描绘了这些电解质的区别。

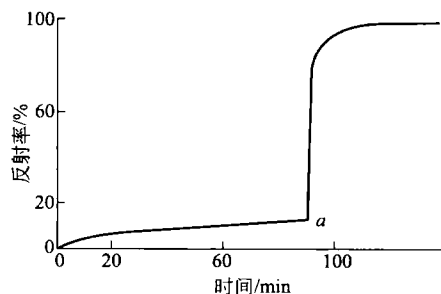


图 1-13 2%的辛酸钾对于涂有十二醇的聚酯纤维的清洗效果

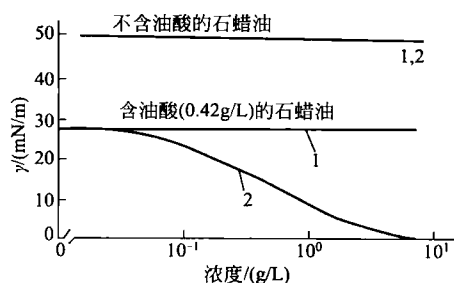


图 1-14 电解质对于石蜡油-二次蒸馏水系统的表面张力的影响 (25℃)
1— Na_2SO_4 ；2— $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

在含高度非极性油污的体系中，硫酸钠和三聚磷酸钠在对表面张力的作用上没有区别。而向石蜡油中加入少量油酸时，区别就明显了。硫酸钠对表面张力无影响，而三聚磷酸钠大大地减少了表面张力。看来，形成络合物的电解质有利于通过界面穿透脂肪酸，使得液-液表面张力减少。这些物质激活了表面活性剂，这对于除去脂肪（即富于脂肪酸的物质）非常有效。表 1-5 的结果说明，这不仅是在碱性介质中形成肥皂的作用，比如，在用氢氧化钠和氢氧化钾的情况下，表面张力明显比用三聚磷酸钠大，而在后者的情况下，pH 值还低一些。

表 1-5 无表面活性剂的碱溶液和三聚磷酸钠溶液的表面张力

物 质	浓度/(g·L)	表面张力 (mN·m)	pH 值	水硬度/°d
NaOH	0.14	0.8	10	16
KOH	0.21	0.9	10	16
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	2.0	0.09	9	16
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	2.0	0.07	9	0

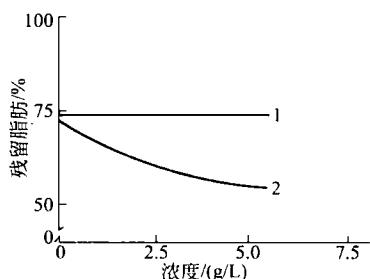


图 1-15 脂肪污渍从聚酯-棉混纺纤维上的祛除是电解质浓度的函数
1— Na_2SO_4 ；2— $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

图 1-15 是电解质引起的油-水表面张力的变化对于液体油污祛除的影响，模拟洗涤试验采用脂肪-聚酯/棉纤维体系进行。图中横坐标是以电解质浓度表示的。试验条件：脂肪污渍量为 $12\text{g}/\text{m}^2$ ，浴比 1:30，洗涤 30min， 40°C 。

硫酸钠的水溶液对油腻污渍的祛除率为 25%，而三聚磷酸钠可将油腻祛除至 45%，可见这类可减少表面张力的络合剂加入到洗涤剂中有利于增强洗涤效应。

1.2.2 颜料污渍的祛除

1.2.2.1 黏附和取代理论

这种理论认为固体粒子或多或少黏附于平滑表面。该理论起始于 Der jaguin-Landau-Verwey-Overbeek 理论 (DLVO)。这个理论本来是用于解释絮凝和凝聚作用的，但也可以以修正的形式说明洗涤过程。根据这个理论，势能是粒子与纤维的距离的函数，由图 1-16 可以看出，势能存在极大值。

势能曲线上的最小值相当于粒子与纤维处于可能的最近的距离，并由此可确定这个距离。势能的最大值是将粒子从纤维上除去，或是将其移至一定距离必须越过的能垒。如果势能能垒较小，则黏附的粒子容易祛除。相反，如果能垒较高，已经在洗涤液中的粒子也较少，可能重新黏附于纤维上。

如果粒子黏附在纤维上，则在整个外表面上形成一个普通的双电层。但在洗涤过程中，会形成一个扩散双电层，使得体系中的自由能减少。双电层的自由能是距离的函数，当两个双电层之间趋近于无相互作用力时，自由能趋近极值。由于双电层的两个表面的存在，必须施加两倍的力，使得粒子与基质接触。如图 1-17 中的 $2F$ 。

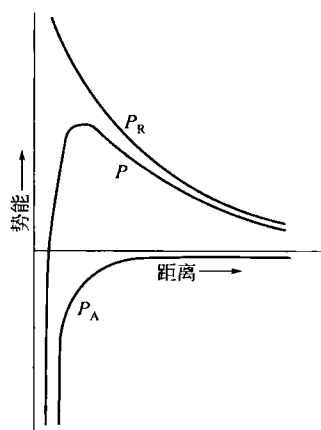


图 1-16 吸引势能 P_A 、排斥势能 P_R 和总势能 P 与粒子到纤维表面距离的函数关系

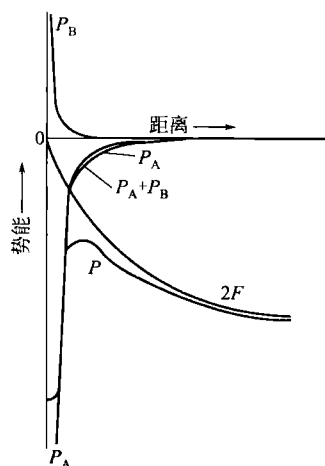


图 1-17 除去黏附的粒子的势能图
 P_B —Born 排斥能； P_A —Van der Waals 吸引能；
 F —双电层自由能； P —总自由能曲线