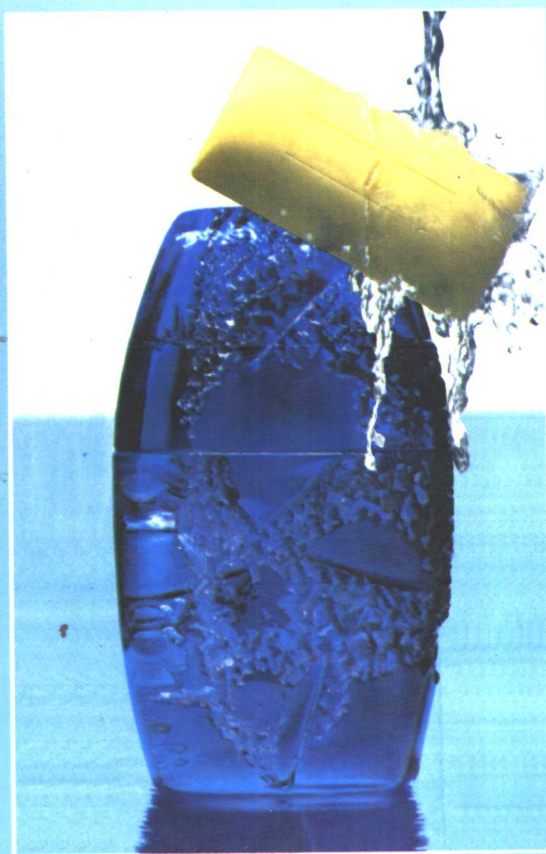


美容专业系列教材

日化产品学

王福康 郑林 编



中国纺织出版社

内 容 提 要

本书是“美容专业系列教材”中的一册。本书从培养美容专业人才的需要出发,选择个人和家庭清洁用品作为主要内容,其中包括洗涤用品、牙膏、肥皂、皮革光亮剂、防霉防蛀剂等产品,并有少量篇幅涉及工业清洁用品。内容包括原料选用、配方原理、产品性能检测及生产工艺,最后还对日化产品生产中的常用设备作了简单介绍。本书可作为美容专业教材,也可供广大消费者使用。

图书在版编目(CIP)数据

日化产品学/王福赓,郑林编 - 北京:中国纺织出版社,
1998

美容专业系列教材

ISBN 7-5064-1446-5/TQ·0006

I 日… II ①王… ②郑… III 日用化学品-化工产品-
教材 IV R767.9

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 20358 号

责任编辑:曹炳楠 责任校对:余静雯
责任设计:李 然 责任印制:刘 强

中国纺织出版社出版发行
地址:北京东直门南大街 6 号
邮政编码:100027 电话:010-64168226
中国纺织出版社印刷厂印刷 各地新华书店经销
1998 年 10 月第一版第一次印刷
开本:787×1092 1/16 印张:9
字数:218 千字 印数:1—3000 定价:18.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

前 言

“手术刀不如剃头刀”是前一时期人们对社会上分配不公的一句流行语,反映了科学技术的社会地位和价值还没有真实体现出来。随着改革开放的不断深化,这种现象正在改善。

但从另一个角度来看,随着人民生活的不断提高,“剃头刀”所象征的美容美发行业已不是以前人们所想象的只需不高文化水平的熟练工作行当,而是融合了传统技艺和现代科技,集化工、机电、医学、美学、服饰、经济等为一体的综合性应用学科,它已在第三产业中迅速成长,从而推动了化妆品行业的同步发展。

目前,尽管美容美发行业发展很快,但是鱼龙混杂、良莠不齐,总体水平还不高。

要提高美容行业的水平,除了加强管理以外,迫切需要的是培养具有高知识、高素质的美容人才。基于这一考虑,上海纺织高等专科学校自1994年起创办了三年制大专学历日化美容专业,经过三年多的专业建设,教学大纲、教学计划和教材(讲义)不断完善。为更好发挥其社会功能,应中国纺织出版社之约,我校组织本校教师和兼职教师编写了《日化产品学》、《化妆品学》、《中西医学美容》、《美容》和《形象设计》五本教材,供大专美容专业使用,也可作为有关专业人士的参考书。

由于缺乏美容类专业教材的编写经验,故本套教材还会存在一些缺点和不足,敬请读者批评指正,以便修正。

朱天申

1998 年

目 录

第一章 洗涤剂概述	(1)
一、洗涤剂的演变概况和发展趋势	(1)
二、洗涤剂的分类	(2)
三、污垢及其载体	(2)
四、洗涤过程和去污原理	(5)
五、影响洗涤作用的因素	(7)
第二章 洗涤剂常用原料及配制原则	(10)
一、表面活性剂结构对洗涤的影响	(10)
二、洗涤剂中常用的表面活性剂	(12)
三、无机盐类助洗剂	(18)
四、三聚磷酸钠的代用品	(20)
五、抗污垢再沉积剂	(21)
六、漂白剂和荧光增白剂	(22)
七、酶制剂	(24)
八、抗静电剂和柔软剂	(25)
九、稳泡剂和抑泡剂	(25)
十、洗涤剂配方的研究	(26)
第三章 衣用洗涤剂	(29)
一、洗衣粉的配方与成型	(29)
二、洗衣粉的质量标准	(32)
三、衣用液体洗涤剂	(35)
四、预去斑剂及干洗剂	(40)
第四章 厨房用洗涤剂	(43)
一、厨房用洗涤剂的分类及性能要求	(43)
二、餐具洗涤剂的配制	(44)
三、餐具洗涤剂的质量标准	(46)
四、蔬菜水果洗涤剂	(48)
五、炊具及厨房设备清洗剂	(49)
第五章 肥皂	(51)
一、肥皂的性质	(51)

二、用于制皂的油脂	(52)
三、皂化法制备皂基	(56)
四、脂肪酸中和法制备皂基	(58)
五、洗衣皂	(60)
六、香皂	(61)
第六章 口腔卫生用品	(63)
一、口腔卫生	(63)
二、牙膏的基本性能	(64)
三、牙膏的原料	(65)
四、特种牙膏用的添加剂	(68)
五、牙膏的生产	(70)
六、牙膏的质量标准	(73)
七、含漱水	(74)
第七章 硬表面清洗剂	(76)
一、居室用清洗剂	(76)
二、浴室用清洗剂	(79)
三、厕所清洁剂	(80)
四、金属清洗剂	(81)
五、汽车用清洗剂	(83)
第八章 皮革擦亮与涂饰用品	(85)
一、皮板的结构及制革工艺概述	(85)
二、皮革上光剂	(88)
三、皮革涂饰剂	(92)
第九章 防菌防霉和防蛀用品	(96)
一、引起霉变和腐败的微生物	(96)
二、防霉剂的应用	(98)
三、食毛蛀虫的危害	(103)
四、羊毛防蛀剂	(104)
第十章 日用化学品生产设备	(106)
一、搅拌与乳化设备	(106)
二、粉类制品生产设备	(111)
三、膏霜类生产设备	(118)
四、灭菌和灌装设备	(119)
五、日用化学品辅助生产设备	(122)
参考文献	(134)
编后记	(135)

第一章 洗涤剂概述

一、洗涤剂的演变概况和发展趋势

(一) 洗涤剂的演变概况

洗涤剂是人们日常生活和工业生产中不可缺少的日化产品。洗涤剂的作用除了提高去污力以外,还能辅以其他功能,如赋予织物的柔软性、金属的防锈、玻璃表面防止吸附尘埃等。

肥皂是最早的工业化生产的洗涤清洁用品。虽然它有不耐硬水的缺点,但已沿用了很久。直到第一次世界大战时期,德国首次生产了烷基萘磺酸盐作为合成洗涤剂。在 20 世纪 20 年代末至 30 年代初,合成了长链脂肪醇硫酸盐,作为中性洗涤剂的主要原料。以后又相继出现四聚丙烯烷基苯磺酸盐,直链烷基苯磺酸盐及非离子表面活性剂等合成原料用于配制洗涤用品,使洗涤剂的性能不断改善。在 20 世纪 50 年代初各种磷酸盐大量用于洗涤剂。由于新原料的问世及配制技术的发展,在近 20 年内出现了许多洗涤用品的新品种。如各种二合一、三合一的香波,加酶洗涤剂,多功能洗涤剂等。

随着经济的发展和人们物质生活水平的提高,世界洗涤用品的产量逐年增加。在 20 世纪 80 年代初,世界肥皂、洗涤剂等清洁用品的年生产总量已超过 3000 万吨。根据 1988 年的统计资料,经济发达国家洗涤用品的人均消费量已超过 30kg/年,世界平均人均消费水平为 8.2kg/年。

近十余年来,我国洗涤剂的生产也有很大发展。1980 年全国合成洗涤剂产量为 39 万吨,到 1993 年已增加到 166 万吨,但人均消费量仍远低于世界平均水平。因此,在我国洗涤剂的生产和品种开发是有广阔前景的。

(二) 洗涤剂的发展趋势

由于市场的需求及洗涤剂配制技术的研究进展,洗涤剂的品种有了很大的发展。其总的发展趋势可以概括为以下几个方面:

(1) 适应环境保护方面的要求,减少洗涤剂排放后对环境的污染。由于具有侧链的烷基比直链烷基难以生物降解,洗涤剂中的四聚丙烯苯磺酸盐已被直链烷基苯磺酸盐所取代。大部分发达国家已有明文规定在洗涤剂中禁用四聚丙烯苯磺酸盐。

洗衣粉中常用的助剂磷酸盐类已使用了数十年之久,但大量的磷酸盐排入水中,会使水质过营养化而导致藻类大量繁殖,破坏了水域的生态平衡而污染水源。因此洗涤剂配方将向低磷型和无磷型方向发展。例如配制不含磷酸盐的液体洗涤剂,在洗衣粉中以沸石代替三聚磷酸盐等。

(2) 以多种表面活性剂配方代替单一表面活性剂配方。通过非离子表面活性剂与离子型表面活性剂复配所产生的协同效应,可提高洗涤力并控制泡沫。现在还出现了肥皂与合成表

面活性剂复配的洗涤用品,其洗涤力与抗硬水等性能均优于肥皂。

(3)开发洗涤能力受温度影响较小的洗涤剂。可以用冷水洗涤而仍有较好的洗涤效果,以达到节能的目的。

(4)洗涤用品向专用型方向发展,以便根据洗涤对象更好地发挥其作用。例如衣用洗涤剂有重垢型洗涤剂,轻垢型洗涤剂,羊毛衫洗涤剂等。居室用清洁剂有厨用清洁剂、厕所清洁剂、玻璃清洁剂等。

(5)随着洗衣机的日益普及,洗衣粉由高泡型向低泡型和制泡型(或控泡型)方向发展。高泡型洗涤剂使用时产生大量的稳定泡沫,且不易漂洗,不适宜用于洗衣机。低泡型洗涤剂在洗衣时几乎不产生泡沫,但不符合消费者的习惯。制泡型洗涤剂在洗衣时有泡沫感,在漂洗时随着洗涤剂浓度的降低则泡沫很快消失。

(6)合成洗涤剂由单一的粉状向液体、浆状、浓缩型等多种外观形态转变。

二、洗涤剂的分类

按照分类依据的不同,洗涤剂可以有多种分类方法。

(1)按配方中表面活性剂结构不同进行分类:可分为阴离子型洗涤剂、非离子型洗涤剂、两性离子型洗涤剂和少量特殊的阳离子型洗涤剂。

(2)按表面活性剂原料来源分类:可分为皂类洗涤剂(以天然油脂为原料)和合成洗涤剂(主要以石油化学制品为原料)两大类。在合成洗涤剂中又可分为石油系合成洗涤剂和高碳醇系合成洗涤剂(以脂肪醇为原料)。

(3)按洗涤剂外观形态分类:通常可分为粉状(粒状)洗涤剂、块状洗涤剂、膏状洗涤剂、浆状洗涤剂、液体洗涤剂等。

(4)按洗涤剂去除污垢的类型分类:可分为重垢型洗涤剂及轻垢型洗涤剂两大类。重垢型通常指适合洗涤棉、麻织物的洗涤剂,这类织物常制成内衣,其衣物的污染程度往往较严重。轻垢型洗涤剂通常指适合洗涤毛、丝等精细织物的洗涤剂,这类织物常制成外衣,其衣物的污染程度较轻,洗涤蔬菜、水果的中性洗涤剂也属轻垢型洗涤剂。

(5)按洗涤剂的用途分类:可分为工业用洗涤剂和家用洗涤剂两大类。工业用洗涤剂又可按应用行业分为机械工业用洗涤剂、食品工业用洗涤剂、纺织工业用洗涤剂、交通运输设备洗涤剂、印刷工业洗涤剂等。家用洗涤剂又可分为衣用洗涤剂、厨房用洗涤剂、餐具洗涤剂、卫生间用清洁剂、家具清洁剂以及个人卫生用品(个人卫生用品常作为化妆品的一类)等。

目前市场上供应的洗涤剂品种繁多,因此在多数场合洗涤剂都按其用途进行分类。

三、污垢及其载体

去污效果不仅与洗涤剂品种有关,而且与污垢的类型及其载体的特性有密切的关系。例如附着在聚乙烯表面的油污比附着在金属表面的油污难以清除。因此研究洗涤剂时首先要了解洗涤对象的性质。

洗涤剂中用量最多的是衣用洗涤剂,其次是餐具洗涤剂。制造餐具的材料主要是金属和陶瓷,比较单一。衣用洗涤剂洗涤的对象是各种纤维和织物。纤维的种类较多,而且性能差异很大,对洗涤剂的要求也各不相同。因此有必要将各种纤维有关洗涤的性能介绍如下。

(一)各种纤维的性质

1. 棉纤维 棉纤维是人们制衣用量最大的天然纤维。它是生长在棉花种子上的纤维,由棉籽表皮细胞延伸而成,呈细长而扁的管状。棉纤维的主要化学组成是纤维素,其化学结构是由许多葡萄糖通过 β - 甙键缩合而成的多聚糖类。由于甙键遇酸会发生水解而使纤维素断键,因此棉织物遇酸将遭破损。在碱性溶液中棉纤维将发生膨化(溶胀),这有利于棉织物上污垢的去除。

2. 麻纤维 麻纤维是从麻类等植物的茎、叶部分取得的韧皮纤维和叶纤维的统称。麻纤维的化学结构与棉纤维相似,也是纤维素,因此其化学性质亦与棉纤维相似。用麻纤维制成的纺织品强度较棉织物高,但柔软性比棉制品差。

3. 毛纤维 以羊毛为主,还有兔毛、驼毛等。它们的化学结构为角蛋白,属于蛋白质纤维,在碱性溶液中易被水解,洗涤毛纤维制品须用中性洗涤剂。毛纤维有较好的吸湿性和柔软性。

羊毛表面存在鳞片组织结构。织物中的羊毛纤维受力移动时,纤维顺着鳞片方向运动比较容易,而逆着鳞片方向移动时,由于鳞片组织的存在而使纤维移动受阻。在溶液中搓动毛织物时,由于上述原因往往会发生“缩呢”现象,特别是在热的弱碱性或弱酸性溶液中搓动时,更易发生这种现象。在洗涤羊毛衫时应防止“缩呢”现象的发生。

4. 丝纤维 丝纤维是蚕茧中抽出的丝,桑蚕丝的长度可达 1000 米以上。蚕丝的主要成分是丝朐,也是一种蛋白质。蚕丝与羊毛同样都属于蛋白质纤维。

用丝纤维制成的衣服不仅有很好的光泽,而且吸湿性好,手感柔软。因此丝纤维常用于织造高档织物。在洗涤丝织物时更应防止其受到损伤,宜用中性洗涤剂。

5. 粘胶纤维 粘胶纤维是以木材、棉籽绒等天然纤维为原料,经过化学加工后重新纺制而成的纤维,其化学结构也是纤维素。

粘胶纤维有良好的吸湿性。粘胶纤维制成的织物在潮湿状态下的强力比它在干燥状态下的强力低得多。

6. 合成纤维 合成纤维是由低分子的化工原料经过化学反应缩合或聚合而成为线型高分子化合物,然后纺丝而成为纤维。合成纤维的主要品种有涤纶、腈纶、锦纶等。

涤纶的化学结构是聚对苯二甲酸二乙酯,腈纶的化学结构是聚丙烯腈,锦纶的化学结构是聚酰胺。合成纤维的强度及耐磨性均优于天然纤维,抗霉抗蛀性能也比天然纤维好。但合成纤维的吸湿性甚差,其中涤纶的吸湿性能最差,吸湿率一般在 1% 以下。合成纤维中吸湿性能较好的是锦纶,吸湿率也仅 5% 左右,腈纶的吸湿性介于涤纶和锦纶之间。由于合成纤维的吸湿性低,它们不宜用于制作内衣。为了改善其服用性能,常将合成纤维与天然纤维混纺后再制成各类纺织品。涤纶等合成纤维都具有一定的疏水性,因此容易吸附油性污垢,当这类污垢扩散到纤维微隙内部时,洗脱就比较困难。

(二)污垢

各种物品上所沾附污垢的种类和数量,不仅与物品的种类有关,也与物品使用的环境、使用的情況、使用人员等因素有关。例如衣服上的污垢,餐具上的污垢、盥洗室中的污垢,地毯上的污垢等其成分都是不相同的。就衣服上的污垢而言,内衣、外衣、工作服穿着的环境,穿着人的性别、年龄等都影响着污垢的组成。衣服上的污垢,就其来源而言,来源于人体分泌物或排泄物的有汗、皮脂、皮屑、乳汁、血、尿等;来源于食品的有牛奶、油脂、调味品渍、淀粉等;来源于

文具用品的有墨水、颜料、圆珠笔油等；来源于大气的有锅炉、汽车等排放的废气、尘埃、砂土等。这些的污垢通常可以归纳为三大类：

- (1)液体油性污垢：动植物油脂、矿物油(燃烧油、润滑油等)。
- (2)固体污垢：尘埃、砂土、铁锈、炭黑等，这些固体微粒表面有时带正电，有时带负电。
- (3)特殊污垢：蛋白质、淀粉、人体分泌物等。

污垢与物体之间存在着某种结合力，促使污垢粘附于物体上。污垢与物体之间的结合力主要有以下几种：

(1)机械性附着：固体的尘埃微粒随空气流动而散落于物体之上，如纤维的表面或纤维的间隙之中，这是最常见的机械附着。机械附着时污垢与物体之间的结合力很弱，此种结合的污垢比较容易去除。但当污垢的粒子小于 $0.1\mu\text{m}$ 时，就很难洗掉，这是因为洗涤过程中贴近物体表面的水流很缓慢，不易将污垢微粒冲洗除去。

(2)静电作用力：干燥的物体摩擦后可能带电，合成纤维摩擦后很容易带静电，所带电荷的符号视摩擦的对象而定。某些分子中具有可电离的官能团或强极性基团的纤维，如羊毛、丝、聚酰胺等纤维在水溶液中均带电荷，且纤维表面的电位随介质的 pH 值变化而改变。图 1-1 表示了各种纤维表面电位与 pH 值的关系。一般洗涤液的 pH 值均大于 5，由图中可以看出此时纤维表面的 Zeta 电位均为负值。

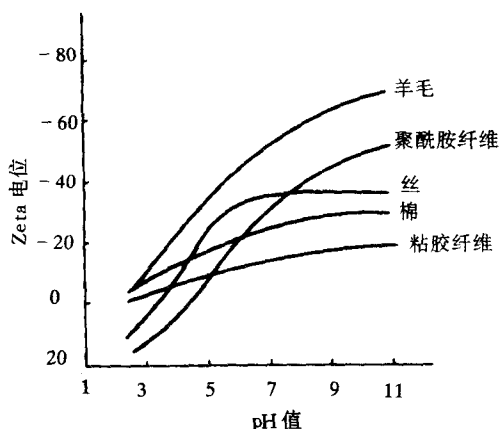


图 1-1 纤维表面电位与 pH 值的关系

固体的污垢粒子在一定条件下，也可能带电。例如炭黑和氧化铁在一般情况下带有正电荷。此种带正电荷的污垢很容易被带负电荷的纤维所吸附，反之亦然。这种借静电力附着的污垢比机械附着的污垢难以洗脱。

(3)化学键结合：极性固体污垢(如粘土)、脂肪酸、蛋白质等污垢能与纤维素、羊毛等纤维，形成氢键或离子键而附着在纤维上。这种污垢与纤维之间的化学键结合力较强，洗涤也比较困难，有时需通过化学处理，使之分解而去除。

(4)油性结合：油性污垢与疏水性物质有较强的亲和力，污垢可以渗入这些物质的内部而形成固溶体，这就是油性结合。一旦形成油性结合，污垢就难以去除。因此聚酯、聚乙烯、聚丙烯等疏水性物质应尽量避免与油性污垢接触。

四、洗涤过程和去污原理

(一) 洗涤过程

整个洗涤过程是在介质(一般为水)中进行的。粘着污垢的物品(载体),投入溶有洗涤剂的介质中。被洗涤的物品首先被润湿,进而某些污垢被溶解,某些污垢在机械搅拌下被乳化或分散在介质中。在洗涤过程中要防止已分散在介质中的污垢重新沉积在物品的表面。性能优良的洗涤剂有防止污垢再沉积的效果,使污垢从载体上彻底去除。

在洗涤过程中,润湿性、渗透性、乳化性、分散性、增溶性和发泡性等表面活性剂的所有功能均有所涉及。也可以说洗涤性能是表面活性剂性能的综合表现。

洗涤过程的体系是多相分散体系,涉及溶液、污垢、载体之间的多种界面,而且温度、搅拌等因素对洗涤效果也有影响,因此洗涤过程是一个很复杂的过程,我们仅能对污垢去除的基本原理加以讨论。

(二) 液体污垢的去除

洗涤过程的第一步是洗涤液润湿被洗物的表面,否则洗涤液的作用就难以发挥。水在已去除杂质的天然纤维(棉、毛等)上的润湿性能较好,但在合成纤维(涤纶、腈纶等)上的润湿性能较差。在硬水中用肥皂洗涤时,由于形成钙皂、镁皂沉积在纤维表面,亦会使纤维表面变得疏水。表1-1中列出了一些纤维材料的临界润湿表面张力和水在其表面的接触角。从这些数据可以看出,除聚四氟乙烯、聚丙烯等非极性材料外,其余材料表面上水的接触角皆小于 90° ,临界润湿表面张力均在 30mN/m 以上,这就是说洗涤剂溶液能很好地润湿这些材料的表面,特别是粗糙表面比光滑表面更容易润湿。如果材料表面上已粘附了污垢,一般临界润湿表面张力也不会小于 30mN/m ,表面活性剂溶液也能较好地将其润湿。

表 1-1 一些纤维材料的临界润湿表面张力和水在其表面的接触角

纤维材料	临界润湿表面张力 $\sigma_c \times 10^3$ mN/m	接触角 θ 度
聚四氟乙烯	18	108
聚丙烯	29	90
聚酯	43	81
锦纶 66	46	70
聚丙烯腈	44	48
再生纤维素	44	38

上述情况表明,一般条件下,纤维材料可以在洗涤剂溶液中发生铺展润湿,即纤维材料在溶液中的润湿过程不会遇到困难。

洗涤过程的第二步是油污从物体表面的去除。液体污垢是液体油性物质在载体表面呈薄膜状粘附着的,在洗涤过程中,油污成液滴状从载体表面脱离,这就是油污去除的“卷缩”机理。表面活性剂在油膜的“卷缩”过程中起着重要的作用。

当沾有油污的物体浸在洗涤剂液体中,存在着固—油,固—水,水—油三种相界面,这三种界面张力分别为 σ_{SO} 、 σ_{SW} 、 σ_{WO} 。在三相交界处,三种界面张力平衡时受力状况如图 1-2 所

示,应满足下列关系式:

$$\sigma_{SW} = \sigma_{SO} + \sigma_{WO} \cdot \cos \theta$$

或

$$\sigma_{SW} = \sigma_{SO} - \sigma_{WO} \cdot \cos \theta'$$

式中 θ 为固—油接触角, θ' 为固—水接触角(亦称回复角)。

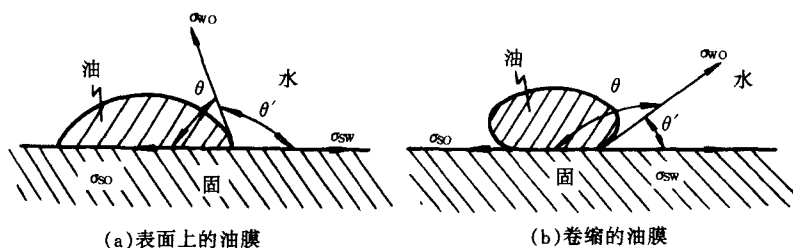


图 1-2 接触角示意图

如在水中加入表面活性剂,由于表面活性剂在固—水界面和油—水界面上的吸附,使 σ_{SW} 及 σ_{WO} 降低。而表面活性剂分子未能进入固—油界面, σ_{SO} 不变。为了维持受力的平衡, $\cos \theta$, 值必须增大,也就是 θ' 角将小于 90° 甚至于接近零度,即固体表面完全被水所润湿。同时固—油接触角 θ 将增大,将从小于 90° 而增至大于 90° , 甚至于接近 180° , 此时油膜即“卷缩”成油滴而脱离固体表面,图 1-2 表示了这种接触角的变化。

当固—油接触角达到 180° 时,污垢能自发地脱离固体表面。 θ 值在 $90^\circ \sim 180^\circ$ 之间时,污垢虽不能自发地脱离固体表面,但可能被水流冲走,如图 1-3 所示。而当 θ 值小于 90° 时,污垢即难以被水流完全冲走,可能仍有小油滴残留在固体表面,如图 1-4 所示。

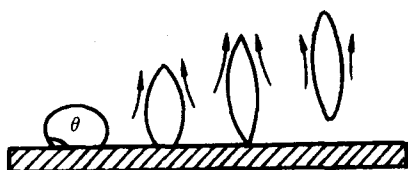


图 1-3 油滴的脱离 $\theta > 90^\circ$

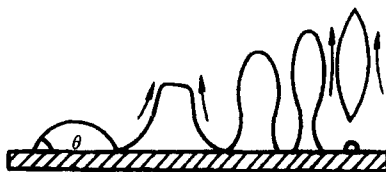


图 1-4 油滴的脱离 $\theta < 90^\circ$

要除去这些小油滴,需要做更多的机械功,或者借较浓的表面活性剂溶液对油的增溶作用而除去。

洗涤过程的第三步是被洗脱的油污进入液体介质中,呈 O/W 型乳液而分散。此时的乳液应该是稳定的,当洗涤液排放时,油污同时被排放掉。

(三) 固体污垢的去除

固体污垢去除的机理与液体油污有所不同。主要由于两种污垢在物体表面粘附的状况不同。在物体表面粘附的固体污垢很少像液体污垢那样展开成一片,往往仅在少数点上与物体接触而粘附。粘附的作用力主要来自范德华力。

污垢质点在固体表面的粘附强度,一般随时间增加而增强。在潮湿空气中的粘附强度高于在干燥空气中的强度。但在水中的粘附强度比在空气中大为减弱。

在洗涤过程中表面活性剂首先促使污垢及物体表面的润湿。其次表面活性剂在固液界面

上的吸附使污垢质点与物体表面之间的粘附功降低,污垢质点容易自固体表面除去。

表面活性剂在污垢和载体表面上的吸附使界面性质发生变化,这种变化对洗涤作用有重要的影响。现将各类表面活性剂吸附后所起的作用逐一加以说明。在水中,多种固体污垢的质点及纤维均带负电荷。它们表面的负电荷虽不利于阴离子表面活性剂的吸附,但可通过表面活性剂的疏水基(烃链)与污垢质点及纤维的疏水基相互之间的范德华力而吸附。这种类型的吸附使表面活性剂的亲水基指向溶液,提高了纤维与污垢的亲水性。同时界面上负电荷密度由于吸附了阴离子表面活性剂而提高了,从而增加了界面电势 $|\zeta|$ 值,使污垢质点之间的斥力及污垢与载体之间的斥力增加,有利于污垢的去除。因此洗涤剂中常配伍阴离子表面活性剂。

阳离子表面活性剂在带负电荷污垢质点上的吸附情况与阴离子表面活性剂不同。它是亲水基吸附在质点的表面,而疏水基则指向溶液。这种吸附导致界面电荷减少, $|\zeta|$ 值甚至降到零,并使表面呈疏水性。这样就使污垢质点易于聚沉,并有可能再沉积于被洗物体的表面,不利于污垢的洗脱。在此情况下,如欲使污垢能稳定地分散并悬浮于水中,就必须大大提高表面活性剂的浓度,使第一吸附层的表面活性剂发生憎水吸附而再吸附一层表面活性剂成为第二吸附层,第二吸附层的表面活性剂分子的亲水基又指向水中,质点又变成亲水性,并带上正电荷。这样的变化虽有利于污垢的洗脱,但必须消耗大量的表面活性剂,在经济上是不合算的。而且第二层表面活性剂的吸附是范德华力的结合,一旦溶液中表面活性剂浓度降低时,很容易脱附,质点又变成疏水性和不带电荷,容易发生再沉积而不利于洗涤。因此阳离子表面活性剂不能单独用作洗涤剂。

非离子表面活性剂吸附于质点表面虽不能显著改变界面电势,但以聚氧乙烯链作为亲水基的非离子表面活性剂的亲水部分占了分子中很大的比例,当它吸附于固体表面时,不仅使固体表面的亲水性增加,而且大部分的聚氧乙烯链伸向水中,在污垢质点周围形成较厚的水化层,造成了防止污垢质点互相靠近的空间障碍,使污垢质点不易再沉积。因此非离子表面活性剂也常用于洗涤剂的配伍,特别是用于洗涤极性较低的合成纤维,有更好的洗涤效果。

对于固体污垢的去除,机械搅动作用也是重要的,特别是对于微细的固体污垢,更需要强大的水流冲击。

五、影响洗涤作用的因素

由前已述的洗涤原理可知,表面活性剂在界面上的定向吸附以及表面(界面)张力的降低是液体或固体污垢去除的主要因素。但洗涤过程较为复杂,即使同一类洗涤剂的洗涤效果还受到其他许多因素的影响。这些因素包括洗涤剂的浓度、温度、污垢的性质,纤维的种类、织物的组织结构等。现将其中一些主要因素阐述如下。

1. 表面活性剂的浓度 溶液中表面活性剂的胶束在洗涤过程中起到重要的作用。当浓度达到临界胶束浓度(C.M.C)时,洗涤效果急剧增加。因此溶液中洗涤剂的浓度应高于C.M.C值,才有良好的洗涤效果。但是当表面活性剂的浓度超过C.M.C值以后,洗涤效果的递增就不显著了,过多地增加表面活性剂的浓度是没有必要的。

在借增溶作用去除油污时,即使浓度在C.M.C值以上,增溶作用仍随表面活性剂浓度的提高而增加。这时就宜在局部集中使用洗涤剂,例如在衣服的袖口和衣领处污垢较多,洗涤时

可先涂抹一层洗涤剂,以提高表面活性剂对油垢的增溶效果。

2. 温度 温度对去污作用有很重要的影响。总的来说,提高温度有利于污垢的去除,但有时温度过高也会引起不利因素。

温度提高有利于污垢的扩散,固体油垢在温度高于其熔点时易被乳化,纤维也因温度提高而增加膨化程度,这些因素都有利污垢的去除。但是对于紧密织物,纤维膨化后纤维之间的微隙减小了,这对污垢的去除是不利的。

温度变化还影响到表面活性剂的溶解度、C.M.C 值、胶束量大小等,从而影响洗涤效果。长碳链的表面活性剂温度低时溶解度较小,有时溶解度甚至低于 C.M.C 值,此时就应适当提高洗涤温度。温度对于 C.M.C 值及胶束量大小的影响,离子型和非离子型表面活性剂是不同的。对离子型表面活性剂,温度升高一般能使 C.M.C 值上升而胶束量减小,这就意味着在洗涤剂溶液中要提高表面活性剂的浓度。对于非离子型表面活性剂,温度升高将导致其 C.M.C 值减小,而胶束量显著增加,可见适当提高温度有助于非离子表面活性剂发挥其表面活性作用。但温度不宜超过其浊点。

总之,最适宜的洗涤温度与洗涤剂的配方及被洗涤的对象有关。有些洗涤剂在室温下就有良好的洗涤效果,而有些洗涤剂冷洗及热洗的去污效果就差得很多。

3. 泡沫 人们习惯上往往把发泡能力与洗涤效果混为一谈,认为发泡力强的洗涤剂洗涤效果好。根据研究结果,实际上,洗涤效果与泡沫的多少并没有直接关系。例如用低泡洗涤剂进行洗涤,其洗涤效果并不比高泡洗涤剂差。

泡沫虽与洗涤没有直接关系,但在某些场合下,泡沫还是有助于去除污垢的,例如手洗餐具时洗涤液的泡沫可以将洗下来的油滴携带走。擦洗地毯时,泡沫也可以带走尘土等固体污垢粒子,地毯污垢中尘土占很大的比例,因此地毯清洗剂应具有一定的发泡力。

发泡力对于洗发香波和沐浴液也是重要的,洗发或沐浴时液体产生的细密泡沫使人感到润滑舒适。

4. 纤维的品种和纺织品的物理特性 除了纤维的化学结构影响沾污和去污以外,纤维的外观形态以及纱线和织物的组织结构对污垢去除的难易均有影响。

羊毛纤维的鳞片和棉纤维弯曲的扁平带状结构,比光滑的纤维更易积累污垢。例如沾在纤维素膜(粘胶薄膜)上的炭黑容易去除,而沾在棉织物上的炭黑就难以洗脱。又如聚酯的短纤维织物比长丝织物容易积聚油垢,短纤维织物上的油垢也比长纤维织物上的油垢难以去除。

紧捻的纱线和紧密的织物,由于纤维之间的微隙较小,能抗拒污垢的浸入,但同样也能阻止洗涤液把内部污垢排除出去。故紧密织物开始时抗污性较好,但一经沾污洗涤也比较困难。

5. 水的硬度 水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子的浓度对洗涤效果的影响很大,特别是阴离子表面活性剂遇到 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子形成的钙、镁盐溶解性均较差,会降低它的去污能力。图 1-5 表示了水硬度对烷基苯磺酸钠(LAS)去污性能的影响。由图中可以看出,在硬水中即使表面活性剂的浓度较高,其去污效果仍比在蒸馏水中差得多。从图 1-6 可见,要使表面活性剂发挥最佳洗涤效果,水中 Ca^{2+} 离子浓度要降到 $1 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ (以 CaCO_3 计要降到 0.1mg/L) 以下。这就需要在洗涤剂中加入各种软水剂。

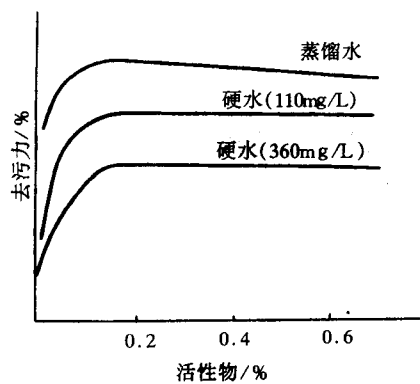


图 1-5 水硬度对 LAS 去污性影响

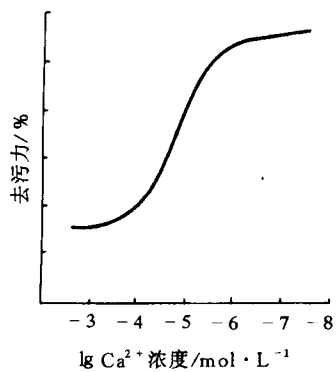


图 1-6 Ca^{2+} 浓度对去污性能影响

第二章 洗涤剂常用原料 及配制原则

洗涤剂是由多种原料配伍而成的混合物。洗涤剂性能的优劣取决于所选用原料的品种和质量。洗涤剂品种的发展和各种功能的要求,使洗涤剂所选用的原料品种日益繁多。这些原料可分为两大类。一类是主要原料,它们是起洗涤作用的各种表面活性剂,另一类是辅助原料,它们在洗涤过程中发挥助洗作用或赋予洗涤剂以某些特殊功能如柔软、增白等。辅助原料一般用量较少,但也有用量很大的,如洗衣粉中辅助原料硫酸钠的含量可达到 50% 以上。

在本章中将阐述这些原料的主要性质及选用原则。

一、表面活性剂结构对洗涤的影响

(一)表面活性剂结构对去污性能的影响

在水中的纤维表面一般都带负电荷,阳离子表面活性剂被纤维吸附后表面变成疏水性,同时还中和污垢表面的负电荷而使污垢沉积到织物表面上去。故在洗涤剂配方中多采用阴离子表面活性剂及非离子表面活性剂。

非离子表面活性剂的去污能力受硬水的影响较小,而阴离子表面活性剂的去污能力易受硬水的影响,其中肥皂受硬水的影响尤甚。不同亲水基对硬水的敏感性可大致排列为如下顺序:

醇(酚)醚 $\approx$ 醇(酚)醚硫酸盐 $<$ α -烯基磺酸盐 $<$ 烷基硫酸盐 $<$ 烷基磺酸盐 $<$ 烷基苯磺酸盐 $<$ 羧酸盐

非离子表面活性剂的去污效果受温度的影响较大。如洗涤温度在非离子表面活性剂的浊点附近,去油污能力最强。在选用非离子表面活性剂时,不同的疏水基要与适合的环氧乙烷加成数相匹配,使之与要求的洗涤温度相适应。

表面活性剂在基质和污垢表面的吸附在洗涤过程中是起重要作用的。在给定浓度下,亲水基相同的表面活性剂,其疏水基愈长吸附量愈大。对阴离子表面活性剂而言,疏水基链长者去污性能好。但也不是碳链愈长愈好,而是有一个最佳的链长范围。此范围的确定与洗涤温度和水的硬度有关。这是因为随着碳链的增长表面活性剂在水中的溶解度下降,同时其 Krafft 点[●]明显上升。当洗涤温度低于 Krafft 点时,表面活性剂的溶解量很少,不能达到临界胶束浓度,得不到较好的去污效果。图 2-1 及图 2-2 表示了两种温度下不同长度烃链的脂

● 在较低温度下,表面活性剂在水中的溶解度随温度的升高上升缓慢,但到某一温度后,表面活性剂在水中溶解度随温度上升而迅速增加。该溶解度突变所对应的温度称 Krafft 点,简称 KP。

肪酸钠的洗涤效果。从图中可以看出在 55℃ 时 16 碳和 18 碳的脂肪酸钠有较好的洗涤效果, 而温度降到 38℃ 时却是 14 碳的脂肪酸钠具有较好的洗涤效果。因此欲配制在较低温度下使用的洗涤剂, 就不宜选用烃链过长的表面活性剂。

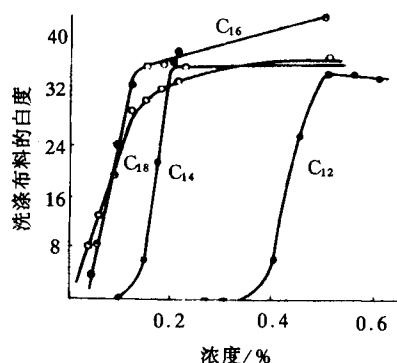


图 2-1 脂肪酸钠洗涤曲线(55℃)

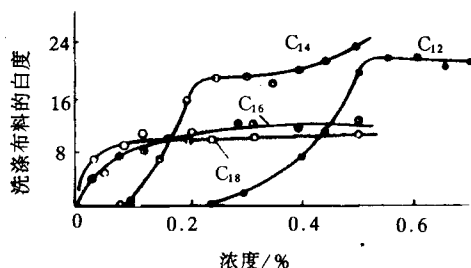


图 2-2 脂肪酸钠洗涤曲线(38℃)

对于非离子表面活性剂尽管其临界胶束浓度较低, Krafft 点一般都低于零度, 但烃链的最佳长度也有一个范围, 疏水基过长水溶性变差, 浊点降低, 去污能力也随之下降。虽然对于长碳链的表面活性剂增加其分子中的环氧乙烷加成数, 可增加水溶性, 但这样会降低表面活性剂在界面的吸附量而影响其洗涤效果。因此作为洗涤剂用的表面活性剂, 不论是阴离子型还是非离子型, 若洗涤温度在 30~40℃, 其疏水基链长一般以 12 碳~16 碳较好。

表面活性剂疏水基的支链化对去污性能有显著影响。大量的研究结果表明, 疏水基的支链化对去污不利。表 2-1 列出了十六烷基硫酸钠的支链化对其去污力的影响。可以看出, 随着支链化程度的提高, 去污力下降明显。这是因为支链产生了较大的位阻效应。一方面使吸附量降低, 一方面又使 C.M.C 值升高, 不易形成胶束。这样就导致去污能力下降。但支链化可以提高表面活性剂的润湿能力。

表 2-1 支链十六烷基硫酸钠 $\left[\begin{array}{c} (C_nH_{2n+1}) \\ (C_mH_{2m+1}) \end{array} \right] CH_2CH_2SO_4Na$ 的去污与润湿性能(40℃)

支链度/n/m	去污力/%	润湿时间/s	支链度/n/m	去污力/%	润湿时间/s
1/13	53	42	5/9	19	29
2/12	48	35	6/8	12	27
3/11	45	35	7/7	10	25
4/10	43	29			

注 试验材料: 羊毛织物; 浴比: 1:50; 活性剂浓度: $1.45 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。

(二) 表面活性剂结构对织物褪色的影响

性能优良的洗涤剂在洗涤织物时, 不应使有色织物发生褪色或变色现象。特别是丝毛纺织品多数采用酸性染料染色, 其中部分染料湿洗色牢度较差, 洗涤时更应该注意选择合适的洗涤剂。

表面活性剂引起织物褪色的程度随其结构而异。就酸性染料染色的羊毛制品而言, 脂肪

酸皂类引起的褪色现象较轻微;采用烷基硫酸酯钠盐、烷基酚聚氧乙烯醚则发生较明显的褪色现象;而十二烷基二甲基叔胺的氧化胺则会导致严重的褪色现象。表面活性剂的结构与织物褪色的关系随纤维和染料的类别而变化,因此在配制高档专用洗涤剂时应注意挑选合适的表面活性剂。

(三)表面活性剂结构对织物手感的影响

对于内衣、毛巾、被单、浴衣等要求洗涤后手感柔软、纤维膨松。表面活性剂结构不同对洗后手感也有差异。各类表面活性剂中脂肪酸皂洗后手感较软,但水的硬度较大时手感变差。表面活性剂碳链愈长洗后手感愈好,例如用二十碳的脂肪酸皂洗后手感优于十八碳的脂肪酸皂,但它的去污能力比十八碳脂肪酸皂差。

二、洗涤剂中常用的表面活性剂

(一)阴离子表面活性剂

阴离子表面活性剂溶于水中时,分子电离后具有表面活性的部分为阴离子。疏水基主要是烷基和烷基苯,亲水基主要是羧基、磺酸基、硫酸基,在分子结构中还可能存在酰胺基、酯键、醚键。下面介绍阴离子表面活性剂的主要品种。

1. 羧酸盐 羧酸盐类表面活性剂俗称脂肪酸皂。分子通式为 RCOOM , 其中 $\text{R} = \text{C}_8 \sim \text{C}_{22}$, M 为 K^+ , Na^+ , $\text{NH}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_3$ 等。

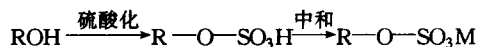
羧酸盐是用油脂与碱溶液加热皂化而制得,也可用脂肪酸与碱直接反应而制得,由于油脂中脂肪酸的碳原子数不同以及选用碱剂的不同,所制成的肥皂的性能有很大差异。脂肪酸皂中具有代表性的是硬脂酸钠 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$,它在冷水中溶解缓慢,且形成胶体溶液,在热水及乙醇中有较好的溶解性能。脂肪酸皂的碳链愈长,其凝固点也愈高,硬度也加大,水溶性也下降。

对于同样的脂肪酸而言,钠皂最硬,钾皂次之,胺皂则较柔软。钠皂和钾皂有较好的去污力,但其水溶液碱性较高, pH 值约为 10,而胺皂水溶液的碱性较低, pH 值约为 8。

用于制造各类洗涤用品的脂肪酸皂都是不同长度碳链的脂肪酸皂的混合物,以便获得所需要的去污力、发泡力、溶解性、外观等。

肥皂虽有去污力好,价格便宜,原料来源丰富等特点,但它不耐硬水、不耐酸、水溶液呈碱性。

2. 烷基硫酸酯盐 烷基硫酸酯盐的分子通式为 $\text{RO}-\text{SO}_3\text{M}$, 其中 $\text{R} = \text{C}_8 \sim 18$, M 通常为钠盐,也可能是钾盐或胺盐。烷基硫酸酯盐的制备方法是将高级脂肪醇经过硫酸化后再以碱中和:



这类表面活性剂具有很好的洗涤能力和发泡能力,在硬水中稳定,溶液呈中性或微碱性,它们是配制液体洗涤剂的主要原料。其中最重要的品种是月桂醇硫酸钠,商品代号为 K_{12} ,分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}-\text{SO}_3\text{Na}$,外观为白色粉末,可溶于水,可用作发泡剂、洗涤剂等。

如果在烷基硫酸酯的分子中再引入聚氧乙烯醚结构或酯结构,则可以获得性能更优良的表面活性剂。这类产品中具有代表性的是月桂醇聚氧乙烯醚硫酸钠 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3$