

复 合 皂

夏 纪 鼎 主 编

轻 工 业 出 版 社

复 合 皂

夏 纪 鼎 主 编

轻 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书系统地介绍了复合块皂、液体皂、改性皂粉（皂基洗涤剂）的配制原理、生产技术与工艺设备，简要介绍各种钙皂分散剂的性质、合成方法、产品检验和控制，发展动态等。

本书可供从事肥皂、液体皂、改性皂粉及钙皂分散剂生产技术人员阅读，亦可供科研和专业院校师生参考。

复 合 皂

夏纪鼎 主编

轻工业出版社出版

（北京广安门南滨河路25号）

轻工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米 1/32 印张，8¹/₈，字数，183千字

1987年9月 第一版第一次印刷

印数：1—5,000 定价：2.05元

统一书号：15042·2158

前 言

作为传统洗涤用品的肥皂，迄今已有四千多年的历史，它一直占据着清洗剂的主要地位。本世纪中叶，合成化学及石油化工的发展，为清洗剂提供了廉价的化工原料，促使了合成洗涤剂的兴起，由于合成洗涤剂的不断完善，它已成为现代洗涤用品的主流。回顾肥皂这一老牌产品，长期以来它的属性却未得到根本的改善，近年来由于石油能源价格上涨及环境保护、生命科学的发展，国际上以天然油脂为原料的传统产品肥皂又引起了浓厚的兴趣，改性改型后的肥皂在洗涤用品中又将恢复它的活力。

肥皂的优良去污性能已为悠久历史所确认，但由于本身分子结构上属于脂肪酸钠盐，也就带来不耐硬水的严重缺点。肥皂在硬水中能与碱土金属离子生成不溶性的钙、镁皂，沉积织物纤维上，形成结壳后，难于除去，日久后织物纤维容易脆裂。此外，肥皂在冷水中难溶，对机器洗涤的适应性较差；尽管如此，肥皂亦有其本身优点：例如，用水量节省，易于漂清，刺激性低，生物降解完全，环境污染少，生态安全，原料属再生性资源，价格比较平稳，加工简便，成本较低等，如果将肥皂结构带来的缺点，加以改变，仍不失为一洗涤性能良好的洗涤用品。

改变疏水基与亲水基的结构，能有效地改善肥皂的性能，但所需步骤较多，成本增加，并失去对皮肤传统的肥皂感觉。近年来研究成功，效果显著的改性方法是采取复合技术，在肥皂中添加少量钙皂分散剂，使肥皂分子与钙皂分散剂分子在水溶液中形成混合胶束，从而防止皂垢的生成，这

已为国内外研究试验所证实，并应用于生产实践中。这种复合皂显著克服了肥皂不耐硬水、溶解度较低的弱点。它除用于日常洗涤之外，同样亦用于香皂、皂粉、液体皂及其它工业用皂。改性肥皂的发展，促使肥皂、合成洗涤剂性能得到相互补偿，使洗涤用品的发展进入一个新时期。现代拟相分离模型非理想混合作用理论在复合皂生产实际及应用试验中得到进一步证实。复合皂的经济效益也比较明显，我国硬水区域分布较广，华北、东北、西北、西南、中南区水质硬度大都在250ppm~400ppm CaCO_3 范围内，如按每年生产洗涤用皂80万吨计，每年大约有 2.0×10^4 t肥皂损耗于无用的钙皂中，如果肥皂产量中有50%采用复合皂，则每年可避免 1.0×10^4 t肥皂的无形损失，与此同时，可以提高织物去污能力，延长织物使用寿命，减少洗涤水用量，节省了能耗。

复合皂的实际生产及应用在于如何选择、合成与合理使用高效廉价的钙皂分散剂，如何权衡钙皂分散力、去污率、水溶性、软水感及经济成本数者之间的关系，如何采用适宜的分子结构，如何简化合成步骤，如何降低商品成本，这些都将成为开发钙皂分散剂新品种必须加以考虑的。

无机电解质如碳酸钠、硅酸盐、磷酸盐、胶体二氧化硅、沸石以及有机助剂如有机螯合剂、柔软剂、增溶剂、抗氧剂、漂白剂、酶制剂、杀菌剂、泛灰抑止剂等如何正确选用，在去污性能的增效上，同样占有重要地位，它们能赋予织物或皮肤以一种特殊效能，使清洗剂的综合效果更趋完善，这方面的技术近几年来发展较快。

本书是在全国肥皂协作组支持下编写的，此后分发有关单位，承许多同志热情赞助，近年来编写者又数次对原稿进

行认真的修改和补充，现正式与读者见面。

本书收集了最近30年国内外文献报导及有关同志从事专题研究的实际经验，包括发展动态、复合机理、钙皂分散剂合成与性能、助剂选择、复合皂调配技术与控制方法，为适应洗衣机洗涤的发展，对复合皂粉(皂基洗衣粉)、液体肥皂等篇幅着重描述，供有关单位参阅。但由于编写时间匆促，水平有限，仍有不少遗漏或错误之处，敬请读者批评指正。

本书由无锡轻工业学院夏纪鼎负责主编并校阅，参加编写的人员有：轻工业部科技情报研究所邬曼君(第一章)，无锡轻工业学院夏纪鼎(第二章)、王福海(第三章)、苏宜洗(第四章)，郑州轻工业学院徐德林(第五章)，天津轻工业化学研究所藕民伟(第六章)，天津香皂厂何平陵(第七章)；此外，蔡方、严伟华同志提供了许多有益资料及宝贵建议。在编写过程中始终得到全国肥皂协作组张志白及陈伯平二位总工程师的热情鼓励和支持，谨表示诚挚谢意。

编 者

目 录

第一章 总论	(1)
一、国外肥皂工业的兴衰和演变.....	(1)
二、肥皂改质的方向.....	(3)
三、钙皂分散剂.....	(5)
四、增效助剂.....	(13)
五、复合皂的品种.....	(13)
六、复合皂的效果.....	(20)
七、环境和生态学问题.....	(27)
八、我国复合皂生产概况.....	(29)
参考文献.....	(32)
第二章 钠皂与钙皂分散剂复合增效作用机理	(36)
一、钙皂形成机理.....	(36)
二、选择钙皂分散剂的结构依据.....	(41)
三、复合作用机理.....	(44)
参考文献.....	(55)
第三章 钙皂分散剂的合成	(57)
一、阴离子型钙皂分散剂的合成.....	(58)
α -磺基脂肪酸衍生物 磺基琥珀酰胺与酰亚胺衍生物 烷基苯衍生物 N-取代亚胺二醋酸磺基丙内酯 3-羟基丙磺酸的脂肪衍生物 酰基羟乙基磺酸盐 烷基甘油醚磺酸盐	

二、两性离子型钙皂分散剂的合成·····	(84)
烷基磺基甜菜碱 烷基二酰胺磺基甜菜碱 烷基 苯磺酰胺衍生物和磺基苄基铵内盐 烷基苯衍 生的氧化胺 烷基咪唑啉衍生物	
参考文献·····	(106)
第四章 钙皂分散剂的性能与测试·····	(110)
Borghetty-Bergman法 Harris法 Schön- feldt法 ISO法 Schneider改良盘法	
参考文献·····	(123)
第五章 复合皂助剂·····	(125)
一、无机助剂·····	(125)
三聚磷酸钠 硅酸钠 碳酸钠 硫酸钠 过硼酸 钠和过碳酸钠 4A型沸石	
二、有机助剂·····	(139)
有机螯合剂 抗再沉积剂 助溶剂 抗氧剂 酶 制剂	
参考文献·····	(147)
第六章 复合皂配方原则及其性能测定·····	(149)
一、配方与性能的关系·····	(149)
二、复合皂性能的测定·····	(185)
抗硬水力的测定 钙离子稳定度的测定 洗后织 物上钙沉积物的测定 去污力的测定 起泡力和 泡沫稳定性的测定 皂粉结团率的测定	
参考文献·····	(190)
第七章 复合皂粉(皂基洗衣粉)配制技术·····	(198)
一、复合皂粉的主要组成·····	(198)
二、复合皂粉的配制技术·····	(200)
含磷较多的复合皂粉 低磷复合皂粉 无磷复合	

皂粉 加酶复合皂粉 除臭复合皂粉

三、复合皂粉制造工艺.....	(225)
四、我国开发复合皂粉的前景.....	(246)
参考文献.....	(249)

第一章 总 论

一、国外肥皂工业的兴衰和演变

肥皂是一种古老的洗涤剂，它的诞生可追溯到文明的萌芽，迄今已有四千余年历史了。肥皂在软水中有优良的去污和洗涤性能，还有很好的湿润性和泡沫性，手感亦好，并且经过长期使用，确信对人体安全，很少有环境污染之虞。故多少世纪以来，肥皂一直是应用广泛、深受欢迎的家庭洗涤用品，产量逐年上升，产品独占市场，在三十年代、四十年代、五十年代，肥皂工业经历了漫长的兴盛时期。

但肥皂亦有其不足之处，如在低温下溶解度差，以致影响其低温去污力；在硬水中会和钙镁离子络合成难溶的金属皂，不仅使一部分肥皂不能用于清洗而白白浪费掉，而且其去污力亦有显著下降，从而影响洗涤效果。由金属皂带来的不良后果有以下几个方面^[10, 14]：

(1) 金属皂易附在洗涤织物上，从而阻碍洗涤剂进入织物内部，使织物中的污垢难以洗掉；

(2) 皂垢粘附在织物上，会使白色织物变灰泛黄，织物纤维脆裂，并产生不愉快气味。洗发时皂垢沉淀在头发上，使头发灰暗无光；

(3) 粘附在水池和浴盆四周的皂垢，须用碱性洗涤剂进一步清洗，沉积到全自动洗衣机槽壁上的皂垢，会把排水管道堵塞；

(4) 由于和硬水中多价金属离子反应生成金属皂，而使 $\frac{1}{5} \sim \frac{1}{3}$ 的肥皂不能用于清洗而浪费。

为此，有人开始探索新的洗涤用品。第一次世界大战期间，天然油脂严重不足，德国首先从化工原料出发研究合成洗涤剂，以期取代天然油脂皂，从而结束了肥皂在洗涤用品中长期独占的一统天下。特别在第二次世界大战后，随着石油化工的发展，廉价的四聚丙烯和正构烷烃大量上市，由此制成的合成洗涤剂比肥皂显示出了更多的优越性，如在硬水和不同温度条件下性能稳定，在洗涤和冲洗时没有钙皂浮渣生成，使用方便，不耗用食用油脂。从而使合成洗涤剂工业开始兴旺发达起来。而肥皂由于本身存在的缺陷，以及天然油脂受气候变化的影响，价格波动不能预测，而开始走向衰退。五十年代后期出现了洗衣机，合成洗涤剂更是应运而上，几个发达国家的洗涤剂产量相继超过肥皂，在市场上开始占领绝对优势。肥皂产量则是每况愈下，就世界范围来说，肥皂所占比重从1950年的70%降至1980年的30.1%。以日本为例，六十年代后肥皂产量亦有大幅度下降，1960年肥皂产量尚占洗涤用品的80.1%，1963年下降至50%，1965年至32.2%，1975年至18.1%，目前仅占16%。洗衣皂几乎被合成洗涤剂取代，唯香皂因具有洗手、淋浴的独特功效，还仍保持其稳定上升的地位^[1]。

目前，世界洗涤用品中合成洗涤剂和肥皂的比例为70:30。美国为91:9，日本为84:16，联邦德国为92:8。和1950年相比，肥皂和合成洗涤剂所处的地位发生了逆向的变化。我国1984年合成洗涤剂产量为80万吨，肥皂产量为93万吨，洗涤剂 and 肥皂之比为46:54。我国肥皂产量仅次于苏联和印度。

占世界第三位，肥皂在洗涤用品中还占有十分重要的地位。

二、肥皂改质的方向

合成洗涤剂登上市场后，在五十年代和六十年代经历了快速的发展。特别在六十年代认识到三聚磷酸钠具有优异的助洗作用，开始由低磷配方转向高磷配方，致使欧美洗涤剂中三聚磷酸钠的用量增至40~50%，连水质较软的日本，其用量亦在20~30%之间。但长期使用高磷配方的结果，至七十年代，一些发达的欧美国家发现河川、内湖中磷含量增多，造成水质过肥化，促进水藻大量繁殖，严重影响了水域的生态平衡，而受到社会舆论指责。污水工厂不得不将磷酸盐进行沉淀排除。为此，欧美政府对于禁用含磷洗涤剂订出了相应法规。日本自1980年7月1日起，亦在滋贺县实施了“琵琶湖水水质过肥化防止条理”。含磷洗涤剂被禁用后，皂粉再度重新崛起，其产量从1979年的33000 t 骤增至1980年的52000 t，年增长率高达56%。但至1980年下半年，在低磷、无磷洗涤剂正式上市后，1981年皂粉产量降至48000 t，下降率为15%。由此可见，当前皂粉的发展遇到了来自无磷洗涤剂的竞争^[2]。

近年来，几次石油危机带来石油原料价格上涨，以及石油系合成洗涤剂有引起皮肤过敏、泡沫过多、环境污染的顾虑，美国及欧洲的一些国家对再生性资源天然油脂为原料的肥皂，重新发生了兴趣。1980年美国印第安纳州还新建了一座最现代化的肥皂厂，采用连续制皂法，每小时可产肥皂150 t，产品质量好，自动化程度高。

东南亚诸国盛产棕榈油和椰子油，故以棕榈油和椰子油

为原料的肥皂比合成洗涤剂价格便宜，又加上政府提倡使用国产原料和节用外资，故出现了一部分洗涤剂向肥皂逆转的现象。

就世界范围而论，目前肥皂工业又开始趋向活跃，在制皂工艺和配方方面出现许多专利，有的专利已得到工业应用。各种花色肥皂，如美容护肤皂、清新皂、祛臭皂、透明皂、浮水皂、彩条皂、润肤皂等等开始陆续登上市场。肥皂在世界洗涤用品中所占比重有所回升，年增长率约为2%，有人预测，肥皂今后十年有复兴景象，其预测的基点是^[5, 18]：

(1) 肥皂是以天然油脂为原料，有极好的安全性和生物降解性，这点是合成洗涤剂无法比拟的，特别在环境污染严重威胁着人类的今天，对天然油脂为原料的肥皂，发生了兴趣。

(2) 今后世界范围内原油贮量日感不足，石油和石油化学制品的价格有继续上升趋势，而动植物油脂的价格相对趋向稳定，这使肥皂在原料成本上处于优越地位。

(3) 天然油脂可以年年复生，特别是牛羊油、棕榈油的增长率高于人口增长率，使原料供应处于相对富裕状态，这是使用天然油脂的长远效益。

肥皂能否再次复兴，关键在于其如何扬长避短，进行有效改质。肥皂的许多优点是大家一致公认的，但由于其脂肪酸钠盐不耐硬水，成了它的本质缺陷。在肥皂中加入钙皂分散剂和增效助剂制成复合皂，不仅克服了其原有缺陷，还能使其兼备合成洗涤剂和肥皂的共同优点，这已成为当前肥皂改质的一个重要方向。

目前，各国对复合皂正在进行大量研究工作，重点在于

探索高效、廉价的钙皂分散剂，研究钙皂分散剂结构与性能之间的关系，已出现了许多专利文献，并有商品陆续供应市场。复合皂作为肥皂改质的方向已日渐为世界所公认^[20, 21, 22]。

三、钙皂分散剂 [11, 18, 36~39, 64]

肥皂改质的核心是钙皂分散剂 (Lime soap despersing agent, 简称LSDA)。五十年代初, Borghetty和Bergman首先发现钙皂沉淀可通过在肥皂中添加一种特殊的表面活性剂得以防止, 从此开始了肥皂改质的研究。1959年Linfield提出在洗衣皂配方中添加阴离子表面活性剂或非离子表面活性剂作为钙皂分散剂, 之后Mayhew和Burneffe对在块皂中添加酰基-2-羟乙基磺酸化合物(acyl isethionates), 以及在各种洗涤剂中添加酰基-N-甲基-氨基乙磺酸化合物(acyl N-methyl tanrides)作了系统的研究工作。W.M.Linfield着重对氢化牛脂酸酰胺硫酸酯盐(TAM)、牛脂磺基甜菜碱(TSB)以及牛脂酰胺磺基甜菜碱(TASB)等进行了评述, 认为这些物质均含有氮, 在过肥化方面有些问题。

最先研究复合皂配方的是Bistline等, 他们对肥皂-钙皂分散剂-助剂为主要成分的洗涤剂配方进行了系统的研究。研究结果表明, 单一的钙皂分散剂仅能显示特有的性能, 而分散力、泡沫性、去污力和溶解度与皂体组织之间存在着相互制约、相互协同的作用。多组分表面活性剂和助剂与肥皂配伍, 当其配比达到最适宜时, 即可获得性能全面的复合皂。

之后, Borghetty和Bergman开发了一种简易测出一个已知化合物的钙皂分散力的方法, 从而对肥皂中添加钙皂分散剂的研究工作推进了一步。用这种方法测出的钙皂分散必需量 (Lime soap dispersing requirement, 简称LSDR) 或钙皂分散力 (Lime soap dispersing power, 简称LSDP) 的值越小, 其钙皂分散的能力越大^[10, 24]。

六十年代, 经对肥皂改质以及对相应钙皂分散剂进行大量研究后, 提出了钙皂分散剂的作用机理以及钙皂分散力的测定方法, 虽加速了肥皂改质的进程, 但由于当时合成洗涤剂处于兴盛时期, 肥皂改质问题并未得到应有重视。进入七十年代后, 石油价格猛涨, 而天然油脂则相对充裕, 尤其是牛羊油、棕榈油资源丰富, 价格低廉, 与此同时, 又因合成洗涤剂所含磷酸盐造成水质污染问题, 从而将肥皂改质提到议事日程。当前国外肥皂改质的发展情况是, 美国在应用研究方面领先, 日本在产品开发方面进度较快, 西欧和苏联也正在积极研究中。

(一) 主要钙皂分散剂 [7, 9, 17, 25, 30~34, 45, 49]

凡是具有一个或几个较大亲水基团的阴离子、阳离子、非离子、两性离子表面活性剂都可作为钙皂分散剂。钙皂分散剂因其结构不同, 品种繁多, 性能亦各异。钙皂分散剂的钙皂分散能力与其化学结构有着密切关系。

美国东方地区研究中心 (ERRO), 曾合成了20种不同类型的表面活性剂(见表1-1), 并对它们的钙皂分散力进行了评定。初步结论是: 阴离子表面活性剂中, 对钙皂分散力适中, LSDR值在7~30, 与肥皂有较好的配伍性, 并能有

表 1-1 各种钙皂分散剂的钙皂分散性质及去污率

化合物 号数	结 构 式	LSDR	EMPA 预污棉布去污率		TF 85% 与 35% 棉涤混纺织布去污率	
			对照物的百分比		对照物的百分比	
1	$\text{RCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CO}_2\text{CH}_3$	9	95			70
2	$\text{RCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	8	97			79
3	$\text{RCO}_2(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Na}$	7	87			78
4	$\text{RCON}(\text{CH}_2)_4(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Na}$	5	95			65
5	$\text{RCON}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Na}$	5	85			48
6	$\text{RCONHCH}_2\text{CH}(\text{OSO}_3\text{Na})\text{CH}_3$	5	97			64
7	$\text{RCONHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$	4	97			68
8	$\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{OSO}_3\text{Na}$	4	—			—
9	$\text{ArSO}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$	7	94			90
10	$\text{RCONH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{11}\text{H}$	3	53			69
11	$\text{RCON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{H}_2$	2	50			95
12	$\text{RO}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Na}$	9	75			73
13	$\text{RNHCOCH}_2\text{CH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CO}_2\text{CH}_3$	7	90			86

续表

化合物 号数	结 构 式	LSDR	EMPA 预污棉布去污率		TF 65%与35% 棉涤混纺布去污率	
			对照物的百分比		对照物的百分比	
14	$\text{R}-\text{N} \begin{array}{c} \text{CO}-\text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO}-\text{CHSO}_2\text{Na} \end{array}$	9	100		68	
15	$\text{ArCOCH}_2(\text{SO}_2\text{Na})\text{CO}_2\text{CH}_3$	8	37		100	
16	$\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	12	65		46	
17	$\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3^-$	3	92		108	
18	$\text{RCONH}(\text{CH}_2)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3^-$	2	89		91	
19	$\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{OSO}_3^-$	4	102		92	
20	$\text{RCONH}(\text{CH}_2)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{OSO}_3^-$	3	91		96	

a. 配方为64%牛油皂, 19%LSDA, 14%硅酸钠, 1%CMC及2%其它添加物, 此为0.2%溶液配方在300ppm硬水中的去污力。

b. 对照物为加有50%三聚磷酸钠的商品洗涤剂。

c. EMPA为EMPA101标准棉花纤维的人工污布。

d. TF为65%聚酯和35%棉花混纺的人工污布。