

中国洗涤用品工业协会科学技术专业委员会
中国日用化学工业信息中心

组织编写

常用洗涤剂 配制技术



化学工业出版社

常用洗涤剂配制技术

中国洗涤用品工业协会科学技术专业委员会
中国日用化学工业信息中心组织编写

化学工业出版社

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

常用洗涤剂配制技术/中国洗涤用品工业协会科学技术专业委员会,中国日用化学工业信息中心组织编写. —北京:化学工业出版社, 2003. 4

ISBN 7-5025-4373-2

I. 常… II. ①中…②中… III. 洗涤剂-配方-基本知识
IV. TQ649

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 021252 号

常用洗涤剂配制技术

中国洗涤用品工业协会科学技术专业委员会
中国日用化学工业信息中心组织编写

责任编辑: 辛 田

责任校对: 李 林

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 9 1/4 字数 234 千字

2003 年 5 月第 1 版 2003 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4373-2/TQ·1695

定 价: 20.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

随着物质生活水平与精神文明水平的不断提高以及工业生产领域拓展的需要，人们对各种民用、工业洗涤用品数量品种要求越来越多，质量上要求越来越高。为此，中国洗涤用品工业协会科学技术专业委员会、中国日用化学工业信息中心近年来连续举办了三次全国洗涤剂配制技术培训班，特聘行业著名专家，从洗涤剂专业基础理论与新产品研发、生产技术上讲授洗涤剂配制技术，受到企业的欢迎，参加培训的科技人员获得较大收益。

为了扩大传播洗涤剂配制技术，促进行业健康持续发展，进一步规范提高科研、生产技术人员水平，我们从培训班讲义中精选了有关章节编写成此书。书中各章节撰写人：第1章 洗涤剂配方原理，胡征宇、陆用海教授级高级工程师；第2章 洗衣粉的成型工艺和设备、第3章 无磷洗涤剂的配方技术，陆剑英高级工程师；第4章 民用液体洗涤剂，董荣教授；第5章 工业清洗剂，魏竹波教授级高级工程师；第6章 表面活性剂、洗涤剂标准化与质量检验，王佩维教授级高级工程师。全书由刘宏谔高级工程师、王燕编审担负统稿、审稿工作。

本书编写时间短促，编者水平有限，难免有不妥或错误之处，敬请读者予以指正，不胜感谢。

编 者

二〇〇二年十二月

内 容 提 要

本书介绍了家用洗衣剂的配方、洗衣粉的成型工艺，民用液体洗涤剂及工业清洗剂等的配方原理，并对洗涤剂中常用的表面活性剂和助剂做了详细介绍。同时还概述了表面活性剂、洗涤剂标准化与质量检验方法及数据处理知识。

本书可供从事洗涤剂生产、研究、开发的技术人员及销售人员使用。

目 录

第 1 章 洗涤剂配方原理	1
1.1 概述	1
1.2 表面活性剂的分类	2
1.3 去污机理	5
1.4 去污效果的测定方法	8
1.5 表面活性剂的结构对去污性能的影响	10
1.6 助剂对洗涤过程的作用	17
1.7 助洗剂	25
1.8 配方研究	30
1.9 洗涤剂产品的制备(成型)技术	37
参考文献	39
第 2 章 洗衣粉的成型工艺及设备	41
2.1 喷雾干燥的原理	42
2.2 喷雾干燥的工艺条件及设备	44
2.3 工艺参数调节对粉的质量影响	46
2.4 洗衣粉的附聚成型	47
参考文献	48
第 3 章 无磷洗涤剂的配方技术	49
3.1 前言	49
3.2 无磷洗涤剂的配方要求	49
3.3 无磷洗衣粉的配方设计	50
3.4 无磷浆状洗涤剂	60
3.5 液体洗涤剂的无磷化	61
参考文献	62
第 4 章 民用液体洗涤剂	63
4.1 液体洗涤剂常用的表面活性剂	63
4.2 液体洗涤剂的助剂	69
4.3 几类专用的特殊助剂	72
4.4 配料工艺及设备	77
4.5 洗发香波	78
4.6 沐浴液	84
4.7 餐具洗涤剂	90
4.8 地毯清洗剂	94
4.9 重垢液体洗涤剂	96
参考文献	99

第 5 章 工业清洗剂	100
5.1 工业清洗剂概论	100
5.2 金属清洗剂	103
5.3 食品工业清洗剂	111
5.4 纺织工业清洗剂	114
5.5 水基型油田稠油清洗剂	120
5.6 废纸脱墨剂	123
5.7 洗皮脱脂剂	129
5.8 汽车清洗剂	134
参考文献	136
第 6 章 表面活性剂、洗涤剂标准化与质量检验	137
6.1 标准化与质量检验概况	137
6.2 企业标准化工作	138
6.3 有关产品标准和检验方法介绍	139
6.4 数据处理基础知识简介	143
参考文献	146

第 1 章 洗涤剂配方原理

1.1 概 述

通常意义上的洗涤剂泛指用于清洗各种物体和人体等的制剂，如洗衣剂、餐具洗涤剂、厨卫清洗剂、洗发香波等。本书所称的洗涤剂专指现代家庭用于洗涤衣物的专门制品。最常见者为洗衣粉和液体洗衣剂，偶尔也有制成如肥皂般的块状洗涤剂和浆状洗涤剂。在以下叙述中如无特别指明，均系衣物洗涤剂。现代洗涤剂是含有多种成分的复杂混合物。其中表面活性剂是起清洗作用的主要成分，洗涤剂中的其他成分或是为改善和增加表面活性剂的清洗效能，或是为适应某些特殊需要，或是为制成所需产品形式而加入的。各种表面活性剂和各种助剂都具有各自的特性，这些性质各异的成分混合在一起时，由于它们之间的相互作用会产生更加理想的洗涤效果。反之，若配方设计不当，各组分的性能也会相互抵消，产生不利的影响。因此洗涤剂的配方是决定一种洗涤产品成功与否的关键因素。在现代合成洗涤剂的发展历史中，配方的变化始终都反映着洗涤剂工业的技术水平和社会生活水准的变迁。也就是说，配方的改进与新原料和新工艺的开发、消费者对洗涤剂的要求、人民的生活水平及环境意识等有着密切的关系。以下将分几个方面介绍洗涤剂配方的重要性。

1.1.1 配方与原料

最早的洗涤清洁用品当属肥皂。但肥皂不耐硬水的缺陷一直未得到解决。1928 年德国人发明了脂肪醇硫酸盐，一种可实际取代肥皂的合成表面活性剂，促使在 1932 年第一次生产出以脂肪醇硫酸盐为主的中性洗涤剂。而后又出现了四聚丙烯烷基苯磺酸盐、直链烷基苯磺酸盐和非离子表面活性剂。每一次新型表面活性剂的出现以及它们在洗涤剂配方中的应用，都使洗涤剂的性能进一步提高。在助剂方面，最早使用的是纯碱和泡花碱（水溶性硅酸盐），后来采用了二聚磷酸盐络合剂，到二次世界大战后基本上被三聚磷酸钠所代替。由于大量使用磷酸盐带来的环境问题，自 20 世纪 70 年代起，相继开发出氮川三醋酸钠、柠檬酸钠、沸石等代磷助剂。为节省洗涤时的能源消耗，十多年前对漂白活化剂的开发已取得突破性进展。目前使用的壬酰基苯磺酸钠可使过硼酸钠的释氧温度从 80℃ 左右降至 40℃，而对漂白催化剂和促进剂的开发更是方兴未艾。酶在洗涤剂中的应用可追溯到 20 世纪 30 年代，但实际上直到 20 世纪 70 年代才由诺和诺德公司开发出具有实际意义的洗涤剂专用碱性蛋白酶。自那时起，加酶洗涤剂逐渐成为世界洗涤剂市场的主流产品。各种新原料及相应配方技术的出现导致了一大批新产品的问世，如各种二合一、三合一的香波、柔软性洗涤剂、杀菌洗涤剂、加酶洗涤剂、多功能洗涤剂等。不难看出，设计配方时，对各种成分的性能及成分间的相互作用即配伍性要有充分的了解，恰当的配伍可降低成本、提高性能、有利于加工。在这一方面已有许多规律可以遵循，但也有不少现象现在还不能解释或未被完全理解，而有待于进一步研究。

1.1.2 配方与产品形式

作为洗涤剂的产品形式，最重要的有如下几种：粉状（颗粒）、液体、浆状和块（片）状。此外还有凝胶、气雾剂、乳液等形式，但后几种的产量很小。显然，不同产品形式对配方有不同的要求。对粉状产品而言，为了使产品具有良好的外观和松散的粉体流动性，要求成品中固体物含量在80%以上，从而配方中需包括一些填充性物料（如硫酸钠）。而液体产品则需要考虑各组分的溶解以保证有足够的有效物含量和储存稳定性，不少液体产品需要配入调节溶解度和黏度的成分。各种产品形式对配方的种种要求都反映在配方的设计中。

1.1.3 配方与制造工艺

各种洗涤剂都有制造、加工、成型和包装等工序。配方选择恰当与否，不仅会影响产品的使用性能，对产品的可加工性也有很大影响。有时一种新工艺的出现或某些原料品种的变更会要求有相适应的配方，反过来，配方的变化也会促进工艺过程的改进。举例说，在20世纪70年代初，洗涤剂配方中采用了阴-非离子表面活性剂复配活性物，随之产生的问题则是喷粉时非离子表面活性剂的挥发。这不仅造成了活性物的损失、增加了成本，也给生产操作和环境保护带来不利因素。针对这一问题开发了各种形式的后配料工艺，以及随后开发的窄分布醇醚非离子表面活性剂，在很大程度上解决了这一问题。又如，在设计喷雾干燥的洗衣粉配方时应考虑料浆的黏度，良好的配方可提高料浆的固体物含量而又不会使黏度增加很多，便于料浆的脱气与输送，提高喷粉塔的生产能力。

1.1.4 配方与消费习惯

不同的消费习惯对洗涤剂的性能有不同的要求。这包括洗涤对象（织物种类）、洗涤温度、洗涤方式（手洗、机洗、洗衣剂类型）、污垢的类型、地区的水硬度等。世界各地上述条件的变化很大。这些变化都对洗涤剂提出了新的要求。我国幅员辽阔，各省区的条件差异很大，针对不同地区特点设计相应配方就显得十分必要。

以上只是概要地介绍了配方与一些因素的关系，并以此说明其重要性。实际中与配方有关或促使配方发生变化的因素还有很多，诸如经济、技术、原料、有关的国家法规等因素都会直接或间接地与洗涤剂配方发生种种联系。

1.2 表面活性剂的分类

表面活性剂是最重要的洗涤剂组分，在洗涤剂行业中常将此组分称作活性物。表面活性剂的基本结构是分子中同时具有亲水性的极性（离子）基团和亲油性的非极性基团。各种不同的亲水基和亲油基的组合即构成许多不同类型的表面活性剂，表面活性剂种类多达上千种，但在洗涤剂中用量较大的却只限于数十种，一个主要的因素是经济性。

表面活性剂的分类方法很多，最常用的是根据亲水基的类型来分。视表面活性剂溶于水后是否电离以及电离后亲水基所带电荷的符号，可将表面活性剂分为阴、阳、两性离子和非离子四类。

一般来说，除阳离子表面活性剂外，随着疏水基链长增加，表面活性剂的吸附能力与洗涤能力均有所增加，最后因受溶解度限制而在某一链长达到洗涤力最大值。当然，不同类型的表面活性剂还有其各自的特点。以下将选择洗涤剂中常用者分别予以简要介绍。

1.2.1 阴离子表面活性剂

(1) 肥皂

在大量生产的洗涤剂中,肥皂已不像过去那样重要。由于肥皂与硬水中的钙、镁离子结合会形成不溶于水的皂垢,它的抗硬水能力很差。目前在合成洗涤剂中肥皂主要用作泡沫调整剂。在我国用于洗衣的肥皂的消费量也日益减少,但仍占有相当的数量。为了改善肥皂的抗硬水性能,国内已开发出效果较好的复合皂。此时需在肥皂中加入一些称作钙皂分散剂的表面活性剂。关于这一方面已有专门著作讨论,故不详述。

(2) 烷基苯磺酸盐

烷基苯磺酸盐是目前用于洗涤剂,特别是粉状洗涤剂的最重要的表面活性剂品种。20世纪60年代前,世界各国使用的都是由丙烯四聚后制得的支链硬性烷基苯磺酸盐(ABS)。因其生物降解性很差,洗涤后的废水在下水道和河流中产生大量泡沫,造成严重的环境污染。自那时起,开发了生物降解性好的直链(软性)烷基苯磺酸盐(LAS)。目前除少数几个国家仍使用支链烷基苯外,常见的均为LAS。用于制造洗涤剂的烷基苯中烷链长度一般在 $C_{10} \sim C_{13}$ 。链较短者溶解度大,可用于配制液体洗涤剂,用于洗衣粉时,多为 $C_{12} \sim C_{13}$ 烷基苯。与肥皂相比,烷基苯磺酸盐的洗涤性能好得多,特别是与三聚磷酸钠一起使用时,其性能更加优异。烷基苯磺酸钠本身的泡沫较高且易于用稳泡剂使之稳定;另一方面,其泡沫又便于用抑泡剂进行调节使之符合低泡配方的要求。由于亲水基团(磺酸基)与疏水基(烷基苯)间的连接是C—S键,因而它的耐水解稳定性很好,在热的碱或酸中很稳定。磺酸本身也可溶于水并完全电离,故可在低pH值条件下使用。

(3) 烷基硫酸盐(AS)

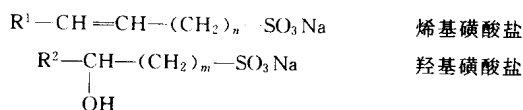
烷基硫酸盐又叫脂肪醇硫酸盐。在20世纪30年代,此类表面活性剂就已用于免熨织物洗涤剂和纺织助剂。烷基硫酸盐的生产依赖于油脂衍生的脂肪醇。这类活性剂中最重要的品种是基于椰子油的 $C_{12} \sim C_{14}$ 和基于牛油的 $C_{16} \sim C_{18}$ 烷基硫酸盐。前者在较低温度下有很好的洗涤能力,而后者通常在 45°C 以上温度洗涤时效果更好。它们的抗硬水性比LAS好,故可用于不含或含少量三聚磷酸盐的液洗中。十二烷基硫酸钠具有优良的泡沫性能,常用作牙膏和香波中的发泡剂。因其分子中含硫酸酯基,耐水解能力较差,尤其在酸性介质中,易水解成脂肪醇与硫酸钠。

(4) 烷基醚硫酸盐(AES)

烷基醚硫酸盐又叫脂肪醇醚硫酸盐或醇醚硫酸盐。由于分子中加入了乙氧基使其具有很多优点,如抗硬水性强,泡沫适中而稳定,溶解性好,在液体配方中的稳定性好,即使在较低温度下也不会析出。又因其抗硬水性好,在一定范围内洗涤性能随水硬度增加不仅不会降低反而略有上升。最常用的品种是 $C_{12} \sim C_{14}$ 天然醇或合成醇加有2~3个乙氧基的硫酸化产品。它们的缺点与烷基硫酸盐类似,在酸性和强碱性条件下不稳定,易于水解。

(5) α -烯基磺酸盐(AOS)

此类活性剂实际上是下列两种结构的混合物:



$\text{R}^1 = \text{C}_9 \sim \text{C}_{13}$ 烷基 $n = 1, 2, 3$

$\text{R}^2 = \text{C}_8 \sim \text{C}_{14}$ 烷基 $m = 1, 2, 3$

其中烯基磺酸盐约占 60%~65%，其余为羟基磺酸盐。因生产此类活性剂是以 α -烯烃为原料，故习惯称之为 α -烯基磺酸盐。与烷基苯磺酸盐不同，AOS 虽也属于磺酸盐类表面活性剂，但它的耐硬水性能很好。 C_{11} AOS 的泡沫性很好，是配制香波和餐具洗涤剂的良好原料。而 C_{16} AOS 的泡沫则很小，可作为低泡产品的活性成分。除上述优点外，AOS 在硬水中的洗涤性能很好，对皮肤温和，水中溶解度大，可制成浓度较高的液体产品。但目前这类产品的价格还较高，主要用于一些专用洗涤剂中。

(6) 烷基磺酸盐 (SAS)

烷基磺酸盐由正构烷烃经磺氧化再中和而成。 $C_{11} \sim C_{18}$ 的烷基磺酸盐用于洗涤剂， $C_8 \sim C_{10}$ 的烷基磺酸盐用作增溶剂和润湿剂。它们的性质与 LAS 类似，在强酸和强碱介质中也不会水解。但其在水中的溶解度、生物降解性及对皮肤的刺激性都比 LAS 好。未经提纯的烷基磺酸盐中约含 50% 的未反应烷烃，可用作皮革加脂剂。

用于洗涤剂的阴离子表面活性剂还有其他一些品种，但用量都不大，用途也不及以上几种广泛。

1.2.2 非离子表面活性剂

非离子表面活性剂因在水中不电离以及能够精细地改变分子结构而具有独特的性质。主要的非离子表面活性剂都是以环氧乙烷为亲水基的原料。利用在疏水基上加成不同数目的环氧乙烷，很容易逐步改变分子的性能使其符合特定的要求，而对离子型表面活性剂很难进行类似的调节。在通常温度范围内，非离子表面活性剂在水中的溶解度随温度上升而下降。非离子表面活性剂的去污性能一般都很好，特别是去除油性污垢的能力很强；而且具有防止污垢在合成纤维表面再沉积的能力。它们的临界胶束浓度通常比离子型活性剂低一到两个数量级，这意味着在低浓度下性能优异。以下介绍几种最常用的品种。

(1) 烷基酚聚氧乙烯醚 (APE)

此类最常用的品种是辛基酚、壬基酚和十二烷基酚的聚氧乙烯醚。由于它们具有优良的洗涤性能及较廉的价格，很早就得到广泛应用。但由于它们的生物降解性差和对鱼类的毒性，在许多应用领域中正逐步被脂肪醇聚氧乙烯醚所替代。

(2) 脂肪醇聚氧乙烯醚 (AE)

这是非离子表面活性剂中品种最多、用量最大的一类。它们由天然或合成脂肪醇与环氧乙烷反应而成。目前几乎在各类洗涤剂中，或多或少都用到这类表面活性剂。与 APE 一样，AE 的去污性、乳化和增溶能力都很强，具有适当的泡沫。洗涤剂中最常用的是 $C_{12} \sim C_{14}$ (椰油基) 和 $C_{12} \sim C_{15}$ (羧基合成醇) 醇加有 6~10 个环氧乙烷的 AE。传统工艺生产的醇醚中聚氧乙烯链长的分布较宽，近于泊松分布。当加合数较低时，产物中含有相当部分未乙氧基化的醇，这使该类产品带有醇的气味，用于喷粉干燥的洗涤剂配方时会有较多的挥发物。前些年开发成功的窄分布 AE 具有较好的物理特性。如其水溶液黏度较低，对棉布的润湿性好，倾点低、游离醇含量低等。

(3) 脂肪酸烷醇酰胺

这是由脂肪酸与乙醇胺缩合制得的一类非离子表面活性剂。视乙醇胺与脂肪酸的分子比有 1:1 与 1:2 两种类型。同时也有单乙醇酰胺和二乙醇酰胺之分。1:2 型的烷醇酰胺水溶性好，但因含过量胺，碱性较强，而且有效物含量通常只有 60%~70%。另一类由脂肪酸甲酯与乙醇胺反应得到的一种高活性物含量 (>90%) 的品种，称为“超级烷醇酰胺”。

此类活性剂中最常用的品种是月桂酸单乙醇酰胺和月桂酸二乙醇酰胺。前者的水溶性较差，主要在液体类产品中用作增稠剂；后者常用作稳泡剂和助洗剂。这类产品还具有一定的缓蚀作用和抗静电作用。除上述品种外，脂肪酸异丙醇酰胺的增稠效果比乙醇酰胺要好，但价格也贵得多。

(4) 氧化胺

脂肪叔胺用过氧化氢氧化即得氧化胺。该活性剂在酸性条件下 ($\text{pH} < 3$) 显示阳离子性质，故也有人将其视为阳离子表面活性剂。但在中性和碱性条件下为非离子性质。此活性剂的特点是泡沫丰富而稳定，对皮肤温和。主要用于香波、餐洗等液体洗涤剂。但其价格较高，用量尚不大。

1.2.3 阳离子表面活性剂

作为洗涤剂，阳离子表面活性剂本身去污性能并不好，因此通常不将其作为洗涤剂的主要活性成分。近年来，随着对阴-阳离子表面活性剂体系研究的深入，也有人用特殊结构的阳离子表面活性剂复配，以取得高表面活性，达到增强洗涤能力的效果。在洗涤剂领域中使用阳离子表面活性剂更主要是为了获得一些特殊的效果，如织物柔软、抗静电和杀菌等。

虽然各种阳离子表面活性剂都有一定的织物柔软功能，但效果最好和最广泛使用的是双十八烷基二甲基氯化铵。由于它在水中的溶解度很小，而且易形成凝胶，通常配制成 5%~7% 的悬浮液使用。随着公众环境意识的提高，易于生物降解的酯型季铵盐表面活性剂正在逐步取代传统的季铵盐。

从杀菌性能看，以烷基二甲基苄基氯化铵最为常用。烷基链长通常为 $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$ 。它们对革兰氏阳性和阴性菌都有较高的抑制性。

除上述作用外，阳离子表面活性剂还常用作洗发香波中的调理剂。

1.2.4 两性表面活性剂

视介质的 pH 值，两性表面活性剂既可显示阳离子性又可显示阴离子性，故而得名。这一类别中最重要的品种是甜菜碱型和咪唑啉型。它们具有良好的洗涤性、泡沫性，对皮肤和眼的刺激性小，多用在洗发香波或沐浴液中。由于它们的价格较贵，还很少用于家用洗涤剂中。

上述各类中只是介绍了洗涤剂中最重要和最常用的一些表面活性剂，实际上可能会遇到其他一些品种。但由于种种原因，并不像以上那些品种重要。

1.3 去污机理

常规洗涤过程是在机械力的作用下，使附着于基质（织物）上的污垢分散到介质（一般是水）中。为使污垢更易于从基质上脱离并稳定地悬浮于介质中，不再沉积回基质上，洗涤剂起了关键的作用。洗涤剂对去污所起的作用是很复杂的过程，是多种作用的综合结果。包括吸附、润湿、脱附、增溶、乳化、分散、化学反应等一系列过程，各过程间也很难截然分开，且又与污垢组成、基质成分、水质、温度、机械作用形式等等有极大关系。

1.3.1 吸附与润湿

不同洗涤物的基质与污垢差异性很大，致使同一洗涤剂配方所得去污效果不同。除水溶

性污垢外，其他非水溶性的固体污垢（主要是灰尘，按地区及工作场所不同，有炭粒、黏土、金属氧化物等）要从基质表面脱出而进入水中，其先决条件是使基质与固体污垢表面润湿。

固体表面润湿平衡时，各界面张力间的关系为：

$$\gamma_{sg}=\gamma_{sl}+\gamma_{gl}\cos\theta$$

式中， γ_{sg} 为气-固界面张力； γ_{sl} 为固-液界面张力； γ_{gl} 为气-液界面张力； θ 是液相与固相的内夹角，其值越小润湿效果越好，当 $\theta=0$ 时，固体表面被完全润湿。

一般来说，水对各种纤维表面的接触角都远大于 0° ；要使液相完全润湿表面，提出了润湿液所需的临界表面张力的概念，即指使纤维润湿，润湿液的最高表面张力。表 1-1 列出了常见织物纤维与水的接触角与润湿液临界表面张力数据。

表 1-1 常见织物纤维与水的接触角与润湿液的临界表面张力

纤维品种	与水的接触角 / ($^\circ$)	达到完全润湿时润湿液所需的临界表面张力 / ($\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$)	纤维品种	与水的接触角 / ($^\circ$)	达到完全润湿时润湿液所需的临界表面张力 / ($\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$)
棉	47	36~37	聚酰胺	66	50.8
羊毛	61		聚酯	71	49.5
黏胶纤维	38		聚烯烃	95	37.6
醋酸纤维	52		聚碳-氟烃	112	19.0
聚丙烯酸酯	74	45.4			

注：1dyn/cm= 10^{-3} N/m。

加入表面活性剂可降低润湿液的表面张力，由于基质与固体污垢表面在水介质中（特别是 pH 值大于 7 时）一般都带负电荷，所以对于阴离子表面活性剂及非离子表面活性剂，其润湿作用是基于以其非极性基吸附于固体表面而将极性基面向水相而使固体亲水。若使用阳离子表面活性剂，则吸附形式将是带正电荷的亲水头吸附于固体表面上，反而使表面憎水。除非表面活性剂浓度很高，发生双层吸附，当然这是不经济的。所以作洗涤剂用的表面活性剂一般只用阴离子与非离子而不用阳离子表面活性剂。

要使固体颗粒从基质表面脱开，除单独考虑各自的润湿条件外，还需考虑污垢与基质间接作用力，即固-固界面张力，只有当 $\gamma_{s1s2}-(\gamma_{s1l}+\gamma_{s2l})\geq 0$ 时液体才能自发地渗入两固体间的接触面内，使它们润湿。

从表 1-1 看，对于一般纤维（除碳-氟烃外）加入表面活性剂后，水溶液的表面张力能降到 30~40dyn/cm^①，完全能达到所需的临界表面张力值，完全润湿容易达到。但 γ_{s1s2} 即两固体间的界面张力，一般很小，所以上式极难满足。必须依靠外界的机械力，使固-固接触面松动，才能使润湿液渗入。粒子越小，与纤维表面的接触面的比例越大，使固-固接触面松动所需的能量也越高，粒子越难被去掉。一般的结果是若粒径小于 0.1 μm 就难洗出。

对固体表面的吸附润湿作用，不光是表面活性剂，有时无机盐，特别是三聚磷酸钠效果更好。如 CaCO_3 ， MgCO_3 固体，阴离子表面活性剂可能会通过“钙桥”与其结合，这样就成了亲水基的吸附，不利于润湿。而三聚磷酸钠更易通过“钙桥”与其结合，这种结合物是完全亲水的，还可能与它们形成水溶性的络合物，离开基质表面。

① 1dyn/cm= 10^{-3} N/m。

1.3.2 乳化与增溶作用

油性污垢一般为液态，参看图 1-1，平衡时

$$\gamma_{sw} = \gamma_{so} + \gamma_{ow} \cos\theta$$

$$\cos\theta = (\gamma_{sw} - \gamma_{so}) / \gamma_{ow}$$

式中， γ_{sw} 、 γ_{so} 、 γ_{ow} 分别为固-水，固-油，油-水间的界面张力。对织物纤维来说，在纯水中通常 $\gamma_{sw} > \gamma_{so}$ ，所以 $\cos\theta$ 为正值。 $\theta < 90^\circ$ 油在织物上会处于铺展状态。

水溶液中加入表面活性剂可显著地降低 γ_{sw} 与 γ_{ow} ，而对 γ_{so} 的影响不会太大，可使 $\cos\theta$ 由正值转变为负值，在机械力的作用下，油滴就可很容易地离开基质表面。并且由于 γ_{ow} 的降低（如橄榄油的 γ_{ow} ，在纯水时为 22.9 dyn/cm，加入表面活性剂后，可降至几个 dyn/cm 或更低）。脱出的油滴在机械力的作用下很容易被乳化或自发增溶于胶团中。所以，表面活性剂在水相中达到临界胶束浓度时，去污力达到最大值，见图 1-2。

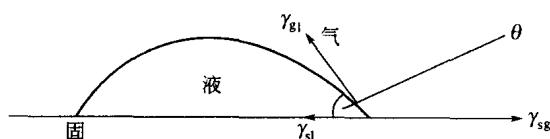


图 1-1 不完全润湿示意图

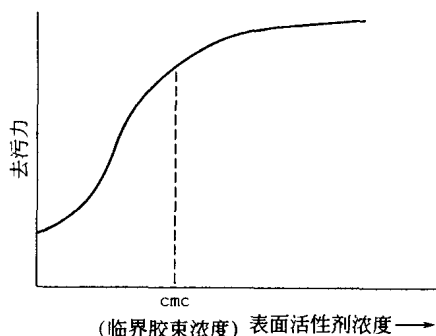


图 1-2 表面活性剂浓度与去污力的关系

1.3.3 分散（悬浮）与抗再沉积作用

从基质表面脱出的污垢，由于热运动导致的相互碰撞可能发生絮凝而重新沉积到织物表面上。所以必须保证污垢（包括固体污垢与油性污垢）分散悬浮于洗涤介质中。吸附于污垢表面的阴离子表面活性剂及三聚磷酸钠，可使污垢表面电荷密度增加而不易絮凝，起到稳定分散的结果。另外，为了更好地起到抗沉积效果，在洗涤剂配方中还加入羧甲基纤维素盐类的抗再沉积剂。它能吸附于棉纤维表面，增加棉纤维的负电性，抗拒污垢在其表面的再沉积。

1.3.4 化学作用

以上谈的都是通过表面活性剂的物理化学作用而起到去污效果。实际污垢中往往还含有蛋白质与色素污垢，这类污垢单靠表面活性剂就较难去掉，因此还需配入酶制剂（如蛋白酶）使蛋白质水解，加入氧化漂白剂破坏色素，使洗涤效果更加彻底。

1.3.5 热与机械作用

前面已经提到，单靠表面活性剂的作用很难破坏固-固界面，也很难使固-油的接触角达到 180° 。要使油滴自动离开基质表面，必然借助机械力。机械力还可加快表面活性剂的溶解扩散速度，使油滴破碎，易于乳化与增溶。

从效果看，最好在较高温度下进行洗涤。温度升高可增加洗涤剂的溶解度与溶解速度、扩散速度和污垢的热运动，使油污的黏度降低，易于离开基质表面。较高温度时，漂白剂和酶制剂的活性也比低温时高，作用更有效。

1.4 去污效果的测定方法

由于去污是极为复杂的过程，是多种因素综合作用的结果，且又与基质及污垢的性质、水质、洗涤方式等关系极大，所以不能用表面活性剂本身的物理参数，如表面张力、cmc值、吸附量等来定量表示或比较去污效果，而必须直接测定或比较实物洗涤的去污效果。

要改进特别是开发一种新的洗涤剂配方，去污性能评价通常要经历以下步骤：实验室的筛选评价、实际污布去污效果评价、消费者试用评价及市场试销的反映。

1.4.1 实验室筛选评价

实验室筛选评价一般包括去污力、抗再沉积性能、抗结垢性和泡沫性。

(1) 去污力测定

试验污布（人工污布）是配方筛选的依据，是很关键的一个环节。对人工污布有以下要求：

- ① 基质与污垢要接近实际，但污布制备的重复性与均匀性要好；
- ② 污垢在基质上要有一定牢度，但又不能太牢，以便能使不同配方的去污力分开档次；
- ③ 由于基质的材质、加工过程及污垢组成对洗涤剂的去污性能影响很大，所以实验室中要用多种污布进行评价，不能仅用单一品种污布的去污效果作结论。像我国至少应有棉、涤棉、涤纶等各种布质的人工污布。

(2) 人工污垢

为了使人工污垢接近实际污垢，国外对各种天然污垢进行过大量分析，以期归纳出有代表性的污垢组成，供人工制污参考。由于情形各异，各公司、各国家采用的人工污垢不尽相同。这里介绍几种常用的人工污垢组成。

① 人工皮脂污垢，这是模拟最常见的衣服污垢。

人工皮脂组成/份

棕榈酸	300	角鲨烯	150
硬脂酸	150	胆甾醇	150
椰子油	450	油酸	300
石蜡油	300	亚油酸	150
橄榄油	600		

将上述混合物在 60~65℃ 熔化，混合均匀取 200mL，加入 16g 三乙醇胺，混合，再加 8g 油酸混合，再加入 10g 灰尘/炭黑混合物，混合均匀。

于上述混合物中加无离子水至 800mL，彻底混合，再稀释至 2000mL，搅匀后在 38℃ 老化半小时，待用。上述灰尘/炭黑的组成是：炭黑 5%，氧化铁（黄）2%，氧化铁（黑）4%，黏土 89%。

② 灰尘污垢 即可用上述的灰尘/炭黑污垢。

③ 油性污垢 美国提出使用废曲轴箱润滑油，此油较难去除。

④ 蛋白污垢 可用血浆。

瑞士出售的供蛋白酶去污效果评价用标准污布的污垢组成为：

30 份猪血、30 份牛奶、30 份水和 0.4 份炭黑。

⑤ 可漂白污垢 有菠菜汁、茶汁、草汁、红葡萄酒、番茄汁等。

(3) 实验室去污力评价方法

最通用的去污机有两种。一种是 Lander-O-Meter，这也是我国目前采用的标准去污机之一。在恒速条件下单向转动，靠重球撞击污布来去污。

另一种是 Terg-O-Tometer，这是仿照美国家庭洗衣条件设计的去污机，靠搅动去污。搅轮每分钟来回改变转动方向约 100 次。据称此种形式去污机的重复性比前一种好。这一去污机也被我国的标准部门和不少企业采用。

根据染污前后及洗后污布白度的变化来计算去污力：

$$\text{去污力}(\%) = \frac{(R_w - R_s)}{(R_0 - R_s)} \times 100$$

式中， R_w 洗后白度； R_s 污布白度； R_0 染污前白度。

为得到较可靠结果，应取多次洗涤数据的统计值。另外前面已提到，由于基质、污垢组成对去污影响的复杂性，除了特殊洗涤对象外，必须评价多种污布的去污效果来综合评价配方的性能。

我国现行标准人工污布是石蜡油、炭黑、磷脂/棉污布。如前面所述，光靠此单一人工污布来评价洗涤剂的性能是不全面的，有时可能导致不太合理的结论。如后面我们将会讨论到三聚磷酸钠作为助剂，其性能要比焦磷酸钠全面与优越，但用此标准污布评价，则会出现焦磷酸钠明显优于三聚磷酸钠的结果。另外，此标准污垢靠手工研磨，这样颗粒大小分布可能差异性很大，而会导致各实验室、各人、各批所制污布难以重复，去污力测定结果也往往差异较大。据悉，国内有关部门正在研制代表不同污垢类型的多种人工污布并加以推广，使我国的标准检测方法日臻完善。

(4) 抗再沉积性能

一般可采用两种方法来评价洗涤剂的抗再沉积性能。

① 沉积法 在与去污试验相同的条件下，用干净的白布代替污布并在洗涤液中加入定量的人工污垢及洗涤剂，测定洗涤前后布的白度变化来衡量洗涤剂的抗再沉积能力。

② 再沉积法 与去污力测定法相同，只是在加入污布的同时加入干净白布，测定此白布洗涤前后的白度变化，此法比沉积法更能反映实际情况。

(5) 抗结垢性

织物经多次洗涤（如 25 次或 50 次）后会在其上残留一些固体物，若洗涤剂性能差，残留的固体物就多。这些固体物主要是钙皂、 CaCO_3 及其他固体物，它们会使织物的手感“发硬”，穿着不舒服。

测定方法是洗 25 次或 50 次后，用 EDTA 水溶液萃取洗前洗后布片质量来确定。好的洗涤剂洗涤 50 次后，结垢量应不大于 1%（对布片重）。

(6) 泡沫性

泡沫性能对去污性能虽影响不大，但不同洗涤方式（手洗或机洗）及洗衣机类型对泡沫大小要求不同，因此仍是洗涤剂性能的一项指标。通常用流动法产泡的 Ross 泡沫仪或用撞击法产泡的 Hole-Disc 法测定。但这些方法仅能表示洗涤剂溶液的固有泡沫性能，对于有污

垢及衣物存在时洗涤剂的漂洗性能，仍需在相应条件下考察。

1.4.2 实物洗涤评价

人工污布和实验室评价手段与实际污布和洗涤方式（机械力作用方式与大小）间总有较大的差异。因此，特别是开发一种新的活性物、助剂或添加剂时，必须在实验室的人工污布评价筛选的基础上，进行各种真实污布在实际洗涤条件下的效果评价。这要收集各种实际脏衣和织物在洗衣机中进行评价。为了有更可靠的对比性，可将实际脏织物上污垢较均匀的部分取下分成几份，分别混入实际洗衣过程中（用不同的洗涤剂），这样可对比不同洗涤剂的去污效果。另外也可组织自愿人员进行穿着，多次洗涤，取得统计结果。

1.5 表面活性剂的结构对去污性能的影响

在去污机理中已经谈到，表面活性剂的去污作用是通过其在非极性表面上的吸附、使被清洗表面成为亲水性表面后实现的。因此从原则上可以认为，吸附量越大去污性能会越好。然而由于洗涤温度、水硬度、基质和污垢的种类及性质对表面活性剂的作用都有相当大的影响，同时吸附也不是决定表面活性剂去污作用的惟一因素。所以不能仅从表面活性剂的表面活性（即吸附能力）来考虑，而应综合各方面的影响因素。

1.5.1 表面活性剂疏水基结构的影响

（1）链长的影响

表面活性剂在基质和污垢上吸附的量及其吸附方式对污垢的去除和防止再沉积均有重要作用。在给定浓度下，亲水基相同的表面活性剂，其疏水基愈长，吸附量大。对于阴离子表面活性剂而言，疏水链长者去污性能较好，但也不是越长越好，而是有一个最佳链长范围。此范围的确定与洗涤温度和水硬度有密切关系。其原因在于，随链长的增加，表面活性剂在水中的溶解度迅速下降，同时其 Krafft 点上升明显，见表 1-2。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，得不到最好的去污效果。因此欲配制在较低温度下使用的洗涤剂，就不能选择疏水基过长的表面活性剂。

表 1-2 一些阴离子表面活性剂的 Krafft 点

℃

活 性 剂	Krafft 点	活 性 剂	Krafft 点	活 性 剂	Krafft 点
$C_{10}H_{21}SO_4Na$	8	$C_{16}H_{33}SO_4Na$	45	$C_{12}H_{25}CH(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$	46.0
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	16	$C_{18}H_{37}SO_4Na$	56	$C_{14}H_{29}CH(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$	54.2
$C_{14}H_{29}SO_4Na$	30	$C_{10}H_{21}CH(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$	31.5	$C_{16}H_{33}CH(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$	60.8

除洗涤温度外，水硬度对表面活性剂的溶解性能也有很大影响。特别是阴离子表面活性剂，随水硬度增高，溶液中生成高 Krafft 点表面活性剂钙和镁盐的量也逐渐增多。这些钙盐在水中的溶解度很低，见表 1-3，从而大大影响了去污性能。