

合成洗涤剂实用知识

● [日] 荻野圭三 著 \ 尚尔和 译
● 轻工业出版社

649.1

合成洗涤剂实用知识

〔日〕萩野圭三 著

尚尔和 译

轻工业出版社

内 容 提 要

本书是一本介绍合成洗涤剂基本知识的通俗读物。书中深入浅出地阐述了有关合成洗涤剂及洗涤过程的理论、实际应用和主要技术问题。对于污垢和去污机理、合成洗涤剂的主要类型和品种、典型配方、生产方法、实用试验以及主、辅原料的性能等也作了简明叙述。在一定程度上反映了合成洗涤剂工业的最新进展。本书可供洗涤用品行业的工人、管理人员、技术人员和院校师生阅读、参考。

合成洗剤の知識

荻野圭三

(根据日本幸書房1978年版译出)

合成洗涤剂实用知识

〔日〕荻野圭三 著 尚尔和 译

轻工业出版社出版

(北京阜成路8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: 4 28/32 字数: 103千字

1984年9月第一版第一次印刷

印数: 1—9,300 定价: 0.85元

统一书号: 15042·1897

译者的话

这本小册子是介绍合成洗涤剂基本知识的通俗读物。原书作者荻野圭三现任日本东京理科大学工学部教授、工学博士。原书自1968年问世以来,在日本受到广大读者的欢迎,十年中四次修订、增补和重印。本书是根据1978年第四次最新修订本译出。

原书的特点是深入浅出地阐述了合成洗涤剂的发展过程、主要技术、理论、生产及应用方面的实际问题。重点比较突出,着眼于实用,有些内容迄今在国内同类书籍中尚未涉及,可以说在一定程度上反映了合成洗涤剂工业的最新进展。为更切合我国读者需要,在翻译过程中作了一些删节,并对原书中个别欠妥之处和近两年来较为重要的最新发展情况及动态加了译者注。

本书承蒙轻工业部日用化学工业科学研究所孙绍曾同志予以审校,在此谨表示衷心感谢。

由于译者水平有限,译文中的错谬和疏漏在所难免,希望专家和广大读者批评、指正。

译者

目 录

第一章 肥皂和合成洗涤剂	(1)
第一节 污垢的去除	(3)
一、去污作用原理.....	(3)
二、渗透作用.....	(4)
三、吸附作用.....	(5)
四、膨润作用.....	(6)
五、污垢从纤维上的脱离.....	(7)
六、分散作用.....	(7)
七、乳化作用.....	(7)
八、起泡作用.....	(8)
第二节 肥皂和合成洗涤剂的区别	(9)
一、软水和硬水.....	(10)
二、肥皂的种类.....	(12)
三、合成洗涤剂的种类.....	(13)
第二章 污垢	(18)
第一节 污垢粘附时的三种力	(18)
一、机械结合力.....	(19)
二、静电结合力.....	(19)
三、化学结合力.....	(20)
第二节 污垢的种类	(20)
一、衣服上的污垢.....	(20)
二、住宅中的污垢.....	(22)
三、餐具上的污垢.....	(24)

四、其它污垢	(26)
第三章 合成洗涤剂的组成	(29)
第一节 粒状洗涤剂的组成	(30)
一、日本的合成洗涤剂	(35)
二、毛织物、化纤织物用粒状洗涤剂	(37)
三、厨房用粒状中性洗涤剂	(39)
第二节 液体洗涤剂的组成	(40)
一、厨房用中性液体洗涤剂	(40)
二、住宅用液体洗涤剂	(44)
三、弱碱性液体洗涤剂 (棉织物用重垢型)	(46)
四、其它液体洗涤剂 (洗发剂)	(49)
第三节 配方的研讨	(51)
一、性能质量方面的研讨	(51)
二、作为商品的研讨	(51)
三、生产技术方面的研讨	(52)
第四章 合成洗涤剂的生产方法	(53)
第一节 化学反应工序	(54)
一、高碳醇的硫酸化	(54)
二、石油系统烷基苯的磺化	(56)
三、连续式反应装置	(58)
第二节 配料工序	(59)
第三节 喷雾干燥	(60)
一、顺流式喷雾干燥	(61)
二、逆流式喷雾干燥	(61)
三、洗衣粉的比重和溶解性	(63)
四、包装工序	(65)

第五章 合成洗涤剂的实用试验	(67)
第一节 去污力的评价	(67)
一、采用人工污垢的测定方法	(68)
二、采用自然污垢的测定方法	(70)
三、人工污垢法与自然污垢法的比较	(73)
第二节 餐具洗涤试验	(76)
一、人工污垢法 (MDWT-SM)	(78)
二、自然污垢法 (MDWT-CM)	(79)
第三节 皮肤刺激性试验	(80)
一、敷贴试验	(80)
二、贴杯试验	(81)
三、臂浸试验	(81)
第六章 合成洗涤剂的原料	(83)
第一节 主原料	(84)
一、公害问题	(84)
二、微生物降解	(87)
三、硬性烷基苯的分子结构和生物降解性	(90)
四、生物降解性试验方法	(92)
五、软性洗涤剂原料的研制开发	(93)
六、直链烷烃的提取	(99)
七、主要软性原料的化学结构及性能	(101)
第二节 辅助原料	(104)
一、无机添加剂	(106)
二、有机添加剂	(114)
三、酶制剂类添加剂	(130)
第七章 表面活性剂基本概念	(132)
第一节 表面活性剂的分子形态	(133)

第二节 亲水性和亲油性.....	(134)
一、亲水基.....	(135)
二、亲油基.....	(136)
第三节 表面活性剂的种类.....	(138)
一、阴离子表面活性剂.....	(139)
二、阳离子表面活性剂.....	(140)
三、非离子表面活性剂.....	(141)
四、两性表面活性剂.....	(142)
第四节 表面活性剂的性质.....	(144)
第五节 表面活性剂的应用.....	(146)

第一章 肥皂和合成洗涤剂

一个国家的文明程度往往可以从各种消费品的消费量反映出来。肥皂、合成洗涤剂就是这些消费品当中的一类。

用肥皂洗衣服可谓由来已久，甚至可追溯到纪元以前。肥皂一直与人们的日常生活保持着密切的关系。它后来之所以逐渐被合成洗涤剂取代，根本原因在于肥皂的原料是动植物油脂，它是人类重要的食物来源。在第一次世界大战中，为物资匮乏所困扰的德国，率先开始用食物资源以外的材料研制洗涤剂。他们以煤、石油为原料开展了试验工作。随着煤炭化学特别是石油化学取得的进步，研制出构成现代合成洗涤剂工业基础的多种表面活性剂（它是合成洗涤剂的主要成分）。

起初，合成洗涤剂最重要的原料是高碳醇^{*}，由它制成的洗涤剂具有肥皂所不具备的优异性状。不过，在当时高碳醇还是要以油脂作为起始原料的。后来，人们努力研究采用不能食用的物质制取洗涤剂，终于研制出几种性能优越的表面活性剂。1933年，德国的I.G.染料公司采用费歇尔（Fischer）法制成的石油烷烃为起始原料，合成出烷基磺酸盐和成为今天石油系合成洗涤剂主要成分的烷基苯磺酸盐（商品名Igepal NA）。三年后，以美国的国际苯胺公司为首的几家化学公司也进行了烷基芳基磺酸盐的研制。不过，这些表面活性物质在当时并没有引起人们足够的重视。第二

^{*} 日本一般将碳数10以上的脂肪醇称为“高级醇”，现一律译作高碳醇——译者注。

次世界大战期间，由于日本军国主义逐渐将战线扩展到南亚地区，掠夺了这些地区盛产的椰子油、橡胶和石油等资源，所以当时日本国内以椰子油为原料制出的质地坚硬、泡沫丰富的肥皂充斥着市场。与此相反，英国和美国，尤其是美国却面临着椰子油严重缺乏的局面，与第一次世界大战期间的德国一样，迫切希望能研制出不需使用椰子油的洗涤用品。为此，又把烷基芳基磷酸盐提了出来。由于这种活性剂可耐海水、硬水，主要被作为军用，并没有得到广泛的应用。当然，从性能上来说，比肥皂差也是一个事实。

嗣后，在第二次世界大战结束时，进驻德国的各国技术考查团，从各种先进的德国技术中，发现了三种合成洗涤剂的配合物质。这就是在本书中将要详述的聚合磷酸盐、羧甲基纤维素钠盐（CMC）和荧光增白剂。这些洗涤剂配合物质不仅仅是起增量剂的作用，而且具有明显的改善洗涤性能的功效。一般称之为“助洗剂”（简称助剂）。所以应当说，实现了以不能食用的物质作为生产洗涤剂原料这一理想的是德国。美国将上述这些技术带回国，立即在技术上进行了重复研讨，得出确有优异效果的结论，并很快向工业化的方向推进。

另一方面，由于战争的结束，美国的各石油公司对于以往作为燃料而大量消耗的石油，如何进一步向高度利用的方向转移的想法日趋活跃；作为丰富多采的现代石油化学工业最初的重要产品，对烷基芳烃的生产投入了很大力量。而且，随着丰富的石油资源的开采及其处理装置的发展，生产能力不断扩大，劳动生产率也逐渐得到提高，使原料烷基芳烃的质量、价格稳定下来。于是，为动植物油脂的原料价格波动而烦恼的肥皂厂商，对于上述这一现实也开始接受下

来。到1953年具有两千多年生产史的肥皂产量在美国失去了主导地位，而为合成洗涤剂取而代之。在日本在刚好十年后的1963年，合成洗涤剂的产量超过了肥皂。

第一节 污垢的去除

要将肥皂和合成洗涤剂所有的有趣性质一一介绍出来显然是不可能的，这里仅就与去污作用关系密切的某些性质作一阐述。

一、去污作用原理

把洗涤这一概念用最简单的方式表达如下：

洗 涤 原 理

$$\text{被洗物} \cdot \text{污垢} + \text{洗涤剂} = \text{被洗物} + \text{污垢} \cdot \text{洗涤剂}$$

这就是说，带有污垢的被洗物受到洗涤剂的作用时，污垢被洗涤剂带走，被洗物就变得干净了。

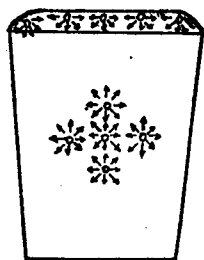
通常，洗涤时是以水作为介质的，打一个简单的比喻，被洗物、污垢和洗涤剂就好像三种角色在水这个舞台上演戏一样，当三个演员发挥出最佳演技时，就表现出最好的去污效果。因此，根据被洗物和污垢的种类、性质，选择对两者都适合的洗涤剂是非常必要的。然而，原理虽然简单，实际上“去污”过程却是极其复杂的，迄今为止尚未搞清楚的问题仍然很多，研究工作还在不断进行。

但可以明确地说，无论肥皂还是合成洗涤剂，它们所具有的渗透、吸附、膨润、分散、乳化、起泡等各种性能所反映出来的综合作用并无不同，因此我们首先就这些作用作一

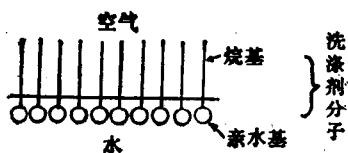
简述。

二、渗透作用

大家知道，水分子之间存在着强有力的作用（即所谓氢键的作用），如图1(1)所示，分子相互之间是紧紧地拉在一起的。在玻璃杯内部的水分子由于各个方向上的这种拉力相等，故可认为是处于平衡状态；而处于杯子表面的水分子则受到朝向杯子内部的很强的力的作用。这就是一般所说的水的表面张力。例如，在玻璃杯中倒入满满一杯水，即使超出杯的边缘呈“山形”，水也不会溢出；荷叶或草叶上的露水珠呈现的形状就是由于水的表面张力较大所表现出来的自然现象。



(1)



(2)

图1 表面张力和洗涤剂分子的定向排列

(1)——水分子的氢键作用

(2)——洗涤剂分子的定向排列

这样，对于水来说存在着一种朝向内部的、使其表面尽量缩小的力的作用，水的这种力与其它液体比较是相当大的（见表1）。

表 1

各种液体的表面张力

液	体	表面张力 (达因/厘米)
	水	72.75
	乙醇	22.3
	丙酮	23.7
	四氯化碳	26.8
	苯	28.88
	正辛醇	27.5

但是,如果在水中溶解洗涤剂并达到某一浓度时,洗涤剂分子由于受水分子的排挤而在水溶液的表面定向地排列起来,见图 1(2),将处于表面的水分子之间的氢键切断。这样,在溶液表面起主要作用的力就变换成图中像火柴棒那样的洗涤剂分子之间的力(其中的一种称为范德华力,是比较弱的),与单纯是水的情况比较,这种力要弱得多,其表面张力要降低到水的表面张力(72.75 达因/厘米)的一半以下;大约为 30 达因/厘米左右。由于洗涤剂溶液与水的表面张力不同,有可能钻进很小的孔隙中间去。因此,可以认为,肥皂或合成洗涤剂溶液能在纤维或纤维与污垢间产生渗透作用。

三、吸附作用

如将脏污的织物浸泡在洗涤剂溶液中,洗涤剂分子亲油性的烷基部分就很容易附着在污垢或油上;而其亲水性部分则定向排列在外围,因而使原来不易沾水的脏污织物纤维变得易于润湿起来。

此时，洗涤剂分子不仅吸附在污垢表面，而且也吸附在纤维上。一般说来，肥皂或合成洗涤剂在羊毛上的吸附最多，而在棉纤维上就比较少。就活性剂的类型而言，阳离子活性剂的吸附量最大，非离子活性剂最小。

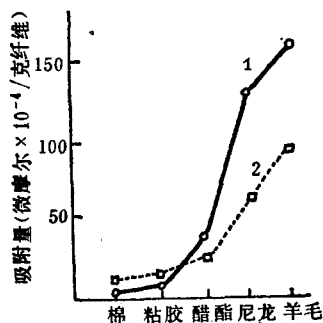


图2 肥皂、洗涤剂在纤维上的吸附

1—肥皂 2—烷基苯磺酸钠

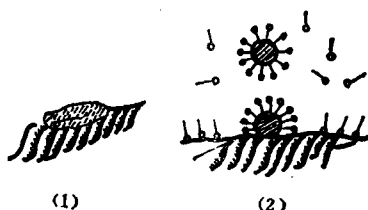


图3 吸附作用

四、膨润作用

渗透、吸附到纤维和污垢上的肥皂或洗涤剂分子，会逐渐使它们膨润起来。渗透进去的洗涤溶液使棉或羊毛之类的纤维组织变得松懈，从而使污垢容易从纤维上脱离，同时也有使污垢本身膨润起来的作用。

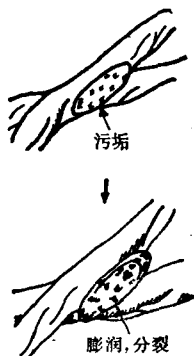


图4 污垢和纤维的膨润

就污垢而言，多数情况是固体物质的灰尘、泥土与油性物质混合而成的，也可以把污垢看作是被油覆盖着的微小粒

子的集合体。因此，渗透到污垢内的洗涤剂分子的吸附作用，使污垢膨润起来的同时还会造成污垢一定程度的分裂。

五、污垢从纤维上的脱离

被洗涤剂分子所覆盖的污垢与纤维之间的接触面积逐渐变小而易于脱离。因此，溶解有洗涤剂的液体在纤维间来往流动，犹如汽球的线被风吹断后在空中飘荡一样，污垢粒子就从纤维表面渐渐脱离。为促进这种作用，就需借助于手搓或洗衣机的搅拌，这种机械作用对于衣物洗涤是起着重要作用的。

六、分散作用

从纤维上脱离的污垢粒子，在洗涤液中受到机械作用而变得更加细碎，同时被洗涤剂分子所包围。污垢粒子即使相互碰在一起也已经不能再结合起来了，处于微细的分散状态。

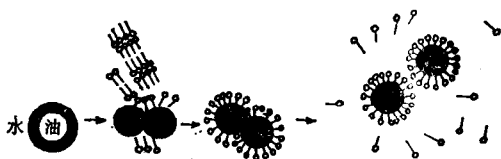


图5 分散作用

一般地说，被洗涤剂分子包围起来的污垢粒子不会再沉积在织物纤维上，但根据纤维和洗涤剂种类的不同，还常有再沉积的情况发生。为了防止这种再沉积现象的发生，通常在洗涤剂中要配入抗再沉积剂（羧甲基纤维素钠盐）。

七、乳化作用

随着分散作用的进行，污垢中的油粒子变得更加细小，

并为洗涤剂所完全覆盖，成为和牛奶一样的乳化状态而完全地混合在水中（成为一种溶解状态），随着漂洗的进行，污垢就可被洗涤溶液带走、去除。

八、起泡作用

容易产生泡沫也是一般肥皂或洗涤剂溶液的一个特点。泡沫是洗涤剂溶液在剧烈搅拌下将空气包裹进去而形成的，这也是由于在溶液与空气的界面上，洗涤剂分子的定向排列所引起的一种现象。当然，即使是普通的水，如果剧烈搅拌也能形成泡沫。例如，激烈倾泻的瀑布或急流以及汹涌的海涛撞击在岩石上，都能形成白色的飞沫，这和上述的泡沫是一样的。不过，这样的泡沫由于水的表面张力很大，包裹进空气的气泡瞬间就会被挤破而消失。

当洗涤剂溶液受到搅拌时，产生的是表面上平行排列着洗涤剂分子的气泡。由于所形成气泡的薄膜富有弹性和韧性，即使气泡内部的压力比大气压稍大些也能保持一定时间，不至于立刻消失。

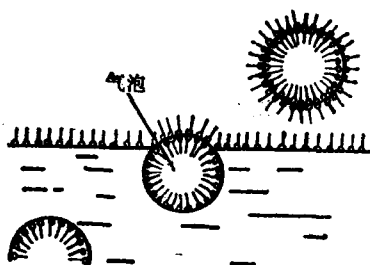


图6 泡沫形成机理

我们现在来探讨一下这种气泡与去污作用的关系。过去，人们往往认为泡沫丰富的才是质量好的肥皂。然而，从来没

有听说过螃蟹吐出来的泡沫能去污的说法。泡沫能去污的这种看法，随着近来低泡洗涤剂（非离子表面活性剂）的出现而变得更加难以理解了。泡沫与去污作用究竟是怎样的关系还不能说已经彻底搞清楚了。但是不是就可以说泡沫对于去污毫无作用呢？恐怕也还不能这样说。由于气泡有一层非常薄的膜，可以有效地吸附微小的固体粒子，因此在洗涤过程中气泡可起到将溶液中分散的污垢或灰尘吸附在其表面并浮到液面上来的作用，从而使污垢与被洗物分开，在漂洗时污垢与泡沫一起被冲掉。看来，泡沫虽然不能直接起去污作用，但认为对去污能起到间接作用的想法是妥当的。

第二节 肥皂和合成洗涤剂的区别

我们在日常生活中使用肥皂和合成洗涤剂的目的都是为了去除污垢，但两者的性质却有很大差异。肥皂通常是采用天然动植物油脂与碱作用（所谓皂化）制得的，因所用油脂原料和碱的不同，可制成性质不同的肥皂产品。例如，皂化时使用苛性钠，生成的是固态的钠皂，可用于生产香皂或固体洗衣皂；如果皂化时使用苛性钾，则生成柔软而易溶于水的钾皂，可用于制造剃须膏、液体肥皂等。

由于制取合成洗涤剂所用的原料和制造方法不同于肥皂，所以尽管两者在洗涤上所起作用并无二致，但合成洗涤剂所具有的各种性能和肥皂相比还是存在着很大差异的。例如，肥皂不论怎样精心制作，一经溶解在水中都要发生部分水解而显碱性。合成洗涤剂则不会水解而可保持中性。又如，肥皂遇到海水或者硬水（如温泉水）不再产生泡沫，污垢也不能很好地去除；而合成洗涤剂无论对海水还是硬水都能发