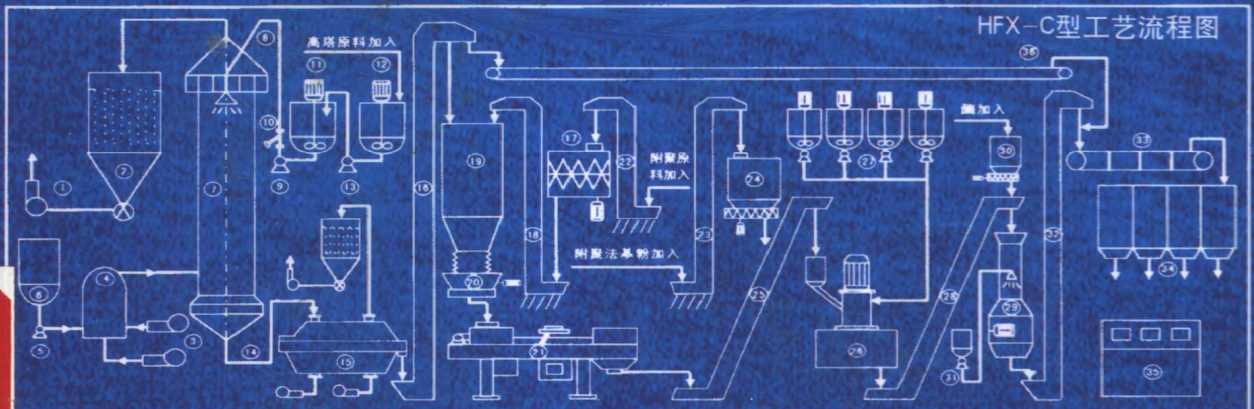


刘云 编著

洗涤剂

——原理·原料·工艺·配方



化学工业出版社

洗 涤 剂

——原理·原料·工艺·配方

刘 云 编著

化学工业出版社

·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

洗涤剂——原理·原料·工艺·配方/刘云编著. —北京: 化学工业出版社, 1998. 9
ISBN 7-5025-2154-2

I. 洗… I. 刘… III ①肥皂-基本知识②合成洗涤剂-基本知识 IV. TQ64

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 12389 号

洗 涤 剂

——原理·原料·工艺·配方

刘 云 编著

责任编辑: 宋向雁

责任校对: 陶燕华

*

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)

新华书店北京发行所经销

北京市管庄永胜印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

*

开本 787×1092 毫米¹/₁₆¹ 印张 26 字数 643 千字

1998 年 9 月第 1 版 1998 年 9 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—5000

ISBN 7-5025-2154-2/TQ·1061

定价: 39.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

京工商广临字 98166 号

前 言

国民经济的高速度发展给人们带来了高质量的生活，高质量的生活包括个人和环境的洁净，而洁净由洗涤剂保证。历史证明，洗涤剂工业是随着国民经济的发展而发展起来的。图1表明亚太地区国家的人均国民经济总产值越高，人均洗涤用品消耗量越大。如日本的年人均洗涤用品消耗量是我国的6倍多。图2表明我国洗涤剂行业正在随着人均国民经济总产值的增长而增长。

随着生活水平的提高，人们对于洗涤用品的需求日益多样化，要求洗涤剂能去除各种顽固性污渍、漂洗方便、洗后增白、衣物反复洗涤不泛黄；要求手洗用洗涤剂不刺激皮肤；要求洗涤剂适应洗涤对象和污渍对象；要求洗涤剂更加专有化、功能化等等。如丝毛洗涤剂必须对丝毛纤维无损伤并不引起衣物褶皱；金属洗涤剂要求无锈蚀；卫生间清洗剂能化解堵塞物；餐具清洗剂需兼具杀菌功能；发用洗涤剂能够调理、滋润头发，还要有防脱发、去头屑功能；浴用洗涤剂要求防脱脂，有的要求兼具减肥功能等等。

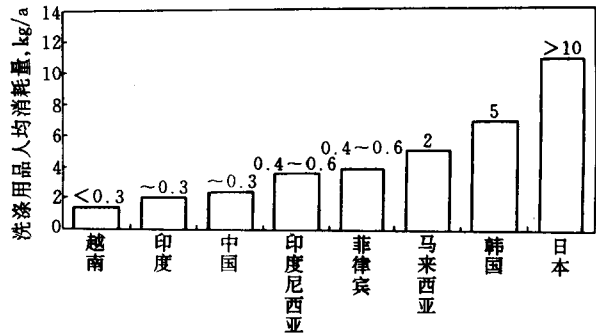


图1 亚太地区国家人均洗涤用品消耗量与人均国民经济总产值的关系〔柱上数字表示人均国民经济总产值 (×1000 美元)〕

消费者对洗涤剂数量、品种、质量的高需求推动了洗涤理论的发展。为了配合我国洗涤剂研究和开发工作，使国产洗涤用品达到世界一流水平并符合民族特色，作者在总结多年教学、科研工作的基础上，参阅了近年出版的国内外大量专著、文献和专利，撰写了本书。该书分为四篇，共9章。第一篇为洗涤原理，论述了主要洗涤基质、污渍的物理化学性质、污

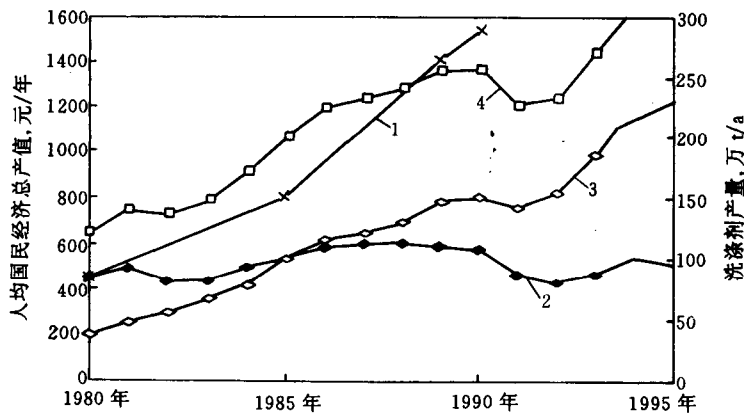


图2 1980年以来中国洗涤剂产量随着人均国民经济总产值的增长而增长
1—人均国民经济总产值；2—肥皂、香皂；3—洗衣粉；4—总量

渍粘附和去除机理以及去污力的评定方法等。第二篇为洗涤剂原料和复配,论述了软水剂、抗再沉积剂、表面活性剂、荧光增白剂、漂白剂、酶、防腐剂、杀菌抑菌剂、缓蚀剂、气雾推进剂、微胶囊等 19 类洗涤剂原料的性质、物理、化学和生物作用原理,也论述了原料的使用要点和复配规律。第三篇为洗涤剂生产工艺和产品质量控制,论述了洗衣粉的经典喷雾干燥生产法和新兴的可用于生产高密度洗衣粉的附聚成型法,在液体洗涤剂部分论述了高新搅拌乳化技术静态混合和微射流乳化技术。还论述了透明、稳定的新型液洗剂——微乳液洗涤剂的物理化学性能与制备。近年来,肥皂、香皂的生产呈下降的趋势,该行业的发展和出路问题越来越引起广泛关注。肥皂行业的当务之急是从数量型转向质量型,调整产业和产品结构,因此本书在肥皂这一章中,除论述了肥皂化学、成型工艺外,还论述了肥皂抗硬水改进剂——钙皂分散剂,论述了富脂皂、美容皂、药皂、彩纹皂、透明皂等花色品种香皂的结构和制备;论述了香皂的加香要求和技术,以及减少肥皂冒霜、开裂、糊烂、酸败等质量控制要点。本书第四篇介绍了各类专用洗涤剂、洗涤预处理剂、洗涤加强剂和后处理剂的复配依据和大量配方实例。

无磷洗涤剂当今似乎越来越成为时尚。但是就科学而论,磷酸盐是否真是破坏水质的罪魁祸首?本书介绍了给磷酸盐助剂正名的观点。

作者在编写过程中始终坚持洗涤化学与工艺并重、理论与应用并重的原则。希望本书能为从事洗涤剂领域的科研、教学和生产的科技工作者、教师及有关专业的大学生、研究生们提供一些有价值的启示。并祝愿他们为我国民族洗涤工业的腾飞做出新贡献。

由于本人水平有限,欢迎读者对书中的不足之处给予指正。

谨向参考书目及文献的所有作者致以深深的谢意。

刘云

1997. 11

目 录

第一篇 洗涤原理

第一章 洗涤原理	1	第三节 洗涤作用的其他物理力	20
第一节 污垢的种类和粘附	1	第四节 去污力的评定	21
一、污垢的种类和性质	1	一、几种去污力测定方法	21
(一) 按被洗涤体划分污垢	1	二、对去污力测定方法的评价	23
(二) 按污垢的化学成分划分	4	第二章 污垢的载体	27
(三) 按污垢相应的洗涤方法划分	5	第一节 纤维	27
(四) 按污垢来源分类	5	一、天然纤维	27
二、污垢的粘附	5	(一) 棉	27
第二节 污垢的去除	6	(二) 麻	28
一、污垢去除的化学物理作用	6	(三) 丝	28
二、油污-油腻污垢的去除	6	(四) 羊毛	30
(一) 卷缩与润湿	7	二、人造纤维	36
(二) 乳化	10	(一) 粘胶纤维	36
(三) 溶解与增溶	11	(二) 铜铵纤维	36
(四) 混合相的形成	12	(三) 乙酸酯纤维	37
(五) 结晶集合体的破坏	12	三、合成纤维	37
(六) 特殊电解质的影响	12	(一) 聚酰胺纤维	38
三、颜料污垢的去除	13	(二) 聚丙烯腈纤维	38
(一) 粘附和取代理论	13	(三) 聚酯纤维	39
(二) 电荷效应	14	(四) 聚烯烃纤维	40
(三) 吸附层	15	第二节 皮肤	40
(四) 流体力学的影响	17	第三节 硬表面	41
四、含钙污垢的去除	17	一、玻璃	41
五、可漂性污垢、蛋白和淀粉污垢		二、混凝土	42
的去除	19		

第二篇 洗涤剂原料与复配

第三章 洗涤剂原料	43	五、以溶解力为主的洗涤方法	63
第一节 水	44	第五节 表面活性剂	64
第二节 碱	46	一、表面活性剂的类型	64
第三节 硅酸钠	47	二、表面活性剂的去污作用	64
第四节 溶剂	49	(一) 吸附性质与去污	65
一、溶解规律	49	(二) 胶团化能力与洗涤	67
二、有机无机性溶剂理论	50	(三) 化学结构与洗涤力	68
三、洗涤用有机溶剂的基本要求	57	三、主要洗涤剂用表面活性剂	71
四、洗涤中常用的有机溶剂	58	(一) 阴离子表面活性剂	71

(二) 非离子表面活性剂	75	(四) 二苯乙烯联苯型荧光增白剂	125
(三) 阳离子表面活性剂	79	(五) 两性荧光增白剂	126
(四) 两性表面活性剂	80	三、荧光增白剂应用和发展中的问题	126
四、表面活性剂的亲水亲油平衡值	81	第十节 漂白剂、漂白活化剂、漂白稳定剂	
(一) HLB 值的设定与计算	81	和漂白催化剂	127
(二) 混合乳化剂的 HLB 值——HLB		一、漂白机理	127
值的加和性	85	二、含氯漂白剂	127
(三) HLB 与 cmc	85	三、含氧漂白剂	129
(四) HLB 与破乳	85	(一) 过硼酸钠	129
(五) HLB 与 PIT	85	(二) 过碳酸钠	130
第六节 抗再沉积剂	85	(三) 过硫酸盐	132
一、聚合物的抗再沉积性	86	(四) 过氧羧酸	132
二、羧甲基纤维素钠及其他改性纤维		(五) 漂白活化剂	133
素钠	88	(六) 过氧化物稳定剂	136
三、聚乙烯吡咯烷酮	88	(七) 锰盐的特殊活化作用	137
四、丙烯酸共聚物和丙烯酸/马来酸酐		四、还原性漂白剂	138
均聚物	90	五、漂白剂与漂白活化剂的微粒化	139
五、和洗涤相关的聚合物性质	92	第十一节 酶	139
第七节 软水剂	94	一、洗涤用酶发展史	139
一、磷酸盐	97	二、酶作用的机理和特点	140
(一) 磷酸盐的洗涤助剂性能	97	三、酶的提取和生产	142
(二) 关于含磷洗涤剂的争议	101	四、洗涤用酶的基本要求、命名及分类	143
二、亚胺磺酸盐	101	(一) 洗涤用酶的基本要求	143
三、氨基酸衍生物	102	(二) 酶的命名和分类	143
四、羟羧酸及其衍生物	103	五、蛋白酶	144
五、聚合物螯合剂	103	六、脂肪酶	148
六、沸石	104	七、淀粉酶	149
(一) 沸石的结构特点	104	八、纤维素酶	149
(二) 4A 沸石作为洗涤助剂的性能	105	九、颗粒酶的制备	151
(三) 4A 沸石的制备	107	第十二节 增稠剂	153
(四) 其他沸石品种的开发利用	109	一、水相增稠增稠剂	153
第八节 稳泡剂、抑泡剂和消泡剂	110	二、胶束增大增稠剂	154
一、泡沫对于洗涤的作用	110	第十三节 吸附剂	157
二、泡沫的形成、衰减和稳定	111	一、吸附剂的分类和作用机理	157
三、泡沫的抑制和消失	112	二、添加吸附剂的洗涤剂	159
四、影响泡沫大小的外界因素	114	第十四节 防腐剂	160
第九节 荧光增白剂	116	一、液洗剂的染菌、变质及影响因素	160
一、荧光增白剂的增白机理	116	二、常用防腐剂	161
二、应用于洗涤剂行业荧光增白剂的主		三、酚类香料杀菌抑菌剂	165
要品种	117	四、影响防腐剂使用效果的因素	167
(一) 双(三噁氨基)二苯乙烯类荧光		第十五节 杀菌剂和抑菌剂	168
增白剂	120	一、氯和含氯化合物	168
(二) 酰胺型二苯乙烯类荧光增白剂	124	(一) 氯的杀菌机理与灭活作用	169
(三) 其他二苯乙烯类荧光增白剂	124	(二) 影响氯的杀菌活力的因素	170

二、碘伏	171
(一) 碘伏的作用机理和灭活作用	171
(二) 对碘伏杀菌力的影响因素	172
第十六节 缓蚀剂	172
一、腐蚀	173
二、缓蚀与缓蚀剂	174
(一) 缓蚀剂的分类	174
(二) 缓蚀效率	175
(三) 缓蚀机理	175
三、缓蚀剂的协同效应	178
四、缓蚀剂的选择	178
第十七节 气雾推进剂	181
第十八节 微胶囊	182
一、微胶囊化的意义	182
二、微胶囊的壁材	183
三、微胶囊的制备方法	183
(一) 喷雾干燥法制备微胶囊	184
(二) 复相乳化法(干燥浴法)制备微	

胶囊	185
第四章 洗涤剂的复配规律	187
一、洗涤剂配方的基本要求	187
二、洗涤剂复配的研究方法	187
(一) 复配方法的理论研究法	188
(二) 筛选配方研究法	192
三、洗涤剂组分间的协同效应	194
(一) 中性电解质和表面活性剂的复配	194
(二) 极性有机物与表面活性剂的复配	199
(三) 同系表面活性剂之间的复配	202
(四) 阴-阴离子表面活性剂的复配	202
(五) 离子-非离子表面活性剂、非离子化合物的复配	203
(六) 阴-阳离子表面活性剂的复配	205
(七) 聚合物与表面活性剂的复配	208

第三篇 洗涤剂生产与产品质量控制

第五章 粉状洗涤剂的生产	210
第一节 高塔喷雾法	210
一、高塔喷雾法工艺流程	211
二、高塔喷雾法主要设备	216
三、高塔喷雾干燥的产品质量控制	219
第二节 附聚成型法	225
一、高密度浓缩洗衣粉的特点	225
二、附聚成粒的过程与机理	227
三、附聚成型法制备浓缩粉工艺与设备	228
(一) 混合法	228
(二) 压紧法	231
(三) 喷雾干燥-混合法	232
(四) 喷雾干燥-碰撞法	233
四、附聚成型法的质量控制	234
第六章 液体洗涤剂的制备	237
第一节 液体洗涤剂生产工艺流程和主要设备	237
一、液体洗涤剂生产工艺流程	237
二、液体洗涤剂制备的主要设备	237
(一) 物料输送设备	237
(二) 混合和乳化设备	238
第二节 乳化工艺	242
一、乳化和乳状液	242
(一) 乳状液的类型及其影响因素	242

(二) 乳状液的鉴别	243
(三) 影响乳状液稳定的因素	244
(四) 破乳的条件	244
二、乳化剂的选择和常用乳化剂	245
(一) 乳化剂的选择规律	245
(二) 洗涤剂常用的乳化剂	247
三、乳化方法	248
四、乳化稳定体系的考核	248
第三节 液体洗涤剂生产的质量控制	249
第四节 微乳液	251
一、胶束溶液、微乳液、乳状液和液晶的联系与区别	251
二、微乳液的微观结构	253
三、微乳液相图	255
四、微乳液的制备	256
五、微乳液的成分匹配	257
(一) 表面活性剂与助表面活性剂的相互作用	257
(二) 多种表面活性剂复配的成分匹配	258
第七章 肥皂	261
第一节 肥皂制造化学	261
一、油脂皂化-水解的机理及决定因素	261
(一) 油脂皂化-水解的机理	261

(二) 水对油脂皂化—水解的影响	264	三、洗衣皂的生产	296
(三) 温度对油脂皂化—水解的影响	265	四、香皂的生产	297
(四) 催化剂对油脂皂化—水解的影响	266	第七节 肥皂的花色品种	298
(五) 油脂组成对油脂皂化—水解的影响	267	一、富脂皂	298
二、油脂皂化三阶段	267	二、美容皂和低刺激皂	300
三、皂水体系相图	268	(一) 美容皂	300
四、煮皂体系相图	269	(二) 芦荟的栽培和加工	301
第二节 固体肥皂相行为和结构类型	270	(三) 低刺激皂	302
一、固体肥皂相行为	270	三、药皂、除臭皂	302
二、固体肥皂的结构类型	271	四、彩纹皂	303
第三节 脂肪酸组成和肥皂性能	272	五、透明皂	304
第四节 制皂的原料	275	第八节 香皂的加香	305
一、油脂	275	一、皂用香精的基本要求	305
二、油脚、皂脚、脂肪酸甲酯和脂肪酸	280	二、皂用香精的香型	306
三、计算机辅助设计制皂配方	281	三、皂用香精的香原料	308
四、无机辅助原料	282	四、对香皂香气的影响因素	311
五、香料与着色剂	283	第九节 肥皂生产的质量控制	312
第五节 钙皂分散剂	283	一、控制肥皂冒霜	312
一、钙皂形成机理	284	二、控制肥皂上形成“软白点”	314
二、钙皂分散剂的作用机理	284	三、控制肥皂开裂和粗糙	316
三、钙皂分散力和钙皂必须量	286	四、控制肥皂“冒汗”	316
四、钙皂分散剂的结构和性能特点	286	五、控制肥皂“糊烂”	317
五、钙皂分散剂的复配规律	288	六、肥皂耐用度和硬度	317
六、复合皂和复合皂粉	288	七、肥皂泡沫性能	317
第六节 制皂方法	290	八、控制肥皂冻裂、收缩、变形和酸败	318
一、间歇煮沸法	290	(一) 控制肥皂冻裂、收缩与变形	318
二、连续制皂法	291	(二) 控制肥皂的酸败	318
		九、控制香皂的砂粒感	319

第四篇 洗涤剂分论

第八章 洗涤剂分论	321	第六节 金属清洗剂	338
第一节 硬表面洗涤剂	321	第七节 家用电器清洗剂	341
第二节 重垢洗涤剂	325	第八节 玻璃清洗剂	342
一、粉状重垢洗涤剂	325	第九节 卫生间清洗剂	344
二、液体重垢洗涤剂	329	一、卫生间清洗剂的主要成分	344
三、无水液体重垢洗涤剂	330	二、卫生间清洗剂的典型配方	346
第三节 特种织物洗涤剂	332	第十节 下水道清洗剂	347
第四节 (工业用、家用)干洗剂、家用干洗袋及家用一喷净	333	一、下水道清洗剂的主要类型	347
第五节 汽车清洗剂	334	二、下水道清洗剂的典型配方	348
一、车辆表面清洗剂	334	第十一节 餐洗剂	348
二、汽车玻璃清洗剂	336	一、餐洗剂的分类和基本要求	348
三、其他汽车清洗剂	337	二、餐洗剂的卫生、安全要求	352
		三、餐洗剂的典型配方	353

第十二节 墙纸、家俱、地板及地毯清洗剂	357	四、防晒发用洗涤剂	380
一、墙纸清洗剂	357	(一) 防晒剂机理及主要防晒剂	380
二、家俱清洗剂	358	(二) 防晒发用洗涤剂的配制	381
三、地板清洗剂	358	第十八节 剃须剂	381
四、地毯清洗剂	359	一、剃须剂的基本要求	381
第十三节 塑料和皮革制品清洗剂	362	二、剃须剂的基本原料	382
第十四节 浴用洗涤剂	363	三、剃须剂典型配方	383
一、浴用洗涤剂的基本要求	363	第十九节 微乳状液洗涤剂	385
二、浴用洗涤剂的种类	363	第九章 预洗剂、洗涤增强剂和后处理剂	387
(一) 浴盐	363	第一节 预洗剂和洗涤增强剂	387
(二) 浴油	364	一、预洗剂	387
(三) 泡沫浴液	365	二、洗涤增强剂	388
第十五节 减肥洗涤剂	366	第二节 洗涤后处理剂	388
一、海藻减肥皂	366	一、织物柔软剂(织物调理剂)	388
二、多功能减肥皂	368	(一) 织物柔软剂的作用机理	389
三、减肥霜	369	(二) 阳离子调理剂的主要类型及性能	389
四、海藻面膜	369	389
第十六节 洗手剂	369	(三) 双烷基双甲基季铵盐的复配改进	392
一、液体洗手剂	369	392
二、无水洗手剂	371	(四) 膨润土织物调理剂	394
三、摩擦型洗手剂	372	(五) 有机硅织物调理剂	395
第十七节 发用洗涤剂	373	二、挺括剂	395
一、调理香波	373	三、纤维成型剂	396
二、止痒去头屑香波	375	四、脱水辅助剂	396
三、洗染香波	378	主要参考文献	397
		附录 部分洗涤剂国内外标准	402

第一篇 洗涤原理

第一章 洗涤原理

洗涤伴随着千家万户的生活。一般认为，从浸在某种介质中的固体表面除去污垢的过程称为洗涤，但是实际进行的各种洗涤，用上述定义则是不完全的。比如洗涤纤维上特脏的污垢，碱和加热使纤维膨润而发生了一些化学变化。有的洗涤对象的表面和污垢没有明显的分界线，如人体皮肤(柔软表面)和皮肤分泌物就是这样。尽管像玻璃、金属那样坚硬的表面和污垢有明显分界线，但是在用化学物理方法对这些物品进行洗涤时，有时也发生表面的改变或受到损害。例如在用酸洗去金属表面的锈或镀锌时，会除去部分表面金属。

所以，广义地说，洗涤是达到下述目的之一(或多项目的)的行为。

(1) 达到卫生的目的，去除污垢，去除有害微生物、残留农药或放射性物质。

(2) 保持和提高产品性能，增加观赏价值。如使织物柔软、洁白、增加光泽，使被洗涤物品保持性能、延长使用等。

(3) 提高产品纯度，去除洗涤对象(产品)中不需要的成分，提高被洗涤物的精度。比如除去空气中的尘土、一氧化碳、二氧化硫等，称之为洗涤空气，从石油中萃取杂质称为洗涤石油。

本书的论述对象为去除污垢的狭义上的洗涤剂，所以采用国际表面活性剂委员会的定义：洗涤剂(detergent)就是按专门拟订配方配制的产品，配方的目的在于提高去污性能。

第一节 污垢的种类和粘附

被洗涤对象表面上需除去的表面粘附物(不管是外来的还是本身的，不管与被洗涤物本身有无明显界限)以及不需要的杂质(不管本身具有的还是外来的)全称为污垢。污垢的种类可以按被洗涤体来划分，可以按污垢的化学性质划分，也可以按相应的洗涤方法划分。

一、污垢的种类和性质

(一) 按被洗涤体划分污垢

1. 人体污垢

人体污垢和被服污垢主要是从人身体皮肤分泌出来的油性污垢和皮脂，表 1-1 是从衬衣萃取下来的油污典型分析示例。皮脂是游离脂肪酸、三甘油、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油和少量的游离脂肪酸。

游离脂肪酸、三甘油及蜡的脂肪酸碳链长是从 C_8 到 C_{20} 的饱和及不饱和直链和支链的脂肪酸，其中，尤其以 C_{14} 、 C_{16} 、 C_{18} 的饱和和不饱和脂肪酸最多，几乎占全脂肪酸量的 80%，以棕榈酸和油酸为主。从游离脂肪醇及蜡分析脂肪醇的碳链从 C_{14} 到 C_{25} ，包括饱和的与不饱和的直链与支链的脂肪醇。烃类是以 C_{27} 左右的直链烷烃为主要成分，大量的支链烷烃与烯烃存在时在常温下不固化。蜡的主要成分是直链 C_{36} 的蜡，其中有支链的蜡，不饱和脂肪酸含 80%，

表 1-1 天然污垢的成分/%

污 布 污垢成分	污 布			污 布 污垢成分	污 布		
	领	贴身衬衣	下身衣服		领	贴身衬衣	下身衣服
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	—

在常温下不固化。

皮脂污垢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垢与水的界面张力减少到 $(1\sim3)\times 10^{-5}$ N/cm,相当于极性高的表面活性剂。从这些污垢中分离出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 11.6×10^{-5} N/cm降低到 1.6×10^{-5} N/cm,接近于皮脂污垢。皮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(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油酯受到吸附于皮肤细胞或皮肤上的细菌脂肪酶水解而成。表1-2是由T恤衫回收的皮脂种类和脂肪酸组成。皮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。因而当去污不彻底时,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 $C_{26}\sim C_{42}$ 的酯,其种类达50种以上。表1-3是T恤衫回收的皮脂中蜡脂的脂肪醇组成。

表 1-2 T恤衫回收的皮脂种类和脂肪酸组成^①/%

脂肪酸碳原子数	三甘油酯	二甘油酯	单甘油酯	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 恤衫回收的皮脂中蜡脂的脂肪醇组成/%

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

天然皮脂污垢因季节不同而不同,夏天的污垢中含氮类化合物、食盐成分多,三甘酯含量少;冬天相反,含三甘酯多。关于含氮化合物,用紫外吸收光谱测定,不单是蛋白质,推测还有脂质的络合物。

不同人的油性污垢存在着差别,与摄取食物有关系。正常人的皮脂排出量,即使是同一个人,每天变动也很大。人身体各个部位的污垢,领子部分最多,其次是背、肩、胸较多。以高等院校男女学生为对象,调查贴身衣服上的皮脂附着量,其结果折合硬脂肪酸的量,男生是 2.25~70.5mg/100cm²;女生是 0~43.1mg/100cm²。身上穿的衣服上的污垢,还存在蛋白质,去污必须考虑去除蛋白质。另外,天然无机污垢,除偶尔有土壤中的污垢外,大都是大气中飘浮的尘埃。在任何地区,任何情况下都有较多的硅、铝、铁、钙、锰。天然污垢的附着,是从外部来的尘埃附着在皮肤保护膜的皮脂膜上,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。可是在出汗多的时候,转换成 O-W 型乳化,这样反复形成 W-O 型与 O-W 型的可逆变化,但主要是 W-O 型。

皮脂膜可以使皮肤滑润,由皮脂和汗液组成。但是,皮脂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,皮脂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。皮脂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,皮肤表面的皮脂量就要不断增多,使毛孔堵塞发生痤疮。皮脂膜附上尘土、油污或其他化学物质时,也可能变性。长期使用某些化妆品,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垢,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。当衣服和皮肤经常摩擦时,造成内衣和领口变脏。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垢粒子形成有色污垢。

从皮肤的表面不断地分泌出的汗是另一类人体污垢。汗本身不是严重污垢,但是它可以促进其他污垢的吸附。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粘度大,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. 被服污垢

被服污垢是指衣帽被褥等纤维物品上的污垢。它来自人体分泌的污垢和外界来的污垢,分为下列几类。

(1) 油性污垢 油性污垢是纤维织物的主要污垢成分,这类污垢大都是油溶性的液体或半固体,包括动植物油脂、脂肪酸、脂肪醇、胆固醇、矿物油及其氧化物等。其中动植物油脂、脂肪酸类与碱作用而皂化溶于水。而脂肪醇、胆固醇、矿物油则不为碱所皂化,它们的憎水基与纤维作用力较强,牢固地吸附在纤维上而不溶于水,但能溶于某些醚、醇和烃类有机溶剂,并被洗涤剂水溶液乳化和分散。

(2) 固体污垢 被服上的污垢还有煤烟、灰尘、泥土、沙、水泥、皮屑、铁锈和石灰等。它们与油脂、水混在一起粘附于织物的表面,其粒径一般在 $10\sim 20\mu\text{m}$ 。固体污垢通常带负电,个别也有带正电的。这类污垢不溶于水,仅能被洗涤剂水溶液分散、胶溶,悬浮于溶液中。

(3) 硅污垢 硅污垢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 $0.1\mu\text{m}$ 以下的污垢吸附在衣服上时,用普通的洗涤剂不可能将其完全去除,而粒径在 $1\mu\text{m}$ 的粒子已经小到在显微镜下与小型细菌差不多。

(4) 炭质污垢 其代表是烟尘,汽车的轮胎是炭质污垢的发生源之一,普通汽车轮胎的炭黑含量是 $30\%\sim 40\%$,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,使衣服的颜色发暗。

(5) 特殊污垢 这类污垢有砂糖、淀粉、食盐、食物碎屑及人体分泌物,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. 住宅污垢

住宅污垢包括厨房、餐室、盥洗室、日常用具、地毯和地板污垢等。

厨房中污垢主要是油质污垢和洒落的食物、烟灰、尘土等。盥洗室中的污垢主要是尘土、油灰和人体分泌物等。地板污垢主要是油污、烟垢、蜡和尘土等,与日常用具和衣物上污垢大致相同。地毯污垢可分为无机物粉末,如砂、粘土、石英、长石、石灰、石膏、磷灰石等,以及有机物,如动植物纤维、树脂、胶、淀粉、油脂、橡胶、焦油、人体分泌物等,其他还有水分和不明物质。

4. 餐具污垢

这里餐具包括陶器、瓷器、玻璃器皿、金属器皿以及炊具,炊具包括锅、刀、炉灶等。餐具和炊具的污垢主要是尘土、煤灰、食物残渣、手垢、细菌及油脂污垢等。另外,还可能有肥料、农药、寄生虫卵甚至病菌,它们对餐具和炊具造成严重的污染。

5. 工业污垢

工业污垢的种类和成分随着科技和工业的发展迅猛增加。通常认为,污垢是被洗涤体表面上粘附的外来的(二次的)有害物质。但工业污垢则不尽然,比如铁锈,在电镀操作前,需洗去锈层,而锈层不是外来物。又如棉花在加工前不仅要洗去外来污物,而且要去掉外壳及胶质。即这些污物与被洗涤体本体没有明显的界限。而且,对于工业污垢来讲,污垢的概念也是相对的,如为了防锈在金属表面涂的防锈油在正常使用状况下不称为污垢,但需要洗涤或进行电镀时,则成为必须洗掉的污垢。

(二) 按污垢的化学成分划分

按照污垢的化学成分划分,污垢可分为以下几类。

- (1) 水溶性污垢 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) 来自下列物质的可漂白物 水果、蔬菜、啤酒、咖啡和茶等。

(三) 按污垢相应的洗涤方法划分

如果按照污垢相应的洗涤方法划分,则可分为以下几类。

- (1) 能溶于某酸的污垢,能溶于某碱的污垢。
- (2) 水溶性污垢 如钾、钠的无机有机盐,麦粉、细菌和某些果汁等。
- (3) 水分散污垢 水泥、石膏、石灰、尘土等无机污垢,润滑油、油漆、煤焦油、涂料、油脂、沥青等有机污垢,不溶于水也不溶于有机溶剂,但可以借适当的表面活性力及机械力使其从被洗涤物表面上脱落下来形成分散体或悬浊液而除去。

(4) 不溶于水的污垢 这是一类不溶于水、大多数溶于有机溶剂的物质,加入表面活性剂并施加机械力可以产生乳化、分散的效果。如油脂,本身虽然不溶于水,但在洗涤剂中的助剂——碱的存在下形成水溶性的脂肪酸钠(肥皂)。这种物质具有表面活性,有助于洗涤。

污垢往往不是单独存在,而是混合在一起粘附在织物或其他被洗涤体上,有时在外界的影响下还会氧化分解,或在微生物的作用下分解和腐败,导致更为复杂的结构。

(四) 按污垢来源分类

根据来源污垢可分为来自大气的污垢、身体排泄物以及来自家庭、商业、工业活动的污垢。

二、污垢的粘附

关于污垢的附着状态,可用扫描电子显微镜做精细的观察。

污垢在被洗涤物的表面上的粘附多种多样,大致有以下几种。

1. 机械粘附

机械粘附主要指的是固体尘土粘附的现象。粘附力依污垢的性质及被洗涤物表面的特征(比如织物的粗细、纹状)和纤维特性不同而不同。在洗涤时,依搅动和振动力的大小不同污垢的脱落程度也不一致。以机械力结合的污垢几乎可以用单纯的机械方法去掉。但当污垢的粒子小于 $0.1\mu\text{m}$ 时,就很难去掉。夹在纤维中间和凹处的污垢有时也难以去除。

2. 分子间力粘附

被洗涤物和污垢以分子间范德华力(包括氢键)结合,如浆糊在玻璃上的粘附情况。衣料纤维中含羧基、羟基、酰胺基等活性基团,这些基团和污垢中的脂肪酸、脂肪醇形成氢键而吸附油性污垢,油性污垢又吸引固体粒子,特别是容易粘附易聚合的不饱和油脂和易固化的流动态塑料类,使得污垢的去除变得相对困难。

3. 静电力粘附

一些固体如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),而有一些固体污垢粒子在一定条件下带有正电,如炭黑、氧化铁等,它们表现出很强的静电吸引力而产生粘附。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)和带负电的污垢粒子之间形成多价阳离子桥,从而使带负电的表面粘附上带负电的污垢。静电结合力相

对比机械力强，因而污垢的除去相对难些。这类污垢可用表面活性力及溶解力除掉。

4. 化学结合力

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

第二节 污垢的去除

一般把洗涤过程简化成以下公式： $F \cdot S + D \rightleftharpoons F + S \cdot D$ ，其中F：代表织物，S：代表污垢，D：代表洗涤剂。

对于任何给定的洗涤方法和条件，洗涤效率取决于污垢和洗涤组分间的相互作用，甚至污垢与污垢之间的相互作用。从纤维上最难去除的污垢是颜料，如炭黑、无机盐、碳酸盐、改性蛋白质和某些染料色素。这些污垢通常以混合污垢的形式存在。

一、污垢去除的化学物理作用

在污垢的去除过程中，可伴随着化学反应。如氧化还原反应就存在于漂白中。一些来自茶、啤酒、果汁的天然色素的分子在漂白过程中被劈裂成无色的小分子。含蛋白酶的洗涤剂可以使得含强键的蛋白质污垢去除。

在许多情况下，在洗涤的过程中，除了漂白剂以外，洗涤剂中还存在表面活性剂、水溶性的螯合剂，近年来还有水不溶性离子交换剂等组分对污垢起着不同的作用。

污垢去除的物理作用包括表面活性剂到各种表面的正常吸附和螯合剂在极性污垢表面的特殊性吸附，还有通过离子交换从污垢中交换钙离子，从而疏松了残留的污垢；通过电解质效应压缩界面双电层等。这些效应的综合效应促成了污垢从纤维表面的去除。洗涤剂的组分在吸附到各种界面上的过程中，包括以下几种作用。

- (1) 空气-水界面 包括表面张力、泡沫产生能力、膜的弹性力和膜的粘聚力。
- (2) 液-液界面 包括表面张力、表面粘度、乳化性、电荷情况和活性物的穿透力。
- (3) 固体-液体界面 包括分压、悬浮稳定性和电荷情况。
- (4) 固体-固体界面 包括粘附性、絮凝性、凝结性和沉积性。
- (5) 多组分的界面 润湿性、卷缩性。

尽管在洗涤的过程中涉及的因素很多，但总的来说，洗涤活性物的吸附力越强大，吸附动力越大，则该种洗涤剂的配方越好。

二、油污-油腻污垢的去除

油腻性污垢是含酯、羧基的脂肪物质。主要是脂肪酸三甘油酯、二甘酯和单甘酯、脂肪酸等。它们可来源于动物油或植物油，极性较强，但还不能溶于水。其物理状态取决于其链的长度和不饱和度。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。纯饱和脂肪酸三甘酯的熔点与其链长的关系如下：

- 甘油月桂酸三甘酯链长12，熔点46℃；
- 甘油肉豆蔻酸三甘酯链长14，熔点55℃；
- 甘油棕榈酸三甘酯链长16，熔点64℃。

油腻性污垢是以小结晶粒子的形式存在于基质中的。对于一个给定的三甘油酯，如果结晶粒子大，即结晶得好，则其熔点随之增加。对于融化油腻污垢所需的温度显然也随着物质结晶的程度趋好而增加。一般来说，油腻污垢结晶得越好，则越难以去除。

如果一种油腻在每个链中至少含有一个碳碳双键，如油酸三甘油酯，它的熔点就较低，但

也并不是那么容易去除,由于不饱和键的存在,使得它们容易在温度变化时参与化学反应。在加热时,双键会氧化和聚合,而成为不溶物质。

另外一些油性物质,主要是强氢化合物,典型的是柴油机中的油料,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。这些油污属非极性的碳氢化合物,很容易分布在基质上面,但易溶于有机溶剂,特别是卤代碳氢化合物,通过干洗一般很容易洗掉。但如果这些油污洒在地板上或墙面上,使用溶剂就不是个好办法。

还有一种重要的油性污垢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,如果去除,将对皮肤产生刺激。对于油污-油腻性污垢的去除可从以下几点解释。

(一) 卷缩与润湿

大部分油污和油腻污垢在洗涤温度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。

为了把问题简化,可以把被洗的衣服看成是平滑的固体表面,上面附着的是液体的油性污垢。实际上,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,发生了变化,如图1-1所示,从左向右随着时间进行而卷缩。

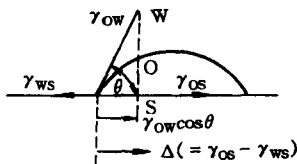


图 1-2 卷缩过程中的断面图
γ—表面张力;下角标表示每个表面张力的表面;S—固体基质;O—油污;W—洗涤浴

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,油的置换力由式(1-1)直接写成式(1-2)。

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

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,油性污垢容易脱离,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

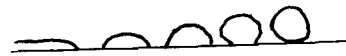


图 1-1 油性污垢从左向右进行卷缩