

合成洗涤剂复配原理的探讨

周 镇 江

摘 要

本文从评价合成洗涤剂有效组分使用效果的主要因素——泡沫、表面张力和去污力,探讨了合成洗涤剂的复配原理,测定了有关主要表面活性剂溶液的单独性能和复配性能,介绍了它们与各种助剂复配后的溶液特性,阐述了协合效果和作用机理。实验证明,以LAS为主剂,复配以AEO9, TX10等非离子表面活性剂,加入适量皂片,可以达到控制泡沫、降低表面张力和提高去污力之目的。

一、前 言

近年来,我国已生产许多种类的复配洗涤剂,它具有许多优点,受到人们的欢迎。复配洗涤剂的原理,是当前表面活性剂在复配理论和应用研究的重大课题。

从已有的研究和实践表明,在复配洗涤剂的各组分之间存在密切的联系,并显示出它们的特有规律。因此,在探讨洗涤剂的复配原理时,离不开研究各种表面活性剂(即主剂)和它们之间(即主剂与主剂)的表面活性,以及它们与各种助剂(即主剂与辅剂)之间的相互作用。本文对洗涤剂有效组分使用效果的主要因素^{[1][4]}:泡沫性能、表面张力和去污力等进行论述。

二、主剂与主剂的匹配

为了研究主剂与主剂匹配后的溶液性质,对几种主要表面活性剂溶液的表面活性进行分析和讨论是必要的。

(一) 几种主要表面活性剂溶液的特性

1. 泡沫性能

(1) 浓度的影响

我们对几种表面活性剂溶液的泡沫特性^[2](见图1、2)的测定表明,阴离子型要比非离子型好。在低浓度下和所测定范围内,其发泡力的顺序为: $LAS > AES > \overset{\text{肥皂}}{AEO9} > TX10 >$

L68; 消泡力的次序为: AES>LAS>肥皂>TX10>AEO9>L68。当溶液浓度大于 2 克/升以上, 它们的发泡力已不再增加。肥皂在低硬度下, 泡沫良好。而聚醚由于分子结构中具有巨大的增水基丙二醇 (存在许多弱亲水基-O-) 泡沫显得很低^[3]。LAS 因其泡沫的粘度较小, 也容易消失^[3]。

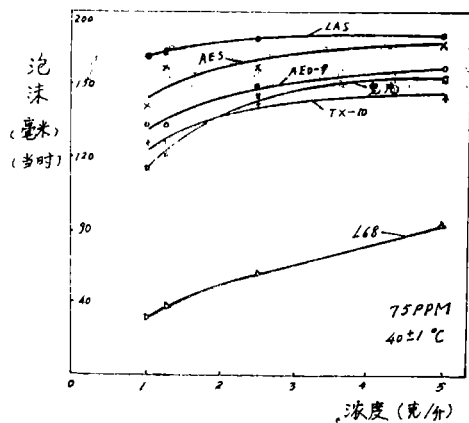


图 1 各种表面活性剂溶液的泡沫力

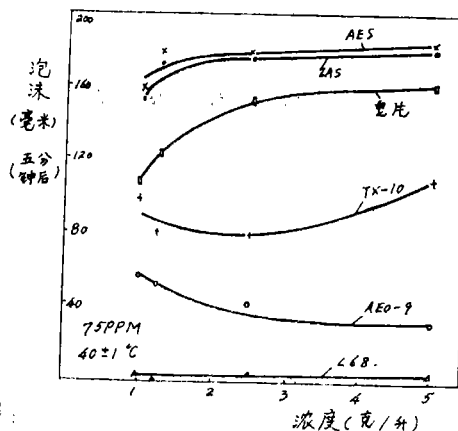


图 2 各种表面活性剂溶液的泡沫稳定性

图 3、4、5 为三种常用表面活性剂在不同水硬度下浓度与其泡沫之的关系^[2]。由图可知, LAS 在五分钟内泡沫非常稳定, 而 AEO9 和 TX10 在 5 分钟内消泡则非常明显。当浓度为 2.5 克/升时, 前者消泡达到 4 倍左右, 后者也达 $\frac{2}{3}$ ~1 倍。表明 AEO9 具有良好的消泡性质。

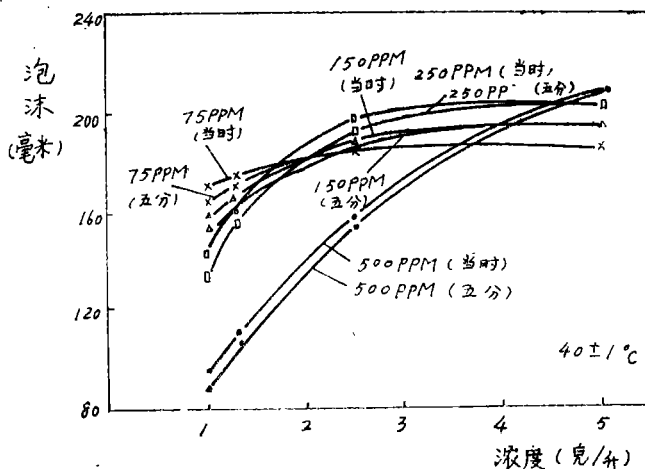


图 3 LAS 在不同浓度下的起泡和消泡性

(2) 硬度的影响

各种表面活性剂在不同水硬度下的泡沫性能如图 6、7 所示^[2]。由图可知, 在低硬度下 LAS 的发泡力最好, 肥皂也较好, 但随着水硬度的增加, 两者发泡力都下降, 而肥皂在 150 ppm 之前, 几乎直线下降, 这表明肥皂的抗硬水性能很差。AEO9 在上述水硬度范围内, 泡沫变化不大, 表明 AEO9 对硬水的适应性强。

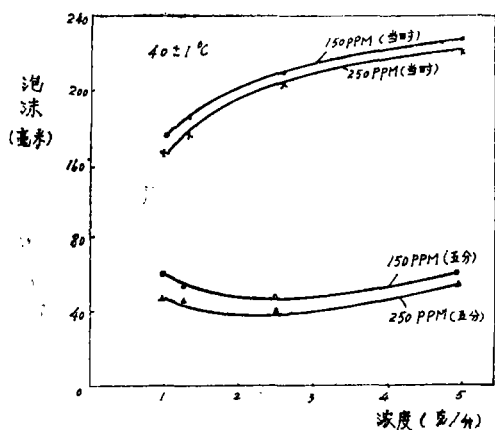


图4 AEO9在不同浓度下的起
泡和消泡性

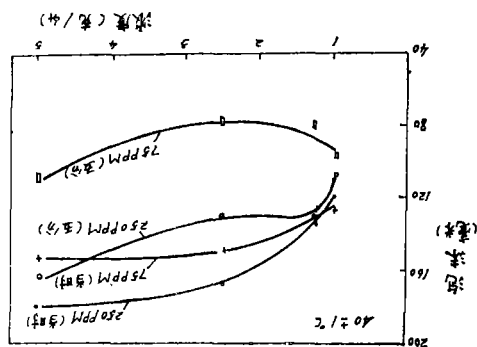


图5 TX10在不同浓度下的起
泡和消泡性

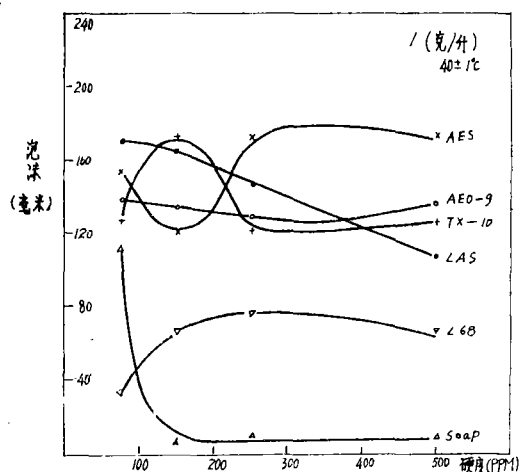


图5 不同水硬度下各种表面活性
剂溶液的起泡性

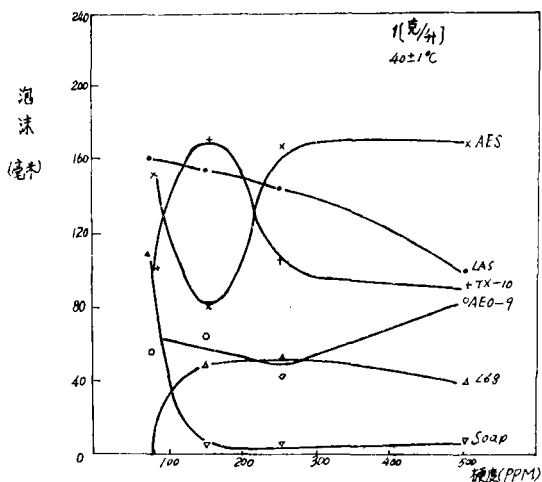


图6 不同水硬度下各种表面活性
剂溶液的消泡性(五分钟后)

L68 聚醚的特点是,当水硬度相应增加时泡沫反而有所增加且较稳定,这与文献^[5]报导的,当硬离子浓度高至表面活性剂的化学计算量时能增强泡沫性的说法相一致。可以认为,这是由于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的作用,使得表面活性剂的分子间、与水分子间的引力增强,使泡沫膜的表面张力下降缓慢而导致泡沫的稳定。

从图还可以看到 AES 与 TX10 随着硬度的变化而出现的相反现象。在 250ppm 之前曲线没有规律性;而在 250ppm 之后 AES 的泡沫相当稳定,这与一般文献的介绍是一致的。根据泡沫稳定性理论, AES 与 TX10 在 250ppm 之前出现的泡沫这种无规律的现象,乃是膜中存在微小的不相混溶的固相时既可提高泡沫的稳定性,也可降低其稳定性所致^[4]。这充分说明泡沫的稳定性与溶液中的钙盐和镁盐的含量直接相关^[6]。

2. 表面张力

(1) 浓度的影响

表一为环法、18℃、75ppm 下测得的表面张力^[2]。

表一 各种表面活性剂溶液之表面张力 (单位: 达因/厘米)

浓度 (%)	0.002	0.006	0.010	0.040	0.080
活性物					
LAS(SO ₃ 法)	45.9	41.2	39.0	34.5	32.5
AEO9 (日本)	33.7	29.6	29.4	28.7	29.2
AES (日本)	32.7	30.3	29.7	29.6	29.6
TX10 (日本)	35.5	30.8	30.3	30.8	30.9
L68 (日本)	48.6	48.6	45.1	41.3	40.0

(2) 硬度的影响

表二为 75—500ppm 下测得的表面张力^[2]。由表一、二可见, 表面张力随着溶液浓度的

表二 LAS、AEO9 在不同硬度下之表面张力 (单位: 达因/厘米)

活性物 硬度 (ppm)	浓度 (%)									
	0.002		0.006		0.010		0.040		0.080	
	LAS	AEO9	LAS	AEO9	LAS	AEO9	LAS	AEO9	LAS	AEO9
75	45.9	33.7	41.2	29.6	39.0	29.4	34.5	28.7	32.5	29.2
150	45.3	31.3	40.4	29.8	39.1	29.2	34.4	29.8	31.9	29.8
250	45.7	31.8	42.6	30.8	40.8	30.7	36.7	30.5	32.7	30.8
500	46.9	33.9	42.4	31.1	40.3	30.3	36.0	30.8	33.9	30.8

增加而下降, 水的硬度对表面张力影响不大。AES、AEO9、TX10 三者的表面张力相当接近。从表面张力的大小来看, 聚醚较大, 次为 LAS, 再次为 AEO9、AES 和 TX10。以上数据与有关报导基本相同^[7,8]。

图 8 为不同类型的表面活性剂溶液的表面张力^[9]。由图可见, 表面活性剂溶液的表面张力由于分子结构的不同, 当疏水基相同时, 非离子型要比离子型小, 即前者的表面吸附比后者大。

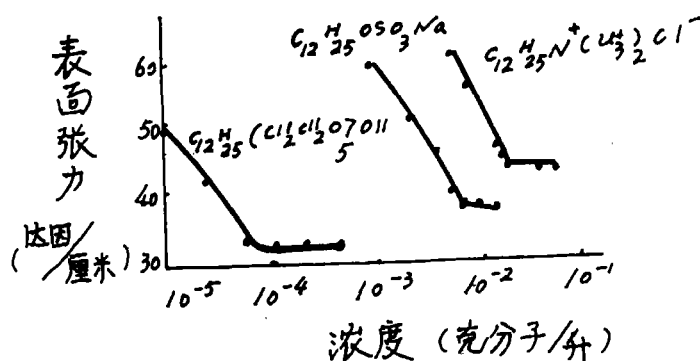


图 8 不同类型的表面活性剂溶液的表面张力

3. 去污力

(1) 浓度的影响

去污是衡量表面活性剂溶液表面活性的一个最主要的综合指标。我们对 LAS、AEO9、TX10、AES 在不同浓度下进行了试验(图 9、10)^[2], 发现当溶液浓度大于 2 克/升时, 在低硬度下去污力基本不再增加, 而在高浓度下去污力增加也很缓慢, 这表明去污力对浓度有一定的限度。从试验中还发现, 它们在低硬度下(75ppm)都显示出良好的去污力, 这与三根严美的试验结果一致^[10]。

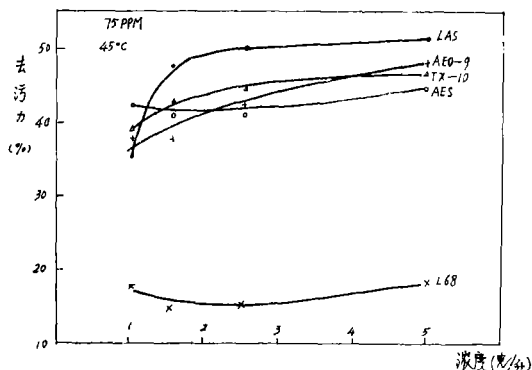


图 9 浓度对各种表面活性剂去污力之影响(75ppm, 45℃)

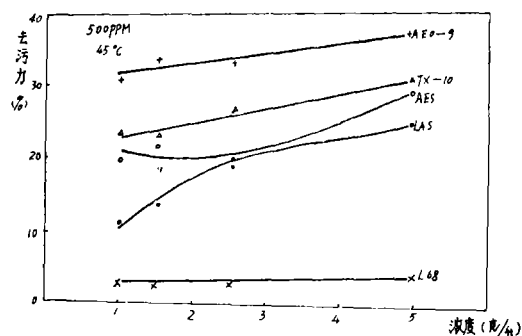


图 10 浓度对各种表面活性剂去污力之影响(500ppm, 45℃)

图 11 为佛内姆(H. R. Flammer)对各种表面活性剂去污力测定之结果^[11]。

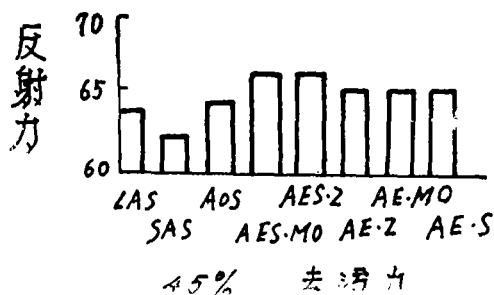


图 11 各种表面活性剂的去污力

SAS 仲烷基磺酸盐
AOS 烯基磺酸盐
AES, MO 改良 OXO 醇乙氧基化硫酸盐
AES, Z Ziegler 醇乙氧基化硫酸盐
AE, Z Ziegler 醇乙氧基化物
AE, S 仲醇乙氧基化物

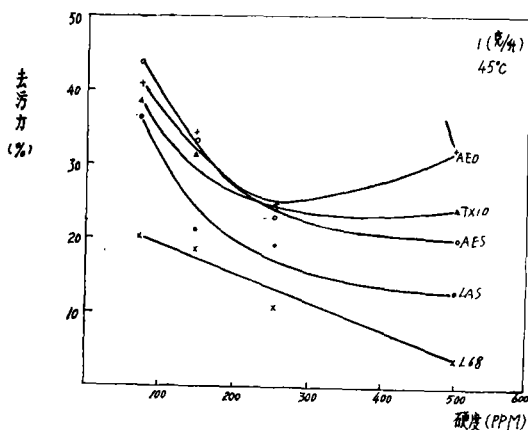
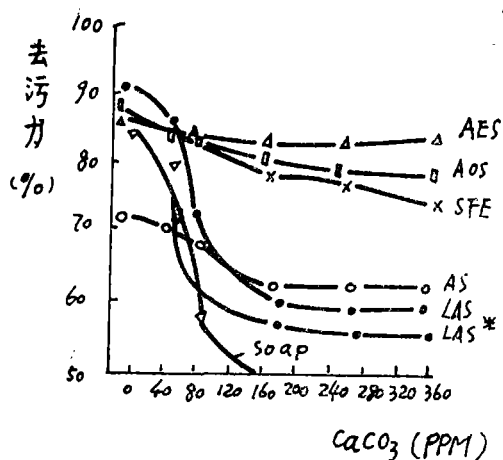


图 12 水硬度对各种表面活性剂去污力的影响

(2) 硬度的影响

图 12、14 和 15 为水硬度对表面活性剂去污力之影响^[2]。图 13 为国外资料的报导^[12]。由图再次验证了在低硬度下(75ppm)各种表面活性剂有良好的去污力, 而随着硬度的增加, 非离子表面活性剂(除 L68 聚醚外)显示出更佳的去污力, 这与其没有离子性, 在硬水、酸、碱溶液中都较稳定有关。



SFE 为磺基脂肪酸甲酯。LAS* 含碱性助洗剂 0.20%，余含碱性助洗剂 0.034%。活性物浓度均为 0.021%。

图 13 水硬度与去污力之关系

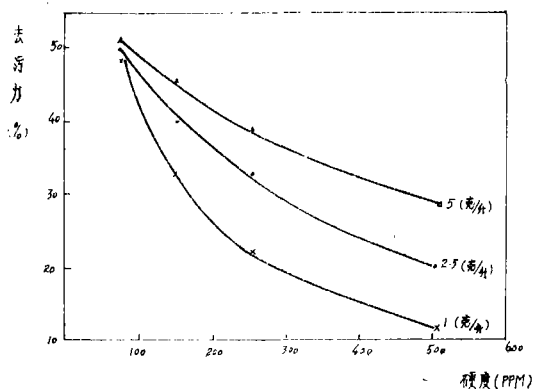


图 14 水硬度对 LAS 去污力之影响 (45°C)

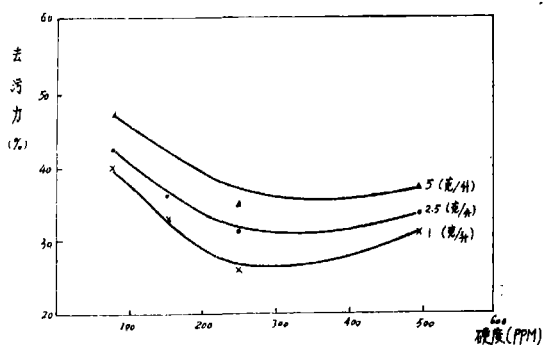


图 15 水硬度对 AEO-9 去污力之影响 (45°C)

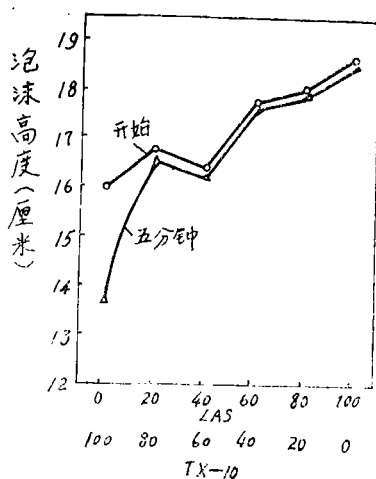


图 16 LAS/TX10 不同配比溶液的泡沫性能

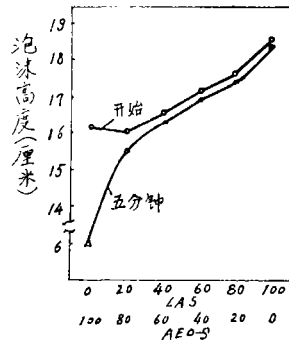


图 17 LAS/AEO9 不配比溶液的泡沫性能

聚醚 L68 较之 AEO9, TX10 的去污力要低, 这可能与它具有巨大的增水基团有关。聚醚型这种去污力较烷基酚型去污力低的事实已早为矶田孝一等所证实^[13]。

(二) 几种主要表面活性剂复配溶液的特性

1. 泡沫性能

从图 16 至 20 为各种表面活性剂复配溶液在不同条件下的泡沫性能。其中图 16, 17 为我

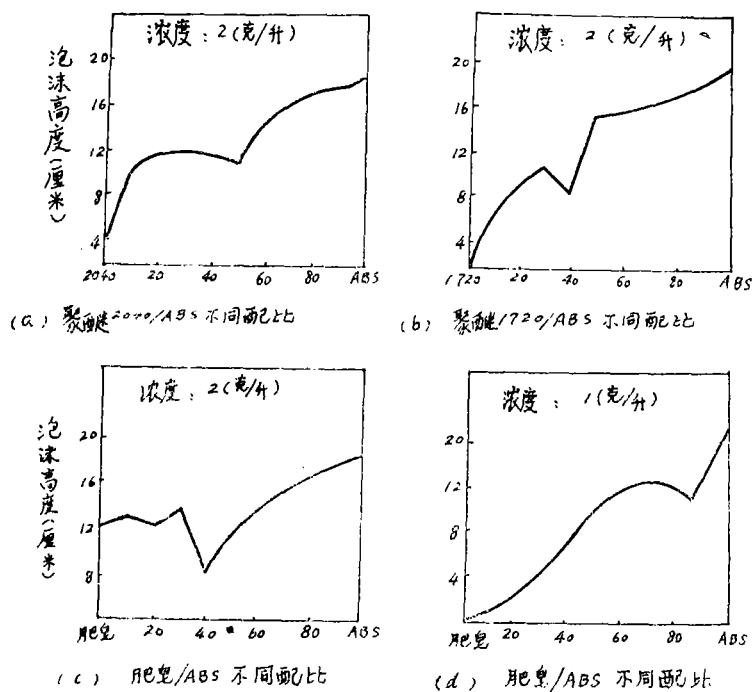


图 18 ABS 与不同表面活性剂复配溶液的泡沫特性

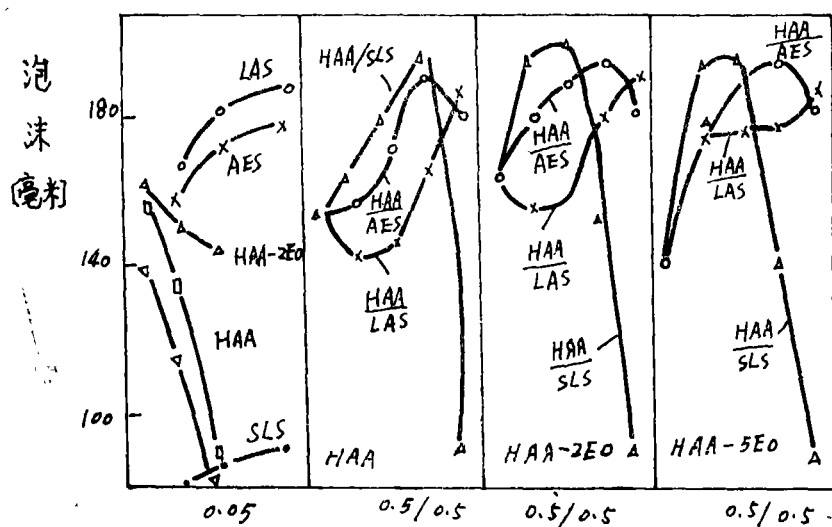


图 19 阴离子/两性表面活性剂的泡沫性能

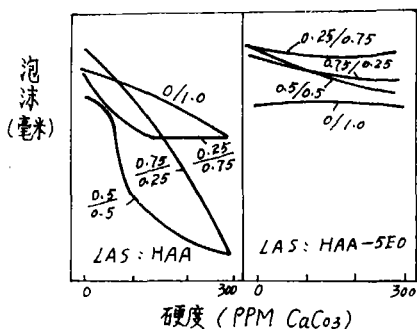


图 20 LAS/HAA 复配溶液与硬度之关系

们测定的数据^[14]。由图可知,当 LAS 与 AEO9 或 TX10 复配时,其溶液的泡沫性能都比单独的 LAS 低,而在非离子中当加入 LAS 后泡沫稳定性相对增加。在 LAS/AEO9 二元体系中,随着 LAS 的增加,泡沫以在 1:4 时最低,过了此点,泡沫随 LAS 的增加而上升。在 LAS/TX10 二元体系中,泡沫并不完全随着 LAS 的增加而上升,当配比为 2:3 时泡沫出现最低点,过此点后,泡沫随着 LAS 的增加而升高。

图 18^[15] 示出与 ABS 复配的二元混合物都出现一个泡沫由低到高的转折点,而在肥皂/ABS 体系中,此点出现在 2:3 处,泡沫显得更低。聚醚和

肥皂在同 LAS 复配中都有良好的抑泡性,这从实际的复配洗衣粉中也得到证实。

图 19 (浓度为 0.1%、50ppmCaCO₃、25℃、pH6.5)和图 20^[16] 示出阴离子和两性离子表面活性剂复配体系的泡沫性能。由图可见, HAA[N-(2-羟乙基)-N-(2-羟烷基)-β-丙氨酸]和它的乙氧基化合物(HAA-2EO、HAA-5EO)与 LAS 组成的体系的泡沫呈凹形曲线,且在 0.75/0.25 及 0.5/0.5 处出现最小值;而 HAA/SLS (十二烷基硫酸钠)、HAA/AES、HAA-nEO/AES 则呈凸形曲线。从水的硬度来看, HAA/LAS 的泡沫随硬度增加而下降,而 HAA-nEO/LAS 在 0—300ppm 范围内对泡沫几乎无影响。

总之,从以上这些体系中充分证明复配为控制泡沫提供了有效措施。

2. 表面张力

阴离子与非离子、两性离子表面活性剂复配体系的表面张力如图 21、22^[14] 和图 23^[16] 所示。从图 21 和 22 可见,非离子的增加使复配体系的表面张力降低,曲线在一定的配比下出现低点和平坦段。对 LAS/AEO9 和 LAS/TX10 低点分别出现在 4:1 和 4:1~3:2 处。这可解释为开始时在混合胶束中 LAS 占优势,随着非离子的加入逐渐变化到相对稳定的混合胶束,当混合表面层和混合表面胶束处于相对稳定(平衡)时,表面张力基本不变,故曲线出

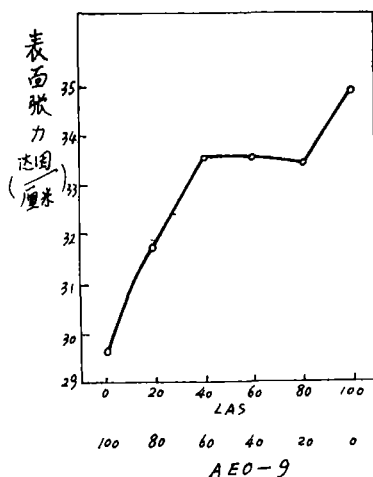


图 21 LAS/AEO9 体系的表面张力

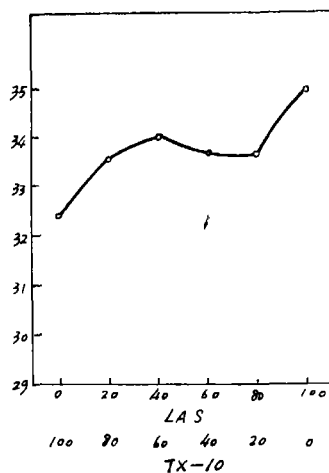


图 22 LAS/TX10 体系的表面张力

现“平坦”段。

在图 23 中都显示出二元体系表面张力的协同效应。这些曲线都为凹形，最低点大都在 0.5/0.5 附近。对于含有 HAA 体系中，在 0.5/0.5 处的表面张力值的大小次序为：LAS>SLS>AES；而对含有 HAA-nEO 体系则是 AES>SLS>AS。这表明不同体系的增效作用是不相同的。

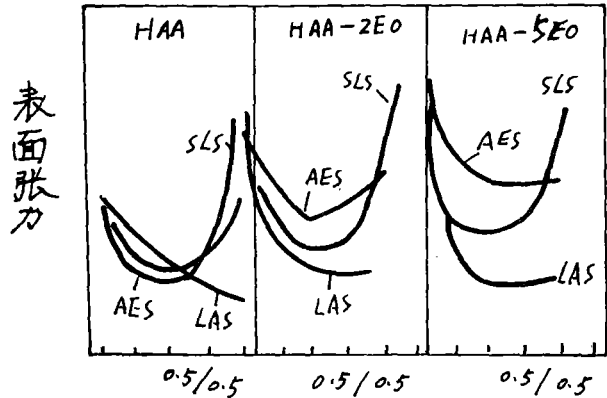


图 23 阴离子/HAA 或 HAA-nEO 复配体系的表面张力(总浓度 0.04%)

我们曾对 LAS/AEO9/TX10 三元体系进行了表面张力的测定^[14]。LAS、AEO9 和 TX10 的取值范围分别为 10—16% 和 1—4%，根据 L16(4⁵) 试验得到如表三所示的各种数值。由表中可知，表面张力值变化不大，约在 32—33 达因/厘米之间。

表三 LAS/AEO9/TX10 三元体系之表面张力 (单位：达因/厘米)

编 号	1	2	3	4	5	6	7	8
表面张力	33.41	33.22	32.80	32.17	32.32	32.56	32.41	33.07
编 号	9	10	11	12	13	14	15	16
表面张力	32.38	32.47	32.71	32.29	32.83	33.07	32.53	32.68

(3) 去污力

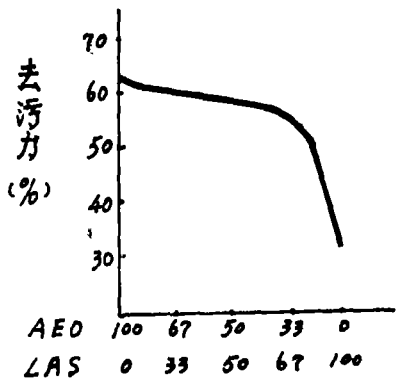


图 24 LAS/AEO二元体系的去污力

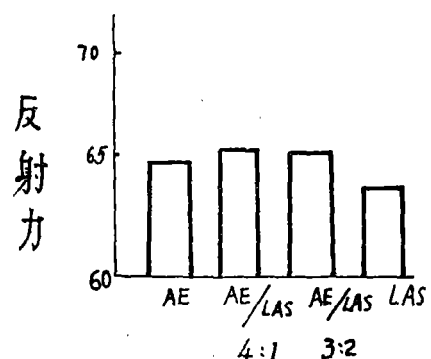


图 25 AE、LAS 及其不同配比的溶液去污性能

如何合理地选择表面活性剂的搭配以达到最大限度地降低活性物的用量而同时又取得良好的去污效果,这是许多国家一直在进行的工作。图 24 至 27 示出在这方面的部分研究结果 [10,11,17,18]。我们也曾在这方面进行了二元和多元活性物混合溶液的去污力试验,表四、五和图 28、29 即为此试验中的部分数据。

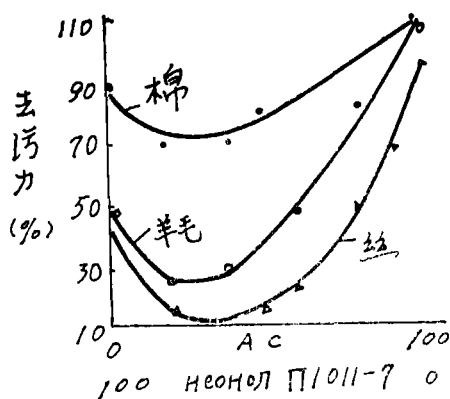


图 26 AC/Heoнол П1011-7 二元体系的去污力

AC-烷基硫酸钠; Heoнол-仲脂肪酸聚氧乙烯醚

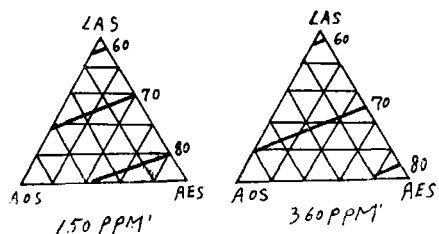


图 27 LAS/AES/AOS 三元复配溶液的去污性能

表四 LAS/AEO9+TX10 之去污力

编 号	11	9	16	15	12	10	7	3	4
LAS AEO9+TX10	3.5:1	3.5:1	3.2:1	3.2:1	2.3:1	2.3:1	1.7:1	1.7:1	1.25:1
去污力均值*	29.91	29.21	28.95	28.77	27.34	26.31	25.79	24.91	23.75

*为四个试样之均值

表五 LAS/其它表面活性剂之去污力

编 号	1	2	3	4	5
体 系	LAS AEO9	LAS AEO9+肥皂	LAS AEO9+肥皂	LAS AEO9+TX10	LAS AEO9+TX10
配 比	1:0.285	1:0.43	1:0.5	1:0.285	1:0.285
去污力 均 值*	40.62	43.56	43.24	42.36	41.70

*为三个试样之均值

图 24、25 示出 AEO 与 LAS 复配后对去污力的增效作用,去污力最佳时的配比为 AEO/LAS=4:1—3:2。

图 26 示出烷基硫酸钠(AC)和仲脂肪醇聚氧乙烯醚(Heoнол П1011—7, EO 含量 65.3%, EO 加成数为 6.5。原文有图 11 张,此处仅举一例)复配后对去污力的影响。由图中三条曲线可知,虽然醇乙氧基化合物较之烷基硫酸钠的单独去污性能要好,但是,当两者复配后无论是对棉、羊毛和丝的洗涤效果都降低。这表明它们复配后对去污力不是增效而是减效。

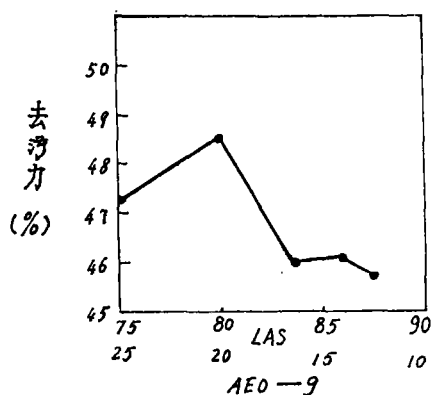


图 28 AEO9/LAS 二元体系的去污力

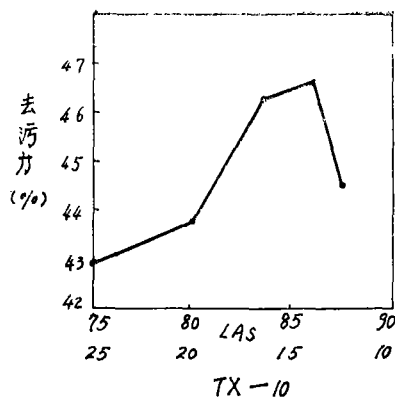


图 29 TX10/LAS 二元体系的去污力

过去一般认为,阳离子和阴离子表面活性剂因性质相反而不能同时使用(理由是两者混合后在水溶液中会产生沉淀),现在经过许多研究表明,只要配合恰当,它们的配合同样能达到良好的表面活性,例如十六烷基三甲基溴化铵与 LAS 配合,再加异丙醇和水等溶剂,即可制得性能优良的柔软剂^[19]。

由表四可见,当 LAS 与 AEO9 和 TX10 进行三元复配,达到较好去污力值时的配比为 3.5:1—3.2:1。

由表五可知,在阴/非比值相同时,三元的去污力较之二元的要好。在三元复配中,当 LAS 为定值时, AEO 占比例的去污力要高些。当二元复配中活性物相同时,加入少量皂片,去污力有所提高,而泡沫下降较多(起始泡沫由 176.5 下降到 163 毫米,5 分钟后下降到 152.5 毫米)。在三元体系中,以适量皂片取代 TX10 时,去污力增加明显而泡沫迅速下降(起始泡沫由 176 下降到 157 毫米,5 分钟后下降到 142 毫米)。

图 28、29 示出 LAS 与 AEO9、TX10 二元体系的去污力。表明,当 LAS/AEO9 之比值在 4:1、LAS/TX10 在 6:1 附近,去污力最好,而 LAS/AEO9 较 LAS/TX10 的去污效果更好。

三、主剂与辅剂的复配

合成洗涤剂实质上是一个由各种辅剂和不同主剂组成的混合物。为了取得洗涤的理想效果,还需要研究主剂与辅剂的复配。

1. 泡沫性能

特维松(A.DAVIDSOHN)列举了非离子表面活性剂与不同助剂配合时的泡沫性能(表六)^[20]。

2. 表面张力

表七为不同助剂对 DBS (十二烷基苯磺酸钠)表面张力和界面张力的影响^[20]。由表可知,当 DBS 中加上上述各种助剂之一时,可使溶液的表面张力和界面张力有所降低。从表中还可看出,在表面张力和界面张力降低的同时,表面活性剂的用量可大大减少。

3. 去污力

表六 非离子表面活性剂与不同助剂复配对泡沫的影响

表 面 活 性 剂	助 剂	泡 沫 高 度 (厘米)							
		蒸 馏 水				硬 水			
		25℃		50℃		25℃		50℃	
		当 时	五 分	当 时	五 分	当 时	五 分	当 时	五 分
A	—	10.5	10	9	8.5	9.5	9	9	9
A ₁	—	5.5	5	2	1.5	5.5	5	1.5	1.5
A	硅 酸 盐	11	11	10.5	9.5	12	11.5	11.5	11.5
A ₁	硅 酸 盐	7.5	7.5	7.5	7	8	8	7.5	7
A	五 钠	11.5	11	11.5	10	10	9.5	9	8.5
A ₁	五 钠	7.5	7	7	6.5	5.5	4.5	2.5	2
A	硼 酸 钠	12	11.5	11	10	10	10	9.5	9
A ₁	硼 酸 钠	7	6.5	6.5	6	7	6	7	6
A	硅酸钠、五钠、 硼酸钠	9	8.5	6.5	6	10.5	9.5	8	7.5
A ₁	硅酸钠、五钠、 硼酸钠	8	7.5	4.5	4	7.5	6.5	4.5	4
B	—							10	9
B ₁	—							1.5	—
B	Na ₂ CO ₃ *							10	9
B ₁	Na ₂ CO ₃ *							9	7

注：(1)A、A₁—壬基酚聚氧乙烯醚(加成10EO)及其改性产物

B、B₁—壬基酚聚氧乙烯醚(加成9EO)及其改性产物

(2)表中除“*”者浓度为0.2%外，余皆为0.1%

表七 DBS 与不同助剂复配对表面张力之影响

DBS (%)	助 剂 (%)	表 面 张 力 (达因/厘米)	界 面 张 力 (达因/厘米)
1.0	—	32.0	5.2
0.4	NaCl 0.6	28.4	2.5
0.4	Na ₂ SO ₄ 0.6	29.2	2.9
0.4	Na ₂ CO ₃ 0.6	28.5	2.7
0.4	Na ₄ P ₂ O ₇ 0.6	29.4	2.7
0.25	—	31.2	3.5
0.1	NaCl 0.15	29.7	2.5
0.1	Na ₂ SO ₄ 0.15	30.2	2.8
0.1	Na ₂ CO ₃ 0.15	30.3	3.6
0.1	Na ₄ P ₂ O ₇ 0.15	30.6	4.3
0.0625	—	30.3	3.1
0.0250	NaCl 0.0375	31.6	3.5
0.0250	Na ₂ SO ₄ 0.0375	30.4	3.3
0.0250	Na ₂ CO ₃ 0.0375	30.9	5.1
0.0250	Na ₄ P ₂ O ₇ 0.0375	34.8	8.4

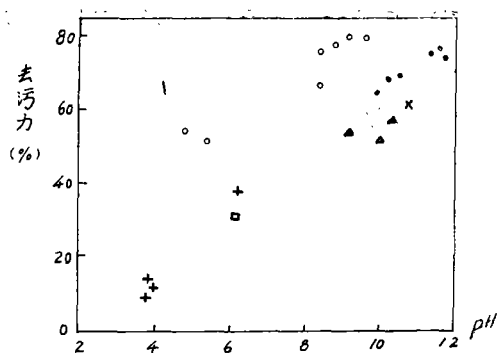


图 30 LAS/无机盐电解质/ Na_2SO_4 (20:40:20) 和 LAS/ Na_2SO_4 (20:80) 溶液对去污力之影响

洗涤液浓度 0.20%

○缩聚磷酸盐 ●硅酸盐 ×纯碱
△硼酸盐 + 硫酸盐 □氯化钠

由图 30^[21] 可知, 与缩聚磷酸盐复配后溶液的去污力最佳 (其中五钠可达 80.0%), 而与硫酸盐复配的去污力最差 (其中与 Na_2SO_4 复配的为 37%, 与 $(\text{NH}_4)_3\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4$ 复配的为 9.5%)。

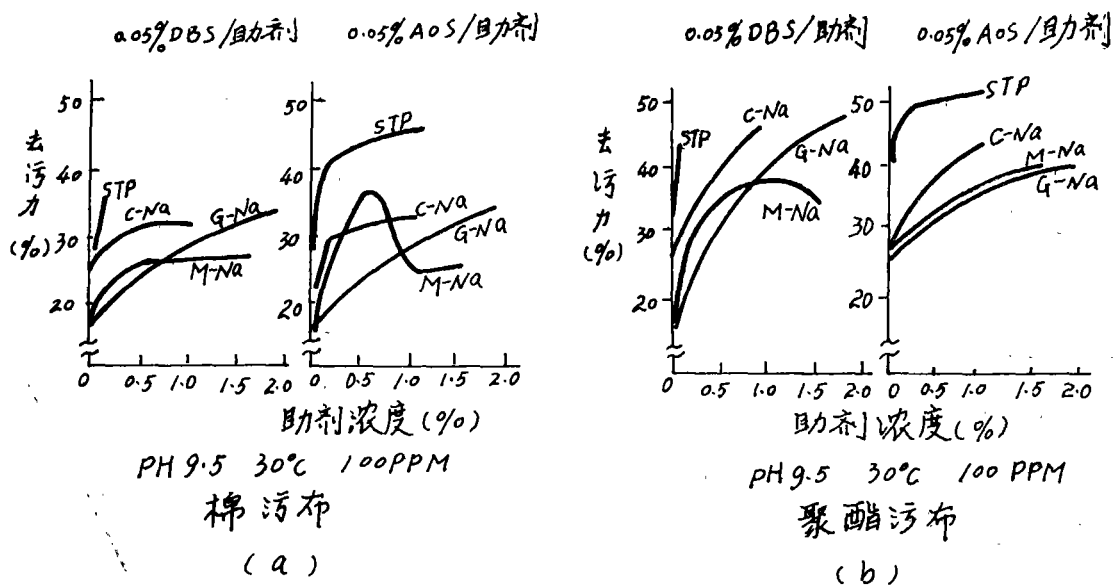


图 31 阴离子表面活性剂与各种有机酸盐助剂复配溶液对去污力之影响

图 31 示出各种有机酸盐 (C-Na 为柠檬酸钠, G-Na 为葡萄糖酸钠, M-Na 为苹果酸钠) 与五钠 (STP) 与 DBS 配合时对去污力之影响^[22], 这是作者试图用其它助剂代替五钠的尝试。但从图中可发现, 在不同条件下五钠的性能是最好的。在上述有机酸盐助剂中, 柠檬酸钠虽然较好, 但成本高, 推广有困难。

表八 非离子表面活性剂与各种助剂复配对去污力与影响

水中 CaCl_2 (毫摩尔/升)	助 剂 (毫摩尔/升)	去 灰 率 (%)	脱 脂 率 (%)
0	—	92	92
2	—	66	54
2	2 Na_3PO_4	78	18
2	2 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	92	72
2	2 偏磷酸钠	90	73
2	2 EDTA	87	72
2	2 五 钠	92	78
2	10 碳酸钠	60	56
2	20 碳酸钠	79	60
2	50 碳酸钠	80	68
2	20 Na_2SiO_3	88	80

表八^[20]列出非离子表面活性剂与不同助剂复配时对去灰率、脱脂率的影响。从所列数据中五钠的去灰率与脱脂率最好，其次为 Na_2SiO_3 。

四、协 合 效 果 和 作 用 机 理

已如前述，合成洗涤剂是一个复配的混合物，并不是单一的纯化合物，这是因为混合物往往比单一的纯化物的性能优越。为此，我们制造合成洗涤剂时在主剂和辅剂的搭配上就不能只是一、二种，而必须是多种。协同效应，不仅发生在“主剂-主剂”的配合上同样体现在“主剂-辅剂”的搭配上。因此，对于合成洗涤剂，就需要通过尽可能了解和掌握复配溶液的性质达到科学复配的目的，以期充分发挥“主剂-辅剂”复配的整体协同效应。但迄至目前，有关合成洗涤剂复配后的协合效果和作用机理还不大清楚。在这方面，日本的常盘文克做了大量的研究，提出了设想^[23]。我们拟在他的基础上作一点不成熟的补充和解释。

1. 协合效果

常盘文克在协合效果中只提到各种表面活性剂(即主剂)之间的相互作用，而没有提到各种助剂(即辅剂)之间及其对主剂的作用。我们认为，协合效果应该同时包括后者。从这一点出发，在三种类型的协合效果中助剂应该给予一定的地位。

设有表面活性剂 A、B、C…和助剂 a、b、c…，它们的共有性能设为 α 、 β 、 γ 、 δ 、…。则有：

(1) 量加合效应

$$\alpha_A + \alpha_B + \alpha_C + \cdots + \alpha_a + \alpha_b + \alpha_c + \cdots < \alpha_{A+B+C+\cdots+a+b+c+\cdots} \quad (1)$$

$$\beta_A + \beta_B + \beta_C + \cdots + \beta_a + \beta_b + \beta_c + \cdots < \beta_{A+B+C+\cdots+a+b+c+\cdots} \quad (2)$$

$$\gamma_A + \gamma_B + \gamma_C + \cdots + \gamma_a + \gamma_b + \gamma_c + \cdots <$$

$$\gamma_{A+B+C+\dots+a+b+c+\dots} \quad (3)$$

以上这些量的加合效应，如泡沫力、表面张力、吸附力……等等，已具体反映在前面介绍的许多试验之中。

(2) 质协合效应

$\alpha, \beta, \gamma, \dots$ 为表面活性剂和助剂的各种共有性能。当主剂与辅剂混合后，由于彼此的影响发生了质的变化，出现一种新的性能，设以 ϕ 表示。这种性能不是量的加合，而是质的协合。从洗涤剂实用的综合效应来看，这种质的变化应该主要体现在去污性能上。为此， ϕ 是否可模拟为去污力这个综合性能指标，从而有：

$$\alpha_A + \alpha_B + \gamma_C + \dots + \alpha_a + \beta_b + \gamma_c + \dots \rightarrow \phi_{A+B+C+\dots+a+b+c+\dots} \quad (4)$$

(3) 互补效应

$\alpha, \beta, \gamma, \dots$ 为表面活性剂和助剂的各种共有性能，一旦混合后，溶液的性能不仅以简单之和出现，而彼此又互相配合，取长补短，在性能上使之更加完善，这样也就产生了互补的协合效果。从而得到：

$$\alpha_A + \beta_B + \gamma_C + \dots + \alpha_a + \beta_b + \gamma_c + \dots = \Sigma(\alpha + \beta + \gamma + \dots) + \dots \quad (5)$$

无疑，在洗涤溶液使用过程，三种效应不可能只出现一种，也不能认为某种效应先产生，某种效应后发生，而应该认为三种效应同时在起作用，但从主次的关系，则希望后两种效应能起主导作用。

2. 作用机理

根据上述协合效果，常盘文克又对作用机理提出了模型图。已如前述，洗涤剂的去污机理至今尚未完全弄清。最近，又对传统的胶束去污理论提出了“胶束有害论”的挑战（试验表明胶束会束缚水相中能发挥去污作用单体状态的表面活性剂）^[4]，因此，使问题更加复杂化。但是，尽管如此，常盘文克提出的这些定性的作用机理的模型图仍然有一定的参考价值。

(1) 形成络合体的协同效应

阴/阳离子表面活性剂形成络合体的模型图如图 32。其中 (a) 为 $i-R_{17}CO_2Na/(R_{18})_2N^+(Me)_2Cl^-$ 之组合，它能使纤维、毛发柔软；(b) 为 $R_{12}O(EO)_pCH_2CO_2Na/R_{10}N^+(Me)_3Cl^-$ 之组合，它能使泡沫稳定和产生乳化。

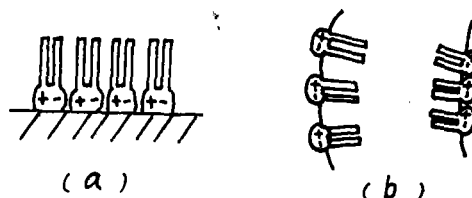


图 32 阴/阳离子表面活性剂形成络合体的模型

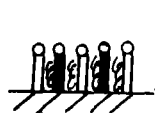
(2) 形成液晶体的络合效应

图 33 为阴/非离子表面活性剂形成液晶体的模型图。其中图 (c) 为由脂肪酸污后、 R_{12}^-

$\bigcirc$ SO₃Na/ $R_{12}O(EO)_{1-3}H$ 之组合，形成液晶而产生去污作用；图 (d) 为 $R_{17}CO_2Na/RCO_2H$ (或 ROH) 之组合，它使泡沫发生增粘。

(3) 形成吸附增大效应

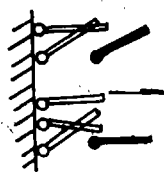
这种形成吸附的增大效应如图 34 所示。其中图(e)为 $R_{12}CO_2^-Pr/R_{18}N^+(Me)_3Cl^-$ 之组合, 它是由于阳离子吸附作用使非离子的吸附增大; 图(f)为 $R_{12}\langle\bigcirc\rangle-SO_3Na/R_{12}\langle\bigcirc\rangle-SO_3\frac{1}{2}Ca$ (或 Mg)之组合, 它能提高增溶和去污力。



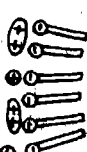
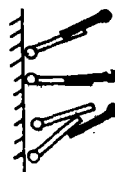
(c)



(d)



(e)



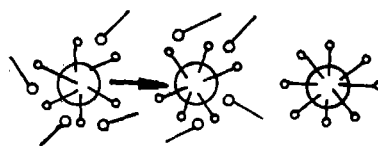
(f)

图 33 阴/非离子表面活性剂形成液晶体的模型

图 34 阴/阳或不同偶离子的阴离子表面活性剂形成吸附增大的模型

(4) 形成乳化效应

图 35 为阴/阳或阴/非离子表面活性剂形成乳化的模型。其中图(g)为 Na-萘磺酸盐福尔马林缩合物/Na-薛佛酸马林缩合物之组合, 它能使染料的染着增加, 图(h)为 $R_{12}\langle\bigcirc\rangle-SO_3\frac{1}{2}Ca/R_9\langle\bigcirc\rangle O(EO)_pH$ 之组合, 它是由阴离子表面活性剂给出电荷, 而使非离子产生乳化。



(g)

(h)

图 35 阴/阴或阴/非离子表面活性剂形成乳化的模型

五、结 语

以上我们对合成洗涤剂的复配原理——主剂与主剂、主剂与辅剂及其协合机理——作了初步的探讨。主剂与主剂和主与辅剂之间有着密切的协合关系。不论从各种表面活性剂和各种助剂的性能, 还是从它们复配溶液的大量实验来看, 一般情况下, 主剂起着决定性的作用, 助剂起着辅佐的作用。

根据我国当前复配洗涤剂生产的实际, 我们从中可得到一些有益的启示: 1. 以 LAS 为主剂, 复配以 AEO9、TX10 这样一些主剂, 无论从降低泡沫, 降低表面张力, 或提高去污力等方面都有显著的增效作用。2. 在主剂的匹配中, 适宜选取各种助剂之比, 无疑会起到“锦上添花”之作用, 从增效作用的全面性能来看, 五钠推首, 硅酸钠次之, 纯碱第三。但辅剂与辅剂之间的协同效应亦不容忽视。例如, 硅酸钠能帮助提高五钠在水中的溶解度和水中的稳定性, 它们作为助洗剂, 在性质上可以相互补充; 酶与过硼酸盐之间有良好的相容性, 而铬酸钠又是酶的最有效稳定剂; 五钠与漂白剂 $NaOCl$ 存在时能使五钠的溶解度降低, 而用液氯时则五钠的溶解度提高, 等等。3. 采用聚醚和肥皂等作为辅助表面活性剂以达到控制泡沫的目的, 只要配比适当, 不但泡沫可控, 并且在一定程度上还可高去污力。

主 要 参 考 文 献

- [1] Hiroshi ISA, Chem. Econo. & Eng. Rev., 9, No6, 26—29(1977)
- [2] “复配洗衣粉之研究”, 无锡轻工业学院, 1982(未发表)
- [3] 《表面活性剂》, 轻工业出版社, 1973
- [4] J. A. Wingrave, Wingrave, Soap/Cos./Chem. Spec., No11, ~33(1981)
- [5] J. A. Wingrave, Hous. Per. Ind., 18, No11, 52—62(1981)
- [6] Ф. В. Неволин, химия и Технология синтетических моющих средств, 37(1964)
- [7] 《日用化工理化数据手册》, 轻工业部设计院编, 1981
- [8] 日用化学工业, No5(1982)
- [9] Tenside, 16, No4, 175—184(1979).
- [10] 山根严美, 油脂, 36, No12, 44—52(1977)或日用化学工业译丛, No1(1978)
- [11] H. R. Flammer, Soap/Cos./Chem.Spec., 52, No4, 38—42(1976)
- [12] 山根严美, 化学工业, 30, No1, 23—26(1977)
- [13] 矾田孝一等, 《界面活性剂入门》三洋化成工业株式会社, 1967 或《面活性剂》, 轻工业出版社, 154(1973)
- [14] “二元(或三元)表面活性剂复配溶液的性能研究”, 无锡轻工业学院, 1983(未发表)
- [15] 于珍祥, 关于洗涤剂的复合配方, 全国日用化学工业科技情报站, 1982
- [16] 日化情报, No2(1977)
- [17] 美国蚬壳化工公司: Neodol 洗涤品技术讨论会或北京日化, No6(1982)
- [18] С. П. Толкачев等, Масло-Жир. Пром-сть, No6(1982)
- [19] U. S. P. 4173539
- [20] A. Davidsohn 等, Synihetic Detergent, 第六版(1978)
- [21] 北京日化, No2(1981)
- [22] 佐藤昌子等, 油化学, 30, No1, 44—60(1981)
- [23] 常盘文克, 油化学, 28, No8, 578—584 (1979)或日用化学工业译丛, No1(1980)

Investigation and discussion on compounding principles of synthetic detergents

Zhou Zheng-jiang

Abstract

This paper investigates and discusses the compounding principles of syn-

thetic detergents from three major factors——foam, surface tension and detergency——according to effects shown in the application by effective constituents of different synthetic detergents. The properties of individual surfactants and their mixture solution have been measured and in the mean while we have also tested some properties of surfactants with builders in aqueous solution. Synthetic effect between main agents themselves as well as between such agents and additives have briefly described.

Experimental results show that it is advisable to control lather, decrease surface tension and increase in power of cleaning off dirt by using LAS as base and nonionic surfactants (AEO9, TX10) as cosurfactant and a small amount of soap flakes as minor additives.