

钙皂分散剂与脂肪酸钠皂复合的协同效应

夏 纪 鼎*

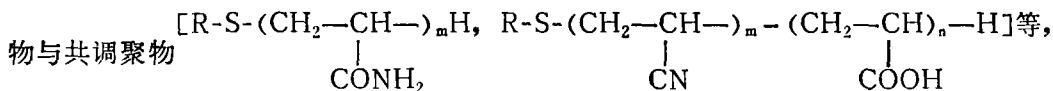
摘要

本文对通用五十余种表面活性剂的钙皂分散需量、钙离子稳定性、临界胶束浓度、表面张力、临界溶解温度、浊点进行测试比较,阐明分子结构与分散性能间的关系,并以此与钠皂复合,测出混合物的临界胶束浓度、钙皂分散需量、去污、泡沫等界面效应、获得阴、非离子复合、阴、阴离子复合的良好效果。利用沉降、超滤等试验进一步证实混合胶束的形成成为钙皂分散剂与钠皂产生协同效应的重要依据、

包括钙皂分散剂在内的表面活性剂二元或多元混合物所产生的协同效应比单一组份具有突出的物理化学性质。混合溶液中不同表面活性剂分子间分子引力与电荷排斥力相互竞争结果,促使混合单分子层排列更为密集,表面张力、临界胶束浓度、增溶作用、接触角、泡沫、去污等性质将产生变化。Linfield, Weil 等^[1]曾合成了多种钙皂分散剂,进行与钠皂复合后性质的研究, Schneider,^[8] 横田孝男^[9]等对此也曾做过不少工作,并取得一定实效。我国天然动植物油脂产量比较丰富,肥皂在洗涤剂市场上占有率达 60% 以上,它在原料、生态学及环保安全上的优点,受到人们重视,因此在发展合成洗涤剂的同时,针对肥皂不耐硬水、溶解性低的弱点,对肥皂进行改性改质,对洗涤剂工业的发展有其现实意义。本文对不同类型表面活性剂的钙皂分散需量、钙离子稳定性、临界胶束浓度的测试结果进行综合分析、找出钙皂分散剂结构与性能间的关系,并以此与钠皂复合,研究构成协同效应的必要条件与内在联系。

一、钙皂分散剂在皂液中的作用

为防止钙皂生成, 钙皂分散剂必需具备的结构条件之一是在长碳链一端具有酰胺、醚、酯一类大的极性基团或双官能亲水基^[1], 例如: TAM, TMS, IgT, TSB 及某些特殊调聚



最显著的是两性离子表面活性剂或带有乙氧基或酰胺键的阴离子或非离子表面活性剂。它们

* 参加试验工作的还有毛培坤、朱健钧、周雯虹、章元，东南化工厂陈锡康、赵中祥、潘瑞仙、刘正清等。

的分子体积大，水化层厚，能与脂肪酸钠分子紧密结合形成混合胶束，容易将大极性基向外凸出，减少钙镁硬性离子与脂肪酸基生成不溶性钙皂的机会；钙皂分散剂本身的钙离子稳定性很大，亦能有效地避免钙皂的生成，如图1所示。

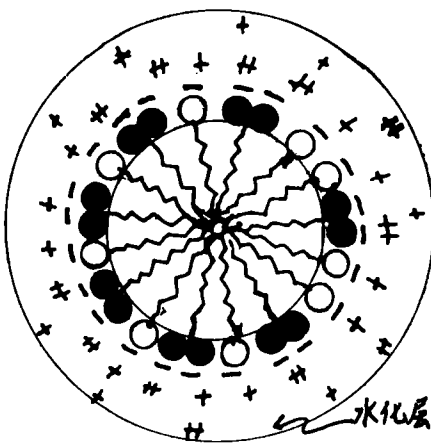


图1 钙皂分散剂与钠皂形成混合胶束示意图

○~脂肪酸根离子， + 钠离子
●~钙皂分散剂离子， ++ 钙离子

表面活性剂分子间结合的方式与紧密度能显著地影响协同效应的大小，这里分子作用力包括离子键、氢键、分子吸引力及电荷排斥力等。同类型同系物分子间的理想混合主要借助烃链间的范德华分子弱吸引力，使分子相互缔合，界面层分子浓度增加，这时长碳链分子在吸附层中占先，起主导作用；钙皂分散剂还能帮助钠皂离子化，使胶束呈现钙皂分散剂的性质。这种量和质的协调，使溶液的临界胶束浓度、表面张力、临界溶解降温度进一步下降，如下式所示^[2]：

$$C_M = \left[\frac{\alpha}{f_1 C_{M1}} + \frac{1-\alpha}{f_2 C_{M2}} \right]^{-1}$$

上式中： C_{M1} 为混合物溶液的临界胶束浓度， α 为某组份分率(<1)。
 C_{M1} 、 C_{M2} 为组份1、组份2的临界胶束浓度。
 f_1 、 f_2 为组份1、组份2的活度系数，理想混合时 $f_1 = f_2 = 1$ 。

阴离子与非离子互相混合属非理想混合，非离子活性物分子插入阴离子活性物产之间，产生屏蔽作用，结果是相同电荷排斥力减少，分子吸引力增强；再由于非离子链上乙氧基醚键、酰胺键的氢键作用及水合作用，使活性物分子更为紧密。已有报导，阴-非离子活性物间分子相互作用参数 β 值远比非-非、非-阳离子混合物更趋负值，说明它们分子间缔合强，表面活性大，复合后表面张力、临界胶束浓度要比理想混合物更低，此时上式中 f_1 ， f_2 小于1。

阴离子与阳离子表面活性剂相混合，由于离子键作用，电性中扣，双电层消退，分子吸引力更强，表面分子面积大为缩小；表面张力、临界胶束浓度明显降低，呈现高表面活性的特异现象。此时上式中的 f_1 ， f_2 值更小，分子相互作用系数 β 负值更大^[3]。

二、试验原料与方法

1. 试验用表面活性剂来自市售，用量均以活性物实际含量计算。共有阴离子型、非离子型及两性离子型等五十余种。钠皂脂肪酸含量60.5%，脂肪酸凝固点42~43℃，水玻璃 $Na_2O:SiO_2 = 1:2.44$ ，浓度40°Be'。

2. 测试方法

钙皂分散量^[4]：用浊度法测定完全分散难溶钙镁皂所需分散剂的最低量，以LSDR%表示之。

钙离子稳定性^[5]：以一定浓度的醋酸钙溶液滴定分散剂溶液，求出消耗醋酸钙的毫升数，以ppm $CaCO_3$ /克表示之。

临界溶解温度(Kraft point)：浊度法(1%溶液)。

表面张力(γ): 滴重法及铂环法。

临界胶束浓度(cmc): 表面张力法。

起泡性: Ross-Miles 法。

去污率: 瓶式去污测定仪, 此值与参照样对比, 得出去污比值。

钙镁离子含量: 原子吸收光谱测定。

三、钙皂分散剂化学结构与钙皂分散性

钙皂分散剂分散性能的大小, 取决于分子链亲水基及中间键的种类、数量与排列位置, 亦与反离子的种类、电解质的含量有关。表一为本试验所得几种离子型表面活性剂在水溶液中的钙皂分散性及表面性质。

从表一数据可知在阴离子表面活性剂中, 以脂肪醇醚硫酸盐的钙皂分散性最佳, 油酰胺与强亲水基磺酸盐间隔有二个次甲基(或苯环)的分散性亦较优越; 反之, 分子中疏水基直接与位在一端的小体积亲水基连接如脂肪醇硫酸钠、烷基苯磺酸钠等的分散性就差。同系物中疏水基碳原子数分布及其异构体对分散性能亦有影响。例如同样是 AES25-3, 仲基较伯基为强, 前者 LSDR 为 2, 后者为 4。脂肪醇硫酸钠疏水基中含 C_{18} 的分散性即较 C_{12} 为低。分子结构中带有酰胺键可增强其钙皂分散性能。表一中烷基苯磺酸钙(N0.3)的钙皂分散性与钙离子稳定性均较烷基苯磺酸钠为高, 这可能与钙皂同油溶性烷基苯磺酸钙间的相溶性有关。

表一 几种阴、两性离子型表面活性剂的分散性能

序号	名称	LSDR (%)	钙离子稳定度 (ppmCaCO ₃)	起泡性*	临界溶解 温度(°C)	表面张力 达因/厘米
1	仲烷基磺酸钠	33	495	++	<0	31.4
2	烷基苯磺酸钠	18	778	+++	<0	31.0
3	烷基苯磺酸钙	3	>10000	+	<0	40.9
4	脂肪醇硫酸钠	18	373	+++	16	30.6
5	脂肪醇醚硫酸钠 (AES25-3)	4	>10000	+++	3	37.1
6	仲脂肪醇醚硫酸钠 (仲AES25-3)	2	>10000	+++	<0	31.4
7	油酰胺苯磺酸钠	5	8150	+++	<0	28.4
8	油酰胺甲基牛磺酸钠	6	6225	+++	1	33.4
9	油酰氨基酸钠	14	>10000	+++	<0	—
10	丁基萘磺酸钠	20	263	++	10	32.2
11	甜菜碱	13	>10000	+++	1	27.4
12	甜菜碱甲酯	12	>10000	+++	<0	33.3

*注 +++ 泡沫丰富, ++ 泡沫中等, + 有泡沫。

两性离子型表面活性剂由于一端阴离子附近有阳离子, 抗多价离子的能力增强。表一中甜菜碱羧基如被强亲水性的磺酸基或硫酸基取代, 分散性能大增, 尤以末端亲水基与季铵盐相隔 3 个碳原子的烷基酰胺磺基甜菜碱最为显著, 这是目前最好的钙皂分散剂。阴离子与阳

离子间链桥的长短会影响水溶性及表面活性，再增加酰胺基时对 LSDR 无甚影响，但可增加水溶性及表面活性，降低临界溶解温度。

非离子钙皂分散剂的分散性能，一般均高于阴离子型(见表二)，其中以乙氧基数较多的醇醚、酚醚、油醚、聚乙二醇酯最为明显，其平均 LSDR 为 3~5。表二数据表明乙氧基数在 7~20 范围内，LSDR 随乙氧基数的增加而增大；乙氧基数小于 7 时，分散性下降(见图 2)，但经改性成为阴离子硫酸盐后，性能又较好。多环疏水基醚如三苯乙烯苯酚聚氧乙烯醚、松香胺醚等虽然疏水基较长，但接上数目较多的乙氧基后，同样可获得良好分散性，分子中含有较多乙氧基的醚氧具有更好络合水化钙离子的能力。

表二 非离子钙皂分散剂的分散性能

序号	名称	LSDR (%)	钙离子稳定性 (ppmCaCO ₃)	起泡性	浊点(°C)	表面张力 达因/厘米
1	AEO25—9	5	>10000	++	68	24.4
2	仲AEO25—9	4	>10000	++	56	18.7
3	Tx—10	5	>10000	++	53	28.5
4	苯乙烯苯酚甲醛聚氧乙烯醚 (n=11~18)	4	>10000	++	86	—
5	三苯乙烯苯酚聚氧乙烯醚 (n=30)	5	>10000	++	96	42.8
6	蓖麻油聚氧乙烯醚	4	>10000	++	72	42.1
7	松香胺聚氧乙烯醚	3	>10000	++	57	31.6
8	吐温60	5	>10000	++	>105	42.6
9	月桂酸二乙醇胺	7	6125	++	34	26.8
10	松香酸聚氧乙烯脂	6	>10000	++	51	36.3
11	糖酯	32	>10000	++	混浊	53.1

非离子钙皂分散剂抗盐性及抗硬性离子的能力虽强，但起泡性较阴离子型为低，在低硬度水中去污率稍减，高温下易致混浊，各项性能受到一定影响。

各类钙皂分散剂 LSDR 的大小与水质硬度有关(见表三)。水硬度提高 20 倍，LSDR 则提高一倍，在极高硬水中，一般仍具有良好钙皂分散性，其中醇醚或酚醚因醚氧较多，抗盐性最强。

钙皂分散力与钙离子稳定性密切相关。钙离子稳定性同样受表面活性剂分子的碳链长度、正异构体、亲水基种类、数量与位置及周围介质的存在与否而有影响。两性离子及乙氧基非离子表面活性剂的钙离子稳定度均高于 10000

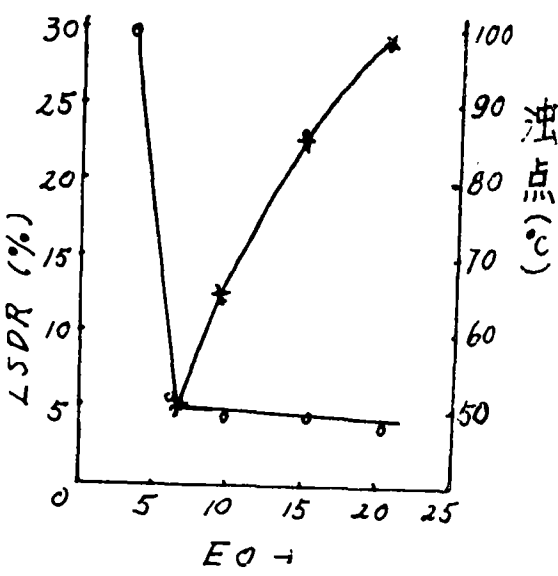


图 2 AEO25-n 的 n 数与 LSDR 的关系

ppm，醇酰胺类则较低。阴离子型对钙镁离子的耐受度均甚低，但经乙氧基化改性增加弱极性基后，钙离子稳定性即大增。

表三 LSDR与水硬度的关系

名 称	LSDR	
	330ppm	6300 ppm
脂肪醇酰硫酸钠	18	30
AES 25—3	4	8
仲AES 25—3	2	11
AES 25—3 + EL	3	8
油酰胺甲基牛磺酸钠	6	8
AEO—20	3	4
Tx—20	3	5
甜 菜 碱	13	28
三聚磷酸钠	45	540

综合上述结果，表明钙皂分散剂化学结构有一共同特点，即长碳链上乙氧基数比较密集，极性基团体积较大(如 Tx—20，AEO—15 等)，或者是长链上具有两个以上亲水基团，相互靠近(如油酰胺甲基牛磺酸钠、两性离子型等)，这种结构的表面活性剂插入钠皂分子之间，能与肥皂分子紧密结合，形成较厚水化层，在水中呈稳定分散的亲水性混合胶束，能防止钙皂的生成，这与 Stirton^[6]，Linfield^[7]等实验观察结果有类似处。烷基磺酸钠、脂肪醇硫酸钠一类化合物在长链疏水基末端仅有一个小的极性基，无中间链，分散能力就差。钙皂分散剂的浓度及温度对分散力亦有影响，离子型以高于其临界溶解温度，非离子型以低于其浊点为宜。

四、钙皂分散剂与钠皂复合物的协同作用

1. 表面张力与临界胶束浓度
- 钠皂分子与钙皂分散剂之间，因分子吸引而形成混合胶束，表面张力与临界胶束浓度比理论值有明显降低。图 3 为钠皂与钙皂分散剂 AES 混合物溶液的表面张力变化。图 4 为钠皂与非离子 AEO 混合物溶液的临界胶束浓度，在某一组份配比下，混合物的表面张力及临界胶束浓度就比起始单一组份低得多，亦即效能与效率都有提高。
2. 分散性、起泡性与去污能力
- 钙皂分散剂与钠皂分子构成的混合胶束的紧密度及水化层厚度要比单一钠皂胶束为高，有利于防止钙皂的生成，同时亦增强了增溶性及去污能力(见表四)，放大试验表明钠皂经添加阴离子或非离子钙皂分散剂后的混合物，其 LSDR 可从 111 降为 9~10，在 600ppm 硬水中去污率增加 2 倍，在 6300ppm 人造海水中去污率增加 4 倍。起泡性除阴离子型加入的影响不大外，醚型非离子的加入，使泡沫减低，但阴-非离子活性物的二元或多元组份可以弥补这一缺点。非离子活性物分子体积及直径较大，扩散系数小，胶束中分子数较钠皂胶束为

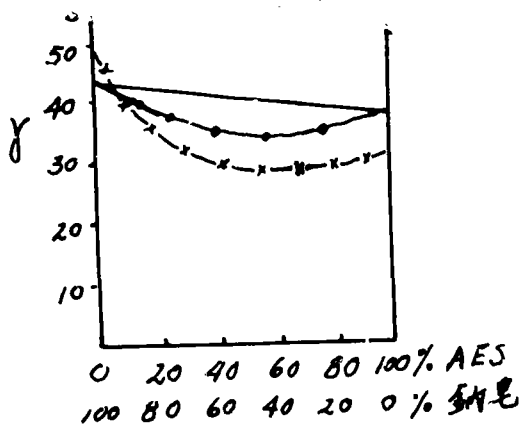


图3 钠皂与AES混合物的表面张力

—●—●—●— 蒸馏水
—×—×—×— 600ppm 硬水
--- 理论值

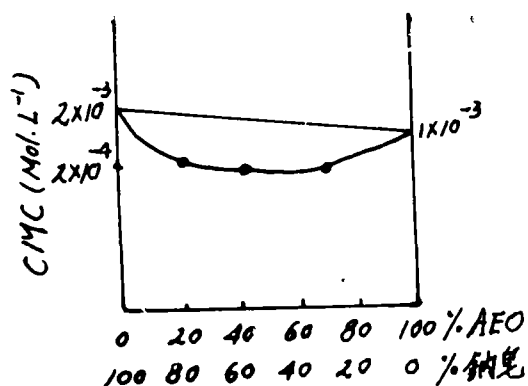


图4 钠皂与AEO混合物的cmc

—●—●—●— 蒸馏水
--- 理论值

少^[1]，又由于乙氧基等氢键作用，插入阴离子活性物分子间时，分子吸引力占主导地位，易于缔合，有利于水化钙离子络合，从而减少了脂肪酸基与钙离子接触机会。因此，钠皂与非离子复合，钙皂分散性能更为显著。

表四 脂肪酸钠皂与钙皂分散剂不同组合物的洗涤性能(LSDA 量占肥皂总量15%)

序号	分散剂名称	复合皂LSDR ^a (%) 25℃	起泡性(0.25%液)		去污比值(0.3%) ^b	
			150ppm 硬水	6300ppm 硬水	600ppm 硬水	6300ppm 硬水
1	AES	10	714	86	175	394
2	AEO—9	10	74	76	175	384
3	Tx--10	9	32	77	196	403
4	AES及油醚	11	176	75	175	315
5	AES, 三苯乙烯苯 酚聚氧乙烯醚	20	120	72	192	378
6	{ AEO—20 AES C ₁₂ —18硫酸钠	5	153	76	167	394
7	{ AES AEO—9 C ₁₂ —18硫酸钠	9	102	77	192	394
8	钠皂	111	180	20	100	100

a. LSDR 按总活性物计。

b. 钠皂去污率为100计的对比值。

钙皂分散剂的加入量随水质硬度而异，在一定水质硬度下，肥皂的钙皂生成量在某一肥皂浓度下达到最大钙皂生成量，低于或高于此浓度，钙皂生成量均减少。在获知最大钙皂生成量的皂液浓度后，添加不同量的钙皂分散剂，即可求出钙皂分散剂的最低加入量。在本试验中视水质硬度不同及 LSDR 的大小，用量变动在总皂量的5~15% 范围内。分散剂加入量

与 LSDR 及去污比值的系关见图 5。

钙皂分散剂与钠皂的复合, 能使增溶性、乳化性增加, 临界溶解温度降低, 而水溶性则有所提高。

3. 织物弹性与泛黄率

真丝绸坯用复合皂处理 具有脱胶快、渗透好、乳化强等优点, 能除去多种污垢而不泛黄。以真丝双绉分别用复合皂及传统丝光皂处理, 在一定条件下测定织物经线、纬线的白度、泛黄率、及弹性, 结果如下表。

表五数据表明真丝双绉经复合皂处理后, 白度与毛细管效应均与丝光皂相同, 而平均弹性略有增加, 泛黄率有所下降, 可代替传统丝光皂, 用于丝绸印染工业。

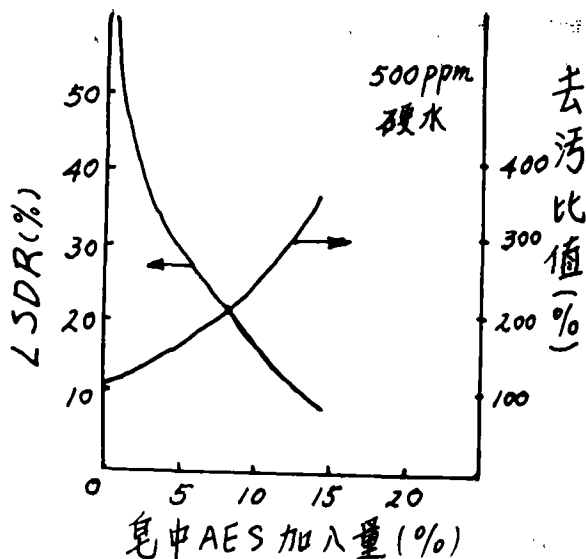


图 5 AES加入量对LSDR及去污率比值的影响

表五 真丝双绉经复合皂处理后的物性数据 (温度27℃, 相对湿度65%)*

皂 品	白 度		泛黄后白度 经纬平均	泛 黄 率 经纬平均 (%)	弹 性 (度) 经			毛细管效应 (cm) 经
	层 数	经纬平均			干、急	干、缓	湿、缓	
丝光皂	6	80.3	49.2	38.7	108	122	104	11.4
复合皂(1)	6	79.1	50.1	36.7	120	127	103	11.4
复合皂(3)	6	81.3	50.8	37.5	110	137	109	11.5

* 委托浙江丝绸科学研究院测定

五、混合胶束的形成

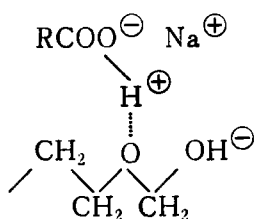
钙皂分散剂与钠皂复合所产生的协同作用, 促使在硬水中泡沫、去污、分散、增溶等现象有所提高的解释有多种。有人认为钙皂分散剂能结合钙离子, 使肥皂在水溶中能不受干扰地发挥作用, 这一点是与钙皂分散剂的钙离子稳定性较高 (>10000ppm) 有抵触的。亦有人认为肥皂与钙离子形成不溶性钙皂后, 钙皂被钙皂分散剂分散形成稳定的乳液, 剩下的钙皂分散剂单独发生作用, 这一点也是有疑问的, 因为钙皂分散剂用量很少, 仅为纯皂的 1/10 ~ 1/3, 而钙皂并无去污能力, 但实际上复合的去污率却比单纯肥皂为强。最有可能的解释应是钙皂分散剂和钠皂紧密穿插结合, 整体形成一紧密的混合胶束, 而不是以上两种情况。我们从下面一些试验结果得到证实。

1. 沉降试验

钙皂在水中溶解度极低, 25℃时溶度积服从下式:

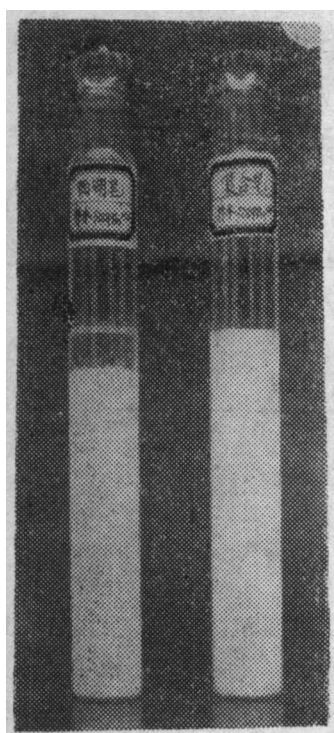
$$-\log k_{sp} = -2.63 + 0.24N. \quad N \text{ 为碳原子数}$$

钙皂的热力学浓度积负对数(25℃)在 12~17 之间, 在水中呈粘滞絮凝状皂垢, 钠皂与 钙皂分散剂复合时, 钙皂分散剂分子插入钠皂分子中, 以其疏水链上弱亲水基或醚氧、酰胺氮上氢键或离子键的分子引力与钠皂分子紧密结合(见下式),

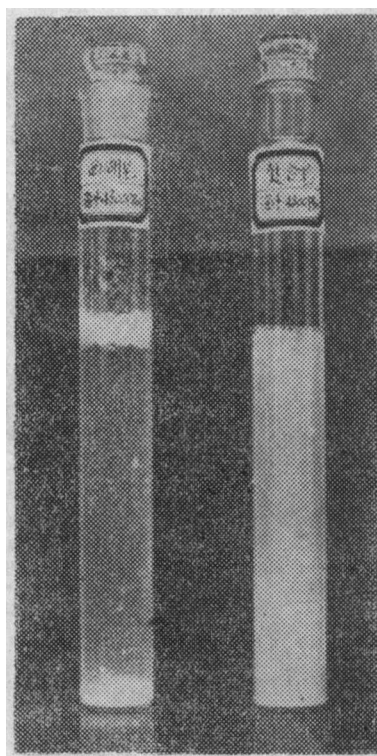


从而防止或减少钙皂的生成。钙皂分散剂分子一端大极性基有利于胶束亲水基朝外, 疏水基朝内的亲水层曲面, 抑止了疏水层曲面朝外不溶性钙皂的形成(见图 1)。

普通钠皂与加有钙皂分散剂的复合皂在天然井水(520ppmCaCO₃)与海水(浙江沿海水硬度 4300ppmCaCO₃)中使用有明显差别(见图 6(a)(b))。钠皂产生大量沉皂或浮皂, 而复合皂则不论在井水或海水中, 均呈分散良好的乳状液。



(a) 在井水中



(b) 在海水中

图 6 普通钠皂与复合皂(加LSDA)在井水与海水中的分散情况

图 7 为普通钠皂添加钙皂分散剂在不同硬度水质中 0.3% 溶液, 在温度 8℃ 经 40~80 微米砂芯过滤器过滤后的沉淀量(%): 钠皂在 300ppm 硬水中几乎有 1/2 转为不溶性钙皂, 而复合皂仅占 1.2%, 皂液透明, 分散均匀。

复合皂的硬水溶液为一比较稳定的胶束溶液, 以 0.3% 的含钙皂分散剂为 8% 的复合皂在 450ppm 硬水中呈均匀乳状液, 并无沉淀或浮皂产生; 经显微镜观察, 其粒度分布为, 22% 10μ, 17% 21μ, 18% 28μ, 14% 35μ, 9% 42μ, 平均粒度在 14~30μ 之间, 如果加

入更多钙皂分散剂，例如15~18%（总皂块量，干基），乳液呈半透明，颗粒在5 μ 左右。分散情况十分良好。

2. 织物沉积试验

取直径为6厘米的标准白布，放入硬度为600ppm浓度为0.3%皂液中，按规定手续在瓶式去污测定仪中运转一小时，取出白布，用清水淋洗，再重复十次，将白布干燥后，用原子吸收光谱仪测定钙镁离子残留量。结果见表六。
白布经钠皂洗涤后的钙皂沉积量比添加分散剂的钠皂多8.3倍，镁皂

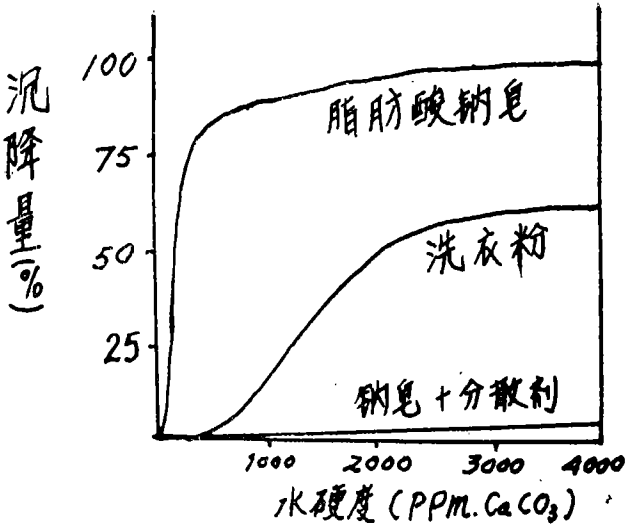


图7 钠皂添加分散剂前后在不同硬水中的沉降量

表六 白布洗涤后的钙镁离子残留量(毫克/100cm²)

洗 涤 液	镁 量			钙 量		
	原含量①/ 块布	残留量/ 100cm ²	镁皂量②/ 100cm ²	原量/ 块布	残留量/ 100cm ²	钙皂量②/ 100cm ²
钠 皂	0.26	0.67	16.47	0.57	0.73	110.6
复合皂③	0.14	0.25	6.15	0.39	0.09	1.36
空 白	0.07	—	—	0.36	—	—

注：① 块布面积 28.26cm²， ② 按硬脂酸皂计， ③ 钙皂分散剂占1.5%。

沉积量则多2.7倍。每块布的钙离子总量空白样为0.36毫克，经添加分散剂钠皂洗后干燥的钙离子总量为0.39毫克，相差无几，沉积极微。

白布经扫描电镜放大观察，复合皂液处理后纤维表面光滑，与空白样甚接近。而用一般钠皂处理后，纤维上沉积明显皂粒，未能洗去(图8)。

3. 超滤试验

添加钙皂分散剂的复合皂用250ppm硬水配成0.3%溶液，经不同微孔的砂芯漏斗及超滤膜过滤，将滤物与滤液分开，测定其表面张力与去污率，结果见表七。从表中数据可知通过1.2~0.2微米孔径滤膜超滤后，滤液的表面张力比未过滤原液有显著增高，去污率则降低。而滤物用蒸馏水稀释再溶解，仍然有可观的表面活性及去污率，表明此微粒的组份与性质不同于无活性的钙皂，而与滤液组份相似，此混合胶束与滤液中胶束一样是由具有表面活性的钠皂分散剂吸附其他离子所构成。如果仅由



图8 (a) 无 LSDA



(b) 有 LSDA

(c) 空白对照

图 8 钙皂分散剂添加前后皂液洗涤织物扫描电镜显微图

钙皂组成, 则不能被水溶解, 亦不能显现表面活性与去污能力, 这是与试验结果不符合的。只有混合胶束才能具备这些分散性能。

表七 皂液超滤前后的界面性质

滤器孔径 (微米)	滤物量 (%)	表面张力(达因/厘米)(20℃)		去污率(%) (0.3%液)
		0.1%	0.0125%	
未过滤液	—	32.0	—	58.0
滤液				
5~15	41.00	27.0	31.9	—
2~5	3.10	27.7	32.0	—
2	0.63	35.8	40.1	44.6
1.2	微量	39.2	47.2	31.2
0.2	微量	40.1	52.2	24.2
滤物再溶解后				
5~15	—	32.2	47.4	40.6
2~5	—	32.6	47.3	—

4. 复合皂的物相鉴定

鹰牌复合皂是含有钙皂分散剂的钠皂, 它的物相可从X射线衍射图进行分析(表八), 其物相颇似标准图谱 $\delta\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$ 的物相, 但线条的相对强度出入较大, 衍射峰的形状在较高 2θ 角度处, 都是平顶峰, 峰的宽度很大, 说明鹰牌皂不是单一物相, 而是十分复杂的

混合物，由不同物相的肥皂、表面活性剂构成，含钙皂分散剂较多的复合海水皂的图谱和鹰牌复合皂相似。

表八 鹰牌复合皂 x 射线衍射数据
(靶 Cu。滤光片 Ni)

d(Å)	13.60	10.30	8.30	5.06	4.55	3.92	3.55
I/I ₀	100	20	20	20	70	80	20
2θ(度)	6.45	8.60	10.55	17.50	19.50	22.70	25.10

5. 变换分散剂加入顺序试验

按通常浊度法测定 LSDR 时，如改变钙皂分散剂加入次序，测得结果悬殊(表九)。按通用方法将 5ml 钙皂分散剂加至 5ml 皂液中形成混合胶束后，再用分散剂调节终点(表九(I))，测得值较低；将硬水加入皂液中形成不溶性钙皂后再加分散剂(表九(II))，这时钙皂分散剂定向吸附在钙皂粒上，使之悬浮分散，测得值甚高；当硬水先与适量分散作用，生成可溶性多亲水基钙盐(例如 $[C_{12}H_{25}O(EO)_6SO_3]_2Ca$)再加皂液，并补加分散剂时(表九(III))，分散剂用量最少。通常不论分析测定或是产品应用均属表中第 I 栏情况，亦即在水溶液中呈混合胶束。

表九 分散剂加入顺序对 LSDR 的影响

序 号	钙 皂 分 散 剂 名 称	LSDR (%)		
		I	II	III
1	AES 2—3	25	90	15
2	苯乙烯苯酚甲醛聚氧乙烯醚	15	50	10
3	琥珀酸二辛酯磺酸钠	70	720	15
4	甜 菜 碱	45	150	15

由上分析可见，大极性基钙皂分散剂与钠皂形成混合胶束为钙皂分散剂能力增大的主要原因，亦为二元或多元表面活性剂混合溶液产生协同效应的结构依据。

六、 结 论

比较多种表面活性剂结构与钙皂分散性能的关系，表明钙皂分散能力、钙离子稳定性以带有大弱极性基(如聚乙氧基)的阴离子型以及长碳链一端带有强极性基、邻近处带有弱亲水基中间键(醚、酯、酰胺、季铵)的阴离子型、两相离子型表面活性剂最为显著。阴-非钙皂分散剂混配，分子吸引力加大，能形成较紧密的混合胶束，产生协同效应，促进皂液表面张力、临界溶解温度下降，钙皂分散性、钙离子稳定性、及增溶、去污效果增大。这些协同效应对肥皂、皂粉的改性改质，具有要重的实际意义。

致谢：皂片 x 射线衍射数据承俞印亮同志测定、织物扫描电镜照片承地质部中心实验室提供，谨表感谢。

参 考 文 献

- [1] M. W. Linfield, JAOCS, Vol. 55, 87(1978).
- [2] Kurzendorfer C. P., Ber. Bunsenges f. physikalische Chemie 82, 9,962, (1978).
- [3] M. J. Schwager, Kolloid Z. Z. Polymer, 243, 129,(1971)
- [4] H. C. Borghetty and C. A. Bergmann, JAOCS, 27, 88(1950)
- [5] Wilkes B. G., IEC, 19, 134(1937)
- [6] A. J. Stirton, JAOCS, 42, 114(1965)
- [7] 中川俊夫, 日本化学杂志(日), 78, 5,104(1977)
- [8] W. Schneider, Actes du 13^e Congress Mondial proceedings of the 13th world Congress, Symposium 7, 29(1976)
- [9] 横田孝男, Fragrance Journal, 43, 89(1980); 油脂33, (5), 59(1980)

Synergistic Effects of the Mixed Solutions of Lime Soap DiSpersing Agents and Sodium Salts of Fatty Acids

Xia Jiding.

Adstract

In determining the Lime soap dispersing repuirement, Calcium ion stability, Critical micelle concentration, Surface tension, Kraft point and cloud point of more than fifty Surfactants, the relationships between the structures of surfactants and lime Soap dispersing property were observed and discussed, The Interfacial properties of mixed solution of sodium Soap with various surfactants Such as Critical micelle Concentration, lime soap dispersing requirement foam and detergency shows a great synergistic effect on soap-anioic or Soap-nonionic LSDA mixture system. By the tests of sendimentatiom and ultrafiltration, experimental results indicate that the formation of mixed micelles in Solution is a main factor in producing the synergism of LSOA and Sodium Soap and the Stirton's diagram may be further Confirmed.