

# 钙皂分散剂作用机理研究

童有勇 郑桂荣 周合云 谢为民 倪永中 朴银实

(化工系)

## 摘 要

本文主要应用钠、钙离子选择电极、离子计、微电泳仪、表面张力仪对油酸钠和两种类型钙皂分散剂的体系的抗钙机理进行研究。初步论证了混合胶束的形成过程及其组成。解释了一些过去尚不十分清楚的有关问题。

主题词：钙皂分散剂；混合胶束

肥皂单独作为洗涤剂时，由于它易与硬水中的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 形成不溶性的皂渣(统称钙皂)而失去部分作用，并且皂渣会沉积在织物纤维之间而产生不良影响。有人估计我国每年大约有5万吨肥皂损失于此<sup>[1]</sup>。钙皂分散剂就是克服肥皂这一弱点而被引入的。60年代中期 Stirton<sup>[2]</sup>提出钙皂分散剂(LSDA)的作用是形成了混合胶束的看法。70年代末期 Linfield<sup>[3]</sup>发现用超滤法所得复合皂在硬水中的滤出物，仍能溶于蒸馏水并有表面活性和去污能力。1984年夏纪鼎等<sup>[4]</sup>对多种钙皂分散剂与脂肪酸钠皂的协同效应的研究，也支持混合胶束的观点。这些研究工作对混合胶束的形成过程及其抗硬水的作用，超滤沉淀物重溶后的表面活性和去污能力和改变LSDA、硬水和皂液掺合的顺序对钙皂分散能力所起的影响没有满意的解释。本文试图用实验数据对此作定量的描述。

## 1 仪器、药品和实验方法

### 1.1 药品

油酸钠(C.P.)：杂质含量 $<1\%$ ；仲AEO-9，活性物 $100\%$ ；伯AES，活性物 $70\%$ ；无机盐 $3\%$ 。其它药品皆为分析试剂。

### 1.2 仪器

离子计(SL-3型)附有电磁搅拌器和超级恒温槽；表面张力仪(铂环法)；Zeta电

位测定仪(亦称微电泳仪); 色谱仪; 红外光谱仪。

### 1.3 实验方法

**1.3.1 测定Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>浓度的方法** 于恒温定速搅拌条件下, 定时地以标准钙液滴定油酸钠溶液或油酸钠与LSDA的混合溶液。用Ca<sup>2+</sup>(或Na<sup>+</sup>)选择电极作为指示电极, 以离子计测定滴定过程中电位变化值。

**1.3.2 AEO-9与AES的分析** 用红外光谱法确定仲AEO-9及伯AES(见图3、图4)。用氢碘酸断键后, 再用色谱法测定其憎水基的分布(见图1、图2)证实两者都以C<sub>12</sub>为主。

## 2 实验结果和讨论

### 2.1 油酸钠溶液的解离度

在溶液浓度小于CMC时经用Na<sup>+</sup>选择电极测定其解离度是很大的, 可是当溶液浓度大于CMC时解离度大大地减少了。例如溶液浓度从 $3.3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 变到 $8.2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 时解离度分别是70%和46%。没有解离的30%和54%是处于油酸钠的胶束之中。

### 2.2 AEO-9和AES溶液与Ca<sup>2+</sup>的作用

AEO-9与Ca<sup>2+</sup>没有发现有络合现象, 在离子计的读数上与蒸馏水一样。AES溶液在被Ca<sup>2+</sup>滴定过程中, 在Ca<sup>2+</sup>溶液加量很小的情况下有微小的波动, 这和复合体系的变化比较可以忽略, 估计是杂质的影响。看不出AES与Ca<sup>2+</sup>形成不解离钙盐的情况。

### 2.3 不同温度时油酸钠被Ca<sup>2+</sup>溶液的滴定

在不同温度时油酸钠被Ca<sup>2+</sup>溶液滴定的结果见表(1), 它的微分电位滴定曲线出现了很大的突跃峰(图5)。在突跃峰出现处即滴定的终点。不同温度时, 终点略有移动。随温度的升高, 油酸钠与Ca<sup>2+</sup>反应的百分率增加。再从表(2)可以看出, 在同一温度下, 改变油酸钠溶液的起始浓度滴定达终点时溶液中Ca<sup>2+</sup>浓度基本上是一常数( $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ )而与油酸钠起始浓度无关, 可是随着油酸钠浓度的增加, 油酸钠与Ca<sup>2+</sup>反应的百分率随之增大, 被钙皂沉淀夹带而被隐匿的油酸钠的数量也随之增大。

表1 油酸钠溶液在不同温度下与标准Ca<sup>2+</sup>溶液滴定结果

温 度(°C)	25	30	35
终点V <sub>Ca<sup>2+</sup></sub> (ml)	0.52	0.53	0.54
油酸钠与Ca <sup>2+</sup> 反应的百分率(%)	82.5	4.11	85.7
油酸钠被隐匿的百分率(%)	17.5	15.9	14.3

油酸钠浓度 $8.21 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ , 体积30ml(含油酸钠0.2463mmol)标准Ca<sup>2+</sup>溶液[Ca<sup>2+</sup>]  
=0.1957mol/l

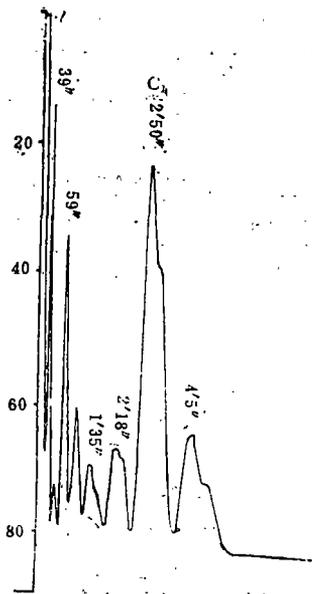


图1 AEO-9憎水基分布

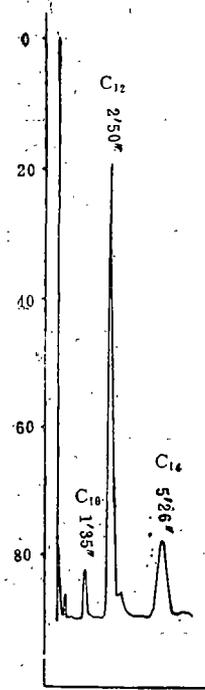


图2 AES憎水基分布

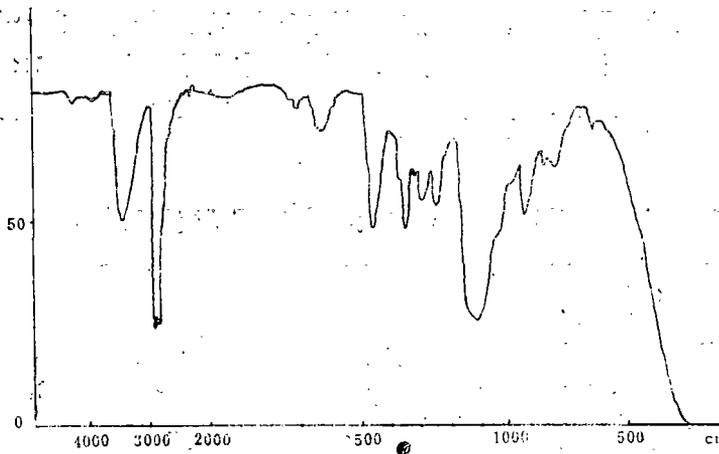


图3 AEO-9红外光谱

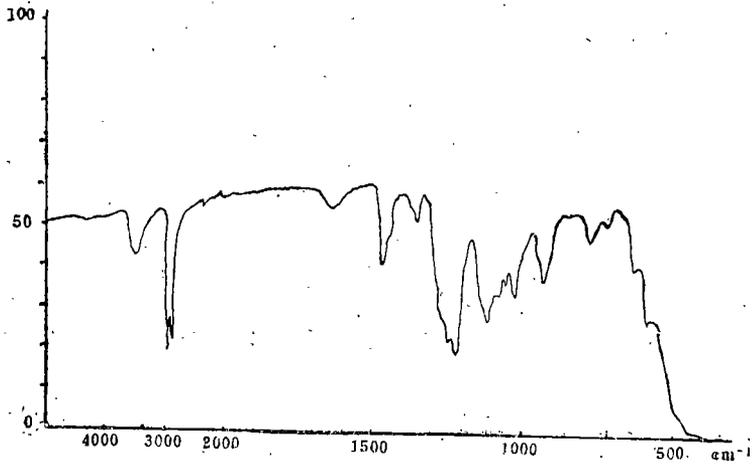
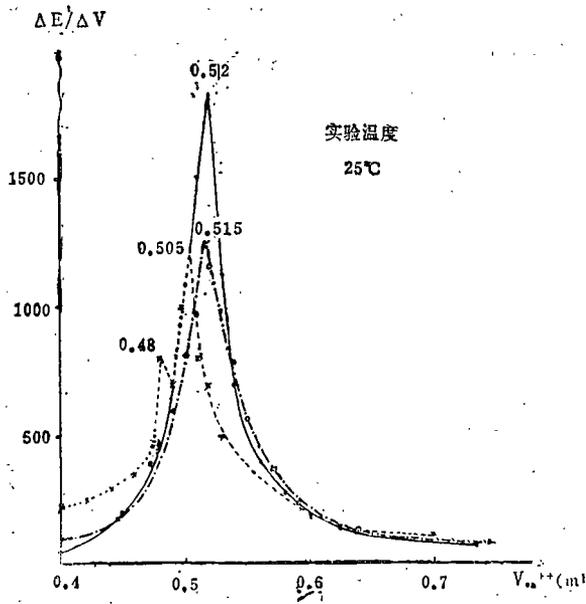


图 4 AES 红外光谱



15ml 油酸钠 ( $C = 1.642 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ )  
 + 15ml  $\text{H}_2\text{O}$

—•—•— 为 + 15ml 0.2% AEO-9

..... 为 + 15ml 0.4% AEO-9

图 5 油酸钠和不同浓度的 AEO-9 混合溶液的微分电位滴定曲线

表 2 不同浓度的油酸钠溶液用标准钙溶液滴定结果

油酸钠溶液浓度(mol/l)	$1.642 \times 10^{-2}$	$8.21 \times 10^{-3}$	$3.284 \times 10^{-3}$	$1.642 \times 10^{-4}$
30ml 溶液内油酸钠含量 (mmol)	0.4926	0.2463	0.0985	0.0493
终点 $V_{Ca^{2+}}$ (ml)	1.045	0.515	0.190	0.085
终点 $E_{Ca^{2+}}$ (mv)	87.7	87.7	88.3	82.3
$-\lg C_{Ca^{2+}}$	4.84	4.84	4.86	4.62
终点 $Ca^{2+}$ (mol/l)	$1.45 \times 10^{-5}$	$1.45 \times 10^{-5}$	$1.38 \times 10^{-5}$	$2.4 \times 10^{-5}$
油酸钠与 $Ca^{2+}$ 反应的百分率(%)	87.1	85.7	79.2	70.8
油酸钠剩余的百分率(%)	12.9	14.3	20.8	29.2
油酸钠隐匿的数量(mmol)	0.06354	0.03518	0.02049	0.01440

取油酸钠溶液30ml, 用标准  $Ca^{2+}$  溶液来滴定。 $V_{Ca^{2+}}$  是  $Ca^{2+}$  溶液的体积  
 $[Ca^{2+}] = 0.2053 \text{ mol/l}$ , 实验温度  $35^\circ\text{C}$

#### 2.4 油酸钠和 AEO—9 体系的滴定

取15ml油酸钠( $C = 1.642 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ) 5份, 分别加入15ml的  $H_2O$  和0.2%、0.3%、0.4%、0.5% AEO—9溶液, 然后用标准  $Ca^{2+}$  溶液 ( $C_{Ca^{2+}} = 0.1957 \text{ mol/l}$ ) 滴定结果见表(3)和图5。

当所用 AEO—9 浓度为0.2%和0.3%时, 微分电位滴定曲线上出现的突跃峰表明已有相当数量的油酸钠(18%和20%)不参与反应而是与形成的钙皂一道被保护于胶束之中。由于 AEO—9 的 CMC 为  $10^{-4} \text{ mol/l}$ , 此时混合胶束可认为是由 AEO—9 分子、 $RCOONa$  分子、 $RCOO^-$  和  $(RCOO)_2Ca$  所组成。胶束的界面上是以 AEO—9 分子和  $RCOO^-$  为主, 此时的  $\xi$  电位为负值(见表4、表5), 而溶液中  $Ca^{2+}$  浓度也达到了  $10^{-5} \text{ mol/l}$ 。

表 3 不同温度下用标准钙溶液滴定油酸钠与不同浓度的 AEO—9 混合溶液的结果

温 度	油酸钠溶液 15ml 加水 15ml			油酸钠溶液 15ml 加 0.2% AEO—9 15ml			油酸钠溶液 15ml 加 0.3% AEO—9 15ml		
	终 点	$\Delta V_1 =$	油酸钠	终 点	$\Delta V_2 =$	油酸钠	经 点	$\Delta V_3 =$	油酸钠
	$(V_{Ca^{2+}})_1$	$V_0 - V_1$	隐匿(%)	$(V_{Ca^{2+}})_2$	$V_0 - V_2$	(%)	$(V_{Ca^{2+}})_3$	$V_0 - V_3$	(%)
25 $^\circ\text{C}$	0.52	0.11	17.5%	0.515	0.115	18.3%	0.50	0.13	20.6%
30 $^\circ\text{C}$	0.53	0.10	15.9%	0.525	0.105	16.7%	0.515	0.115	18.3%
35 $^\circ\text{C}$	0.54	0.09	14.3%	0.535	0.095	15.1%	0.53	0.10	15.9%

温 度	油酸钠溶液 15ml 加 0.4% AEO-9 15ml			油酸钠溶液 15ml 加 0.5% AEO-9 15ml			备 注
	终 点 ( $V_{Ca^{2+}})_4$ )	$\Delta V_4 =$ $V_0 - V_4$	油酸钠 被保护 (%)	终 点 ( $V_{Ca^{2+}})_5$ )	$\Delta V_5 =$ $V_0 - V_5$	油酸钠 被保护 (%)	
	25°C	0.48	0.15	23.8%	0.46	0.17	
	0.505	0.125	19.8%	0.48	0.15	23.8%	第二突跃峰
30°C	0.49	0.14	22.2%	0.47	0.16	25.4%	第一突跃峰
	0.51	0.12	19.0%	0.49	0.14	22.2%	第二突跃峰
35°C	0.50	0.13	20.6%	0.48	0.15	23.7%	第一突跃峰
	0.53	0.10	15.9%	0.50	0.13	20.6%	第二突跃峰

表3(下文表7亦如此)是用浓度为0.6214mol/l油酸钠溶液15ml,加入15ml不同浓度(0.2%0.3%,0.4%,0.5%)的钙皂分散剂作为样品,用标准Ca<sup>2+</sup>溶液滴定,[Ca<sup>2+</sup>]=0.1957 mol/lV<sub>0</sub>。(是样品中全部油酸钠为Ca<sup>2+</sup>所作用所需要的Ca<sup>2+</sup>溶液的体积)=63ml

隐匿%是指滴定到终点时被油酸钙(钙皂)沉淀所夹带的油酸钠占总量的%。

被保护%是指滴定到终点时,油酸钠被保护在胶束的量占总油酸钠数量的%。

表4 油酸钠与AEO-9混合胶束的ξ值

样 品	I(mA)	$\lambda_0(\mu v/cm)$	t°C	常数c	平均 时 间 (S)	电泳速度 ( $\mu m/s$ )	$\xi_t(mv)$	$\xi(25°C)$ (mv)	备 注
突跃峰以前	0.054	$0.94 \times 10^2$	19	14.42	35.7	28.01	-43.22	-48.42	样品中已加入Ca <sup>2+</sup> 标准溶液0.4ml
第一突跃峰	0.064	$1.16 \times 10^2$	20	14.13	48.6	20.57	-32.38	-35.63	已加入Ca <sup>2+</sup> 标准溶液0.49ml
第二突跃峰	0.067	$1.15 \times 10^2$	19.5	14.42	49.6	20.16	-30.67	-33.74	已加入Ca <sup>2+</sup> 标准溶液0.51ml
突跃峰以后	0.058	$0.98 \times 10^2$	19	14.42	70.6	14.16	-21.21	-23.76	已加入Ca <sup>2+</sup> 标准溶液0.60ml

样品是15ml油酸钠溶液(C=1.642×10<sup>-2</sup>mol/l)加入15ml 0.4% AEO-9溶液及不同量的Ca<sup>2+</sup>标准溶液。在30°C配制,静置24小时,再测定ξ值。胶束在电视屏幕上显示为絮状颗粒。

表5 油酸钠与AEO—9混合胶束的 $\xi$ 值

样品	$I$ (mA)	$\lambda_0$ ( $\mu\text{v}/\text{cm}$ )	$t$ ( $^\circ\text{C}$ )	常数 $c$	平均时间(S)	电泳速度( $\mu\text{m}/\text{s}$ )	$\xi_t$ (mv)	$\xi$ 25 $^\circ\text{C}$ (mv)	备注
突跃峰以前	0.735	$1.25 \times 10^2$	33.5	11.13	21.4	46.77	-54.42	-45.17	样品中已加入 $\text{Ca}^{2+}$ 标准溶液0.8ml
突跃峰	1.20	$1.35 \times 10^2$	33	11.22	29.2	34.22	-26.55	-22.30	已加入 $\text{Ca}^{2+}$ 标准溶液1.06ml
突跃峰以后	1.425	$1.525 \times 10^2$	32.5	11.31	22.4	44.46	-16.65	-14.15	已加入 $\text{Ca}^{2+}$ 标准溶液1.33ml

样品是15ml油酸钠溶液( $C = 3.284 \times 10^{-2} \text{mol}/\text{l}$ )加入15ml 0.2% AEO—9溶液及不同数量的 $\text{Ca}^{2+}$ 标准溶液,在35 $^\circ\text{C}$ 配制,静置24小时再测定 $\xi$ 值,胶束在电视屏幕上显示为絮状颗粒。

表6 油酸钠与不同浓度的AEO—9用标准钙溶液滴定结果

8.21 $\times 10^{-3}$ mol/l油酸钠溶液15ml加入 15ml AEO—9的浓度	(AEO—9溶液)	
	0.3 %	0.5 %
样品中油酸钠含量 (mmol)	0.2463	0.2463
终点 $V_{\text{Ca}^{2+}}$ (ml)	0.50 <sup>*1</sup>	0.46 <sup>*2</sup> 0.48 <sup>*3</sup>
终点 $E_{\text{Ca}^{2+}}$ (mv)	87.5	86.8      71.2
$-\lg C_{\text{Ca}^{2+}}$	4.83	4.80      4.12
终点 $C_{\text{Ca}^{2+}}$ (mol/l)	$1.48 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-5}$ $7.6 \times 10^{-5}$
油酸钠反应的百分率(%)	79.4%	73%      76.2%
被保护的油酸钠百分率(%)	20.6%	27%      23.8%

表6取油酸钠溶液( $8.21 \times 10^{-3} \text{mol}/\text{l}$ )15ml加入AEO—9溶液(0.3%, 0.5%)15ml,用标准 $\text{Ca}^{2+}$ 溶液滴定 $[\text{Ca}^{2+}] = 0.1957 \text{mol}/\text{l}$

\*1 滴定曲线上的突跃峰(终点)

\*2、\*3 分别是这一样品的滴定曲线上第一和第二突跃峰

实验温度 25 $^\circ\text{C}$

当所用AEO—9溶液浓度为0.4%、0.5%时,滴定曲线上出现了两个突跃峰,它们的位置都移前了(即 $\text{Ca}^{2+}$ 溶液滴加的体积减小了),这说明可供 $\text{Ca}^{2+}$ 作用的油酸钠的减少,也即混合胶束中被保护起来的油酸钠更多了。在这两个突跃峰值时,测得溶液中 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度分别为 $1.6 \times 10^{-5} \text{mol}/\text{l}$ 和 $7.6 \times 10^{-5} \text{mol}/\text{l}$ (见表6)。第一峰时 $[\text{Ca}^{2+}]$ 与以前滴定终点时相同,此时有27%油酸钠被保护在胶束之中。第二峰出现时,溶液中 $[\text{Ca}^{2+}]$ 增大了5倍左右,但仍有23.8%的油酸钠被保护着,说明体系的抗钙能力已大大增强了。根据此时的 $\xi$ 电位值(见表4)可以推测在胶束的界面上, $\text{RCOO}^-$ (油酸根)的数目是稍有减少了。我们在微电泳仪的屏幕上可以看到胶束呈絮状结构,第二峰的出现也许是絮状胶束内的溶液和胶束外的溶液中

Ca<sup>2+</sup>浓度不同, 它们达到平衡需要较多时间而引起的。此外AEO—9浓度大时界面层中被(EO)<sub>9</sub>基掩护的油酸钠和油酸根较多, 它们不易被较稀的Ca<sup>2+</sup>所攻击, 只有[Ca<sup>2+</sup>]增大很多时, 生成钙皂的反应加剧了, 等到Ca<sup>2+</sup>把絮状界面上被掩护得不好的RCOO<sup>-</sup>反应掉后第二突跃峰就出现了。

从表3中还可以看到随着温度的升高, AEO—9保护油酸钠的百分数有减小的趋势。这可归结为AEO—9中(EO)基与油酸根之间的氢键减弱, EO基亲水性减小以及胶束内油酸钠动能增大所致。

### 2.5 用阴离子型的AES代替非离子型的AEO—9作同样的试验。(见表7和图6)

表7 不同温度下用标准钙溶液滴定油酸钠与不同浓度的AES混合溶液的结果

温 度	油酸钠溶液 15ml 加水 15ml			油酸钠溶液 15ml 加 0.2% AES 15ml			油酸钠溶液 15ml 加 0.3% AES 15ml		
	终 点 (V <sub>Ca<sup>2+</sup></sub> ) <sub>1</sub>	ΔV <sub>1</sub> = V <sub>0</sub> -V <sub>1</sub>	油酸钠 隐匿 (%)	终 点 (V <sub>Ca<sup>2+</sup></sub> ) <sub>2</sub>	ΔV <sub>2</sub> = V <sub>0</sub> -V <sub>2</sub>	油酸钠 被保护 (%)	终 点 (V <sub>Ca<sup>2+</sup></sub> ) <sub>3</sub>	ΔV <sub>3</sub> = V <sub>0</sub> -V <sub>3</sub>	油酸钠 被保护 (%)
25℃	0.52	0.11	17.5%	0.51	0.12	19.0	0.47	0.16	25.4
							0.49	0.14	22.2
							0.50	0.13	20.6
30℃	0.53	0.10	15.9%	0.505	0.125	19.8	0.44	0.19	30.1
				0.53	0.10	15.9	0.49	0.14	22.2
							0.52	0.11	17.5
35℃	0.54	0.09	14.3%	0.45	0.18	28.6	0.42	0.21	33.3
				0.49	0.14	22.2	0.45	0.18	28.6
				0.52	0.11	17.5	0.48	0.15	23.8
				0.54	0.09	14.3	0.505	0.125	19.8
							0.52	0.11	17.5
							0.54	0.09	14.3

温 度	油酸钠溶液 15ml 加 0.4% AES 15ml			油酸钠溶液 15ml 加 0.5% AES 15ml			备 注
	终 点 ( $V_{Ca^{2+}})_4$	$\Delta V_4 =$ $V_0 - V_4$	油酸钠 被保护 的%	终 点 ( $V_{Ca^{2+}})_5$	$\Delta V_5 =$ $V_0 - V_5$	油酸钠 被保护 的%	
	25°C	0.46 0.48 0.51	0.17 0.15 0.12	27.0 23.8 19.0	0.46 0.48 0.51 0.53	0.17 0.15 0.12 0.10	
30°C	0.43 0.47 0.50 0.54 <sup>-</sup>	0.20 0.16 0.13 0.09 <sup>+</sup>	31.7 25.4 20.6 15.1	0.43 0.46 0.49 0.53	0.20 0.17 0.14 0.10	31.7 27.0 22.2 15.9	第一突跃峰 第二突跃峰 第三突跃峰 第四突跃峰
35°C	0.37 0.415 0.45 0.48 0.52 0.54	0.26 0.215 0.18 0.15 0.11 0.09	41.3 34.1 28.6 23.8 17.5 14.3	0.36 0.40 0.43 0.47 0.51 0.54	0.27 0.23 0.20 0.16 0.12 0.09	42.9 36.5 31.7 25.4 19.0 14.3	第一突跃峰 第二突跃峰 第三突跃峰 第四突跃峰 第五突跃峰 第六突跃峰

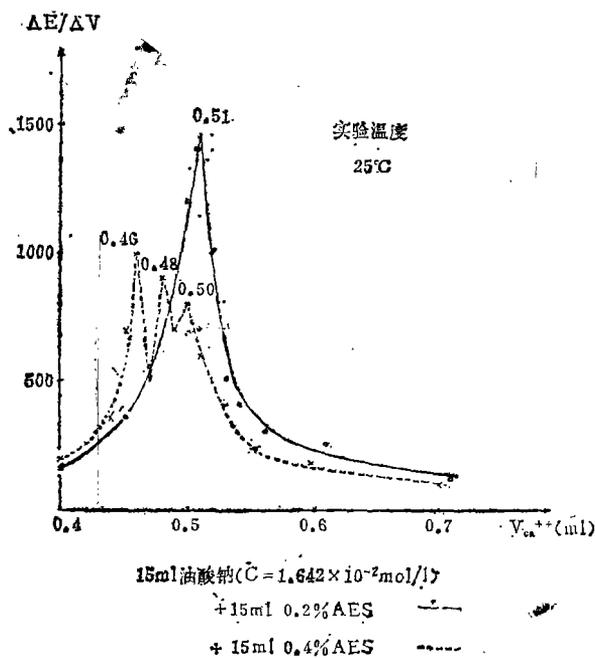


图6 油酸钠和不同浓度的AES混合溶液的微分电位滴定曲线

结果首先表明: 随着 AES 浓度的增大, 油酸钠被保护在胶束中的百分数也增大, 由于 AES 比 AEO-9 有较大的钙皂分散能力<sup>[1]</sup>, 保护的百分数超过了 AEO-9, 其次, 随着温度的升高, 各个样品中对油酸钠的保护百分数也明显增大, 这是胶束对油酸钠的增溶作用增强 (由于缔合常数的增大而增强) 的结果<sup>[6]</sup>。第三, 微分电位滴定曲线上突跃峰的数目不仅在同一温度下随 AES 的浓度俱增, 而且在同一 AES 浓度条件下, 峰数随温度升高而加多。根据微电泳仪的测定 (见表 8) 胶束有较负的  $\xi$  电位和紧密的细粒形状, 说明 AES ( $CMC = 14^{-4} \text{mol/l}$ ) 和油酸钠是形成了混合胶束, 它的界面上是以  $-\text{OSO}_3^-$ 、 $-\text{COO}^-$  阴离子为主, 其间还会有  $\text{RCOONa}$  和  $(\text{RCOO})_2\text{Ca}$  夹杂着。在胶束内部包含着一定数量的油酸钠分子和油酸钙。

表 8 油酸钠与 AES 混合胶束的  $\xi$  值

样品	$I(\text{mA})$	$\lambda_0(\mu\text{v/cm})$	$t^\circ\text{C}$	常数 $c$	平均时间 (S)	电流速度 ( $\mu\text{m/s}$ )	$\xi_t(\text{mv})$	$\xi_{25^\circ\text{C}}(\text{mv})$	备注
突跃峰以前	0.0459	$0.792 \times 10^2$	18	14.72	62.50	32.00	-50.2	-57.2	样品中已加入 $\text{Ca}^{2+}$ 标准溶液 0.4ml
第一突跃峰	0.0520	$0.89 \times 10^2$	18	14.72	66.76	29.95	-46.4	-52.9	已加入 $\text{Ca}^{2+}$ 标准溶液 0.51ml
第二突跃峰	0.0544	$0.90 \times 10^2$	18	14.72	76.13	26.27	-39.3	-44.8	已加入 $\text{Ca}^{2+}$ 标准溶液 0.53ml
突跃峰以后	0.0770	$1.33 \times 10^2$	18	14.72	81.5	24.54	-38.4	-43.7	已加入 $\text{Ca}^{2+}$ 标准溶液 0.6ml

样品是 15ml 油酸钠溶液 ( $C = 1.642 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ ) 加入 15ml 0.2% AES 溶液及不同数量的  $\text{Ca}^{2+}$  标准溶液, 在  $30^\circ\text{C}$  配制, 静置 24 小时再测  $\xi$  值。胶束在电视屏幕上显示为细粒状。

这种混合胶束的形成过程可作如下分析, 当  $\text{Ca}^{2+}$  滴入溶液试样时, 首先与游离的  $\text{RCOO}^-$  和胶束上的  $\text{RCOO}^-$  发生作用, 迅速生成钙皂, 并将它很快加溶到胶束中去<sup>[6]</sup>。随着  $\text{Ca}^{2+}$  不断加入, 到体系暂不消耗  $\text{Ca}^{2+}$  时 (此时胶束界面上只有 AES 离子和被  $(\text{EO})_9$  基所掩护的  $\text{RCOO}^-$ ), 继续加  $\text{Ca}^{2+}$  溶液, 在滴定时曲线上就会出现突跃峰, 稍候片刻, 部分小胶束会发生兼并使胶束变大, 界面层粒子会有部分调整, 胶束附加压力因半径加大而变小, 促使部分钙皂加溶到胶束内部, 而内部的油酸钠分子又会部分地移到界面上, 并且部分电离, 消耗  $\text{Ca}^{2+}$  的过程就又开始, 直到胶束界面上未被充分掩护好的  $\text{RCOO}^-$  被作用完而告一段落, 再继续加入  $\text{Ca}^{2+}$  溶液, 一个新的峰又会出现。当然由于  $[\text{Ca}^{2+}]$  增大, 胶束界面上  $\text{RCOO}^-$  的数量也会减少的 (见表 8  $\xi$  电位数值)。当体系中 AES 浓度增大, 它保护的油酸钠和油酸根也增多, 那么这种过程的出现也会多起来, 峰的数目也就增多了。至于温度的上升, 由于增溶作用的缔合常数增大和各种分子、离子的热运动加强, 以及 AES 溶解度的增加使上述过程的速度加快, 峰值在一定时间内出现的次数也多了。

## 2.6 结论

LSDA 和  $\text{RCOONa}$  体系抗硬水 ( $\text{Ca}^{2+}$ ) 能力是由于形成了混合胶束。它由  $\text{RCOONa}$ 、 $(\text{RCOO})_2\text{Ca}$ 、LSDA 和  $\text{RCOO}^-$  所组成。当 LSDA 为非离子型的 AEO-9 时, 由于它的  $(\text{EO})_9$  基团, 增溶作用也可发生在胶束外界的“栅栏”中, 小胶束兼并为大胶束就会成为絮状

结构。 $\xi$  电位也由界面层上 $\text{RCOO}^-$ 的数量决定,数值较小。当LSDA是接上聚氧乙烯基的阴离子型的AES时,它的亲水基团较强,钙皂分散能力强, $(\text{EO})_3$ 基由三个单元组成并不长,因此它的胶束呈紧密细粒状结构。胶束内保存的油酸钠也多,界面上以AES的阴离子为主,辅之以油酸根可产生较负的 $\xi$  电位。

当这种混合胶束用超滤法滤出<sup>[2,4]</sup>,重新溶解在蒸馏水中,由于其中的钠皂( $\text{RCOONa}$ )被释放出来仍可产生较低的表面张力值,它可以满足织物的润湿临界表面张力( $\gamma_c$ ),使织物润湿后,将油污“卷缩”起来脱离织物表面。然后油污就被增溶于胶束之中而被洗去。至于固体污垢,超滤出物溶解后的溶液也足以使固体污垢和织物被水润湿而达到洗去的结果。

由于反应  $2\text{RCOONa} + \text{Ca}^{2+} = (\text{RCOO})_2\text{Ca} + 2\text{Na}^+$  的平衡常数很大( $10^4$ )<sup>[5]</sup>,故形成的钙皂基本上已不会逆向转变为钠皂,所以当将LSDA先于 $\text{Ca}^{2+}$ 与钠皂接触,应避免 $\text{Ca}^{2+}$ 先和钠皂反应,因为一旦生成钙皂并聚结成大颗粒,则LSDA就不易将它分散了,这就是参考文献[4]中所述“分散剂加入顺序对钙皂分散力的影响”的原因。在同一文献中利用电子显微镜拍下了照片,证明LSDA可使被洗涤的织物上没有钙皂的沉积;以及在参考文献[3]中,作者指出超滤出物中包含了绝大多数的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ,这都可以证明体系中形成的钙皂是被增溶进混合胶束之中。LSDA的这种作用,可使织物在多次洗涤后不致因为有钙皂沉积物而损伤其性能。

#### 致 谢

本文在实验过程中曾得到蒋惠良同志、袁学易同志、崔正刚同志和郑泽贤同志的帮助,特此致谢。

#### 参 考 文 献

- [1] 夏纪鼎.中国洗涤用品工业,1984, 1: 37
- [2] Stirton A J. J. A. O. C. S. 1956; 42: 114
- [3] Linfield M W. J. A. O. C. S. 1976; 53: 757
- [4] 夏纪鼎等.无锡轻工业学院学报,1984, 3: 1
- [5] 顾国兴.毕业论文(未发表),1987
- [6] 北原文雄等.表面活性剂分析和试验法,1982
- [7] 赵国垒.表面活性剂物理化学.185, 191

# The Study of Mechanism of Lime Soap Dispersed Effect

*Tong Youyong Zheng Guirong Zhou Heyun*

## Abstract

In the study of the mechanism of lime soap dispersed effect of the system of sodium oleate with two types of lime soap dispersed agents (AEO-9 and AES), We employ the  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  Ion Selected electrode, Ion-meter, zeta potential meter and surface tension meter. Preliminary demonstration shows the formative process of mixed micelle and its composition. Some problems concerned which were not distinct are explained here.

Subjectwods: Lime Soap Dispersed Agents Mixed Micelle