



CHINA CLEANING INDUSTRY 中国洗涤用品工业

工业与公共设施清洁

YOUKAI 优凯科技

致力成为中国洗涤剂浓缩化、绿色化的榜样

ODM/OEM一站式定制专家

优秀的研发团队 / 完善的品控体系 / 强大专业的生产系统 / 超200个合作品牌



衣物洗护用品、厨卫清洁用品
家居清洁用品、宠物护理用品

偶爱你[®]凝珠 容易清洗以下污渍

✓白衣发黄 ✓汗味汗渍 ✓衣领污渍 ✓内衣血渍

总活性物含量 $\geq 60\%$ 低泡沫 易漂洗
微胶囊持久留香

联系人 (OEM/ODM业务) : 夏先生
手机: 13326455947
邮箱: shawn.xia@youkai.com

联系人 (OEM/ODM业务) : 吴先生
手机: 18802041641
邮箱: wujiahao@youkai.com

ISSN 1672-2701



9 771672 270237



第 7 期
2023

CIMP

中国国际日化产品原料及设备包装展览会

China International Cleanser Ingredients Machinery & Packaging Expo(CIMP)

主办单位
Organizer:



承办单位
Co-organizer:



CIMP 官方微信平台

2023年11月15-17日
Nov 15-17, 2023

南京国际博览中心
Nanjing International Expo Center

ODM/OEM一站式定制专家

衣物洗护用品、厨卫清洁用品、家居清洁用品、宠物护理用品



洗衣凝珠



留香珠



洗衣液、精华液

(总活性物15%~60%)



洗碗块



除菌液、除菌喷雾

容易清洗以下污渍 白衣发黄 汗味汗渍 衣领污渍 内衣血渍

总活性物含量 $\geq 60\%$

低泡沫 易漂洗 微胶囊持久留香



Ouaini®

偶爱你® 洗衣更干净 家人更健康



偶爱你公众号



TMALL天猫
天猫旗舰店



京东
京东旗舰店



阿里巴巴
阿里巴巴批发网站

联系人 (OEM/ODM业务) : 夏先生
手机: 13326455947
邮箱: shawn.xia@youkai.com

联系人 (OEM/ODM业务) : 吴先生
手机: 18802041641
邮箱: wujiahao@youkai.com



水溶包装应用引领者

LEADER IN WATER-SOLUBLE PACKAGING APPLICATIONS

凝珠自动包装机

PVA水溶膜包装应用

凝珠代工

高速凝珠自动包装机

- ① 系统性安全设计，专注提升设备可靠性
- ② 主驱快速切换，转产效率高
- ③ 独立伺服动力传动，一键切换参数，操作更简便
- ④ “一键式”操作系统，“减一型”生产模式
- ⑤ 7×24 多战队服务模型，1+1 全球长期保障系统



多项包装专用水溶薄膜

- ① 零残留技术，实现低温溶解干净彻底无残留
- ② 良好的力学性能和封合性能，包装承重性好
- ③ 超 400% 的延展性能，保证各种形状的包装需求



农药凝珠包装
专用水溶薄膜



农业专用
水溶种子带



洗碗块
包装水溶膜



一站式OEM&ODM凝珠

- ① 品牌方定制服务从研发到售后
- ② 三代凝珠产品
- ③ 四大配方
- ④ 九大功效
- ⑤ 国际品牌原料商长期合作



水溶包装一站式整体解决方案

博维团队超20年专注于水溶包装应用技术开发，为客户提供水溶膜、水溶包装机及凝珠代工等一站式整体解决方案，实现客户项目稳定、规模化投产提前2年。





Unicap[®] TCF2

聚氨酯微乳液护色技术

万华化学集团股份有限公司, 全球化工前50强, 是一家全球化运营的化工新材料公司, 依托不断创新的核心技术、产业化装置及高效的运营模式, 为客户提供更具竞争力的产品及解决方案。



织物
护色



织物
鲜艳持久



防串色
功能



阴非离子
兼容



源自天然表面活性剂

Naturally Derived Surfactants



PALMFONATE MES
脂肪酸甲酯磺酸盐

TENSAGEX SLES
脂肪醚硫酸盐

TENSOPOL SLS
脂肪醇硫酸盐

扫描二维码查询



从清晨至夜晚..... KLK OLEO 是我们每天生活的一部分

个人护理

家庭护理

食品与营养

润滑油

聚合物

其他市场

保美禄
乳化剂



保摩可
发泡剂



保美舒
皂基

7am

保美丽
增甜剂



保美德
身体能源

11am



达沃斯生命
食用色素



保美福
生物柴油
保美乐
润滑油添加剂



保摩威
润滑剂

4pm

保富乐
表面活性剂



IMBENTIN
润湿剂

达沃斯生命 E3
抗氧化剂



8pm

GREENBENTIN
TENSARYL
表面活性剂



KOTILEN
增溶剂
SYMPATENS
乳化剂



12pm



TENSAGEX
清洗剂

我们的品牌，闪耀世界舞台

KLK OLEO是KLK(吉隆坡甲洞集团公司)的油脂化学品制造单元，KLK是一家在马来西亚主要证券公司上市的国际种植园集团公司。自1991年起，KLK OLEO逐步发展壮大成为全球油脂化工生产领导者，在马来西亚、印度尼西亚、中国、德国、瑞士、荷兰和比利时均设有工厂。泰柯棕化(张家港)有限公司是KLK OLEO在中国设立的唯一一家生产工厂。

KLK OLEO生产产品涵盖基础油化学品到下游特殊化学品，如脂肪酸甲酯磺酸盐、表面活性剂和植物营养素。这些产品广泛应用于家居及个人护理、医药、食品及营养素、香精香料、润滑油、交通运输和工业化学品。





啤酒生产整体解决方案

水处理整体解决方案



乳制品产业链整体解决方案

饮料加工整体解决方案

安洁康 -- 更安全 更洁净 更健康

安洁康是中国专业的食品工业消毒清洗综合服务商，为食品工业产业链提供全方位的消毒清洗整体解决方案，同时，依托尖端科技开发食品检测技术及相关产品。

公司秉承更安全、更洁净、更健康的理念，以科技驱动，在食品工业消毒清洗和食品检测等领域达到了国际水平，用实力赢得了越来越多客户的信赖。

安洁康愿景：倡导并推动食品工业 绿色 平安 生产线的建设



上海发凯化工有限公司

低泡、耐碱绿色表面活性剂专业供应商

公司地址：上海市金山区亭林工业园林宝路318号

电话：021-67231369 57234100

网址：www.shfinechem.com 传真：021-37910201 67233055

邮箱：sales@shfinechem.com fctech@shfinechem.com

上海发凯化工有限公司是中国日用化学工业研究院实施“产业化”战略，在上海市金山区独资成立的有限责任公司；集研发、生产、销售、服务为一体，重点生产、销售烷基糖苷（APG）系列非离子表面活性剂、醇醚羧酸盐（AEC）阴离子表面活性剂、两性咪唑啉等新型绿色、环保产品。公司拥有年产15000吨烷基糖苷（APG）、1000吨醇醚羧酸盐和2000吨咪唑啉及耐碱、无泡两性表面活性剂等生产装置；公司是上海市高新技术企业，通过了质量、环境、职业健康安全三大管理体系的认证，拥有自营进出口经营权。上海发凯化工衷心期望与业界同仁真诚合作、共谋发展！

GREENAPG PC[®] GREENAPG HC[®] GREENAPG IC[®]

产品种类及性能

品名	GREENAPG PC [®] 0810	GREENAPG PC [®] 0814	GREENAPG PC [®] 1214	GREENAPG IC [®] 06	GREENAPG IC [®] 08	GREENAPG IC [®] 0810	FC-39	FC-40
外观（室温）	浅黄色液体	浅黄色液体	浅黄色液体或膏体	琥珀色液体	琥珀色液体	浅黄色液体	琥珀色液体	浅黄色液体
固含量/%	≥50.0	≥50.0	≥50.0	75±2	60±1	65±1	40±1	40±1
pH (10%水溶液)	11.5~12.5	11.5~12.5	11.5~12.5	7~9	7~9	10~12	7.5~9.5	7.5~9.5
黏度 cp (20°C)	≥100	≥1000	≥3000	≥500	≥100	≥2000	≤100	≤100
泡沫 /mm	30"	540	530	500	0	120	495	0
	3'	490	510	490	0	50	415	0
	5'	440	500	480	0	20	340	0
耐碱性/(g·L ⁻¹)	640	600	—	670	400	600	330	325
润湿性(1%)	2.3"	5.2"	10.9"	1'51"	7.1"	2.5"	54.1"	—
表面张力/(mN·m ⁻¹)	26.2	27.1	27.1	27.4	31.7	27.9	24.6	28.2

GREENAPG PC[®] 0810、0814和1214为天然醇烷基糖苷，主要用于个人、家居清洁及保护用品，如香波、浴液、洗面奶、洗手液、餐具及果蔬清洁剂等。GREENAPG IC[®] 0810、08和06为工业用耐碱烷基糖苷；FC-39和FC-40为工业用耐碱、无泡两性表面活性剂；可用于金属、玻璃、啤酒瓶、食品机械、纺织精炼等工业清洗领域。

《中国洗涤用品工业》第三届编委会

主任：汪敏燕 中国洗涤用品工业协会 理事长
副主任：郭伟疆 《中国洗涤用品工业》杂志社 社长

顾问：（按姓氏拼音首字母为序）

陈凯旋	广州立白企业集团有限公司 董事长/总裁	刘茂林	湖南丽臣实业股份有限公司 总经理
陈 韬	广州市浪奇实业股份有限公司 副总经理	潘 东	广州蓝月亮实业有限公司 集团董事会主席
陈 斌	山西焦煤运城盐化有限责任公司 日化板块总经理	秦东言	宝洁研发部 副总裁
崔新宇	丰益油脂科技有限公司 董事长兼总经理	沈 俊	联合利华北亚区 研发副总裁
董晓辉	中铝山东有限公司 副总经理	孙岳明	浙江东南船牌日化有限公司 董事长兼总经理
杜志强	上海和黄白猫有限公司 董事长	王珍明	上海制皂（集团）有限公司 总经理
封益民	中轻日化科技有限公司 党委书记、总经理	王 军	中国中轻国际工程有限公司 副总经理
方银军	赞宇科技集团股份有限公司 副董事长	魏建华	北京绿伞科技股份有限公司 董事长/总经理
方 云	江南大学化学与材料工程学院 教授	徐圆圆	金陵石化公司烷基苯厂 厂长/党委副书记
耿 涛	中国日用化学研究院有限公司 党委书记/总经理	徐宝财	北京工商大学轻工科学技术学院 院长
何丽明	纳爱斯集团有限公司 董事长/总裁	徐庆杰	南京佳和日化有限公司 董事长/总经理
胡克勤	洛娃科技实业集团有限公司 董事长	于 文	西安开米股份有限公司 董事长/总经理
黄建文	东莞市立顿洗涤用品实业有限公司 总经理	朱涤飞	传化集团有限公司日用品分公司 董事长
李明辉	中国石油抚顺石化公司洗涤剂化工厂 副厂长(主持工作)		

编辑委员会：（按姓氏拼音首字母为序）

陈海兰	山西焦煤运城盐化集团有限责任公司 技术中心主任	李 英	山东大学化学与化工学院 教授
陈 韬	广州市浪奇实业股份有限公司 副总经理/总工程师	林尚鹏	广州蓝月亮实业有限公司 洗涤研究院院长
陈晓岚	安利（中国）日用品有限公司 技术法规主任	刘国彪	湖南丽臣实业股份有限公司 副总经理兼总工程师
崔新宇	丰益油脂科技有限公司 董事长兼总经理	杨敏杰	上海制皂有限公司 副总经理
丁新溪	浙江省凤凰化工有限公司 董事长	刘奕彤	诺维信（中国）投资有限公司 技术服务高级经理
董晋湘	太原理工大学化工学院 院长	刘 英	纳爱斯集团有限公司 家居洗护用品经理
董银卯	北京工商大学 教授/博士	刘 佐	丰益油脂科技（东莞）有限公司 总经理
杜明辉	北京安洁康生物科技有限公司 总裁	吕良波	沙索（中国）化学有限公司 销售总监
杜志平	山西大学 教授	梁 冰	陶氏化学（中国）投资有限公司 高级研发经理
韩 富	北京工商大学 教授/博士	裴 鸿	中国日用化学工业信息中心 主任
胡征宇	纳爱斯集团有限公司 总工程师	沈 宏	中轻化工股份有限公司 总工程师
贾海东	上海家化联合股份有限公司 研发总监	沈 俊	联合利华北亚区 研发副总裁
李秋小	中国日用化学研究院有限公司 教授级高工	石荣莹	上海和黄白猫有限公司 副总经理



编辑委员会：（接上页）

宋六九	中铝山东有限公司海外资源开发中心 经理	杨作毅	广州立白企业集团有限公司 副总裁
汤 鸣	北京宝洁技术有限公司 研发首席科学家	于 文	西安开米股份有限公司 董事长/总经理
滕伟林	纳爱斯集团有限公司 副总工	袁 路	中国中轻国际工程有限公司 主任
童 俊	成都蓝风（集团）股份有限公司 高级经济师	张贵民	上海合丽亚日化技术有限公司 总经理
王静红	国际香料（中国）有限公司 大中国区商务总监	张 辉	北京绿伞科技股份有限公司 副总经理
王 军	郑州轻工业学院科技处 主任/教授	张 剑	山西大学化学化工学院 教授
王玮波	赞宇科技集团股份有限公司 总经理助理	张利萍	广州立白企业集团有限公司 首席科学家
王学川	陕西科技大学 副校长	张晓丽	巴斯夫（中国）有限公司 项目经理
王 岩	百氏得森（上海）精细化工有限公司 总经理	赵建利	洛娃科技实业集团有限公司 执行董事
吴惠平	浙江省日用化工协会 党支部书记	郑利强	山东大学化学与化工学院 教授
夏雄燕	赞宇科技集团股份有限公司 品管部副经理	周傅强	中石化金陵石化有限公司烷基苯厂 企管处长
夏咏梅	江南大学化学与材料工程学院 教授		

I&I委员：（按姓氏拼音首字母为序）

陈金明	上海和黄白猫有限公司 专业用品研发经理	王晓风	三达奥克化学股份有限公司 常务副总经理
郭继东	北京日光旭升精细化工技术研究所 所长	文玲娜	上海白猫专用化学品有限公司 研发部主管
韩 富	北京工商大学 教授	余 鑫	3M中国有限公司 医疗产品技术专家
胡 楚	泰华施清洁科技（上海）有限公司 大中华区技术经理	伍 川	北京佳士力科技有限公司 供应链经理
胡 磊	苏州禾川化学技术服务有限公司 研发经理	谢颂鸥	广州立白企业集团有限公司 研发主任工程师
焦志蓝	中万恩科技有限公司 研发助理	杨连开	安徽省华凯轻工科技有限公司 董事长
孔 纤	广州蓝月亮实业有限公司 工程师	姚永丽	上海康跃化工科技有限公司 技术经理
李丽丹	丰益油脂科技有限公司 日化供应链总监	张志国	诺力昂化学品（博兴）有限公司
李 英	山东大学化学与化工学院 教授、博士	张惠文	上海康跃化工科技有限公司 副总经理
李道重	林斯特龙（上海）洗涤服务有限公司 质量经理	张仁里	核工业化工冶金研究院 教授级高工
李军翔	北京汇诚骏景科技有限公司 总经理	张永民	江南大学化学与材料工程学院 副教授
刘 保	广州市浪奇实业股份有限公司 研究所副所长	赵建红	广州市日用化学工业研究所有限公司/广东工业大学 所长/教授
刘 洋	诺维信（中国）投资有限公司 家居护理技术专家		
梁 冰	陶氏化学（中国）投资有限公司 高级研发经理	赵建利	洛娃科技实业集团有限公司 执行董事
强鹏涛	上海开米科技有限公司 研发中心主任	郑 艳	艺康（中国）投资有限公司 资深化学师
石鸿斌	巴斯夫（中国）有限公司 销售经理	郑棱锋	赢创特种化学（上海）有限公司 实验室主管
唐福山	北京市海淀区长城经济技术研究所 总工程师	朱思聪	广州市科灵精细化工有限公司 总经理
田立京	北京市新美达工贸有限公司 董事长	左 娅	亚峰阳光（北京）生物科技有限公司 总裁
王 琪	江苏科技大学（张家港） 院长	宗李燕	杜邦中国集团有限公司上海分公司 应用研究员

《中国洗涤用品工业》第三届编委会

青年编委：（按姓氏拼音首字母为序）

白 亮	中国日用化学研究院有限公司	高级工程师/副主任
蔡国强	纳爱斯集团有限公司	研发经理
丁春超	广州立白企业集团有限公司	技术法规高级工程师
丁建华	山东丽波日化股份有限公司	高级研发工程师/技术中心主任
傅环环	北京睿迩检测技术有限公司	高级工程师/技术负责人
高鸿信	北京宝洁技术有限公司	高级研发经理
高 南	顺德职业技术学院	副教授
高 楠	诺维信(中国)投资有限公司	工程师/家居护理工业(中国) 技术服务经理
何志强	上海东大化学有限公司	技术经理
靳鹏伟	上海和黄白猫有限公司	产品开发主管
梁 冰	陶氏化学（中国）投资有限公司	高级研发经理
林良良	江南大学	副教授
刘畅瑶	北京工商大学	日化工程系副教授/副系主任
刘晓臣	中国日用化学研究院有限公司	高级工程师/副主任
刘心建	山西焦煤运城盐化集团有限责任公司	主任工程师
卢志敏	广州市浪奇实业股份有限公司	高级研发工程师
罗 勇	广州立白企业集团有限公司	研发高级工程师
强鹏涛	上海开米科技有限公司	高级工程师/研发中心主任
石 帅	赢创特种化学（上海）有限公司	战略项目负责人
宋金武	广东环凯微生物科技有限公司	高级工程师/技术经理
随东辉	北京绿伞科技股份有限公司	研发主管
万 同	天津科技大学化工学院	副教授
王 策	北京工商大学	主任/副教授
王 靖	江南大学 化学与材料工程学院	副教授
王 俊	广东溢多利生物科技有限公司	洗涤酶应用研发高级总监
王 祥	上海川跃生物科技有限公司	研究院院长
张天翼	威莱（广州）日用品有限公司	研发联席经理/高级研发工程师

轻工行业职业能力评价 行业基地招募



中国洗涤用品工业协会
China Cleaning Industry Association

2022年7月28日，全国轻工行业职业能力评价工作会在浙江宁波举办，此次大会共1000余人参加。中国洗协作为总站参加2022年全国轻工行业职业能力评价工作会和轻工业职业能力评价总站授牌仪式，携所属行业基地人员参加考评员培训。



中国洗协持续为轻工业高质量发展提供高素质技能人才支撑，持续招募直属行业基地，面向企业职工、院校学生以及相关职业（工种）的从业人员开展评价工作。欢迎各位有识之士加入行业基地，共同推动行业发展！

申报流程

材料递交 → 资格审核 → 实地检查 → 结果公示 → 基地授牌

行业基地职能

| 培养储备人才 | 技能等级评价 | 颁发行业证书 | 组织技能竞赛 | 参与评优评奖 |

实体证书展示



- 中国轻工业联合会颁发
- 行业自主评价证书
- 可全国范围内流通
- 联网可查，支持二维码验证

证书优势

- 专业技能**等级认证**
- 提升职场竞争力
- 培养“**大国工匠**”实用型人才



联系人：吕秀媛、郭伟疆

电话：(010) 65262961-8013

邮箱：claralv@ccia-cleaning.org

扫码了解基地申报

2022年《中国洗涤用品工业》合订本还有少量库存，
预定从速！

征订启事



《中国洗涤用品工业》

由中国洗涤用品工业协会主办的《中国洗涤用品工业》杂志，是全面展示中国洗涤用品工业发展状况的权威媒体，是一本引领行业学术发展和技术交流的科技类期刊，每月25日公开发刊。杂志目前已被美国化学文摘（CA）、《中国知网》《维普网》《万方数据-数字化期刊群》《中国学术期刊（光盘版）》《超星》《EBSCO》《中国知识资源总库》和中国核心期刊（遴选）数据库收录。

《中国洗涤用品工业》密切关注洗涤用品行业及相关行业的技术进展，追踪行业发展中的热点问题和焦点问题并提供深度分析，反映整个行业的发展方向，反映企业和企业家的声音。同时，介绍会员企业最新生产情况和经营管理经验，为行业企业之间的信息沟通和技术交流服务。



订阅方式 1

微信订阅，请扫二维码



订阅方式 2

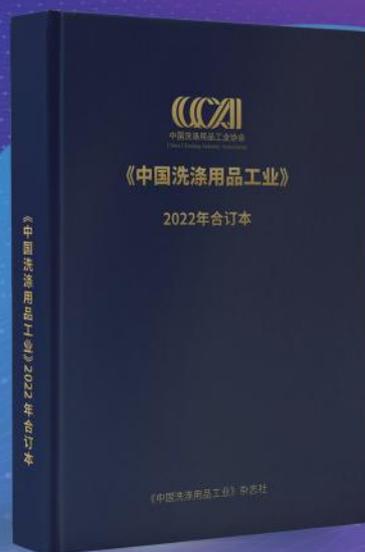
全国各地邮局均可订阅

邮发代号：80-631

订阅方式 3

发行部订阅热线：

(010) 65262961-8015



《中国洗涤用品工业》

CHINA CLEANING INDUSTRY

1984年创刊 月刊

2023年第7期 总第268期

目次

综述

碳中和趋势下的包装材料绿色化前景

张天翼 (1)

研究与应用

适用全能扫拖机器人和洗地机的地板清洁剂的开发

王冲, 李百川, 李学静 (9)

工业清洗用低泡表面活性剂的应用研究

李晨玥, 应班 (19)

N-月桂酰基丙氨酸钠的绿色合成工艺研究

史立文, 李帮国, 裴壮壮, 等 (23)

十二烷基三甲基氯化铵的催化合成研究

陈松, 肖建平 (29)

创新工艺生产洗衣皂粉的研究

贺波, 石荣莹 (35)

- ★ 中国洗涤用品工业协会会刊
- ★ 中国科技论文与引文数据库(CSTPCD)收录引用
- ★ 北京大学《中文核心期刊要目总览》收录引用
- ★ 美国《化学文摘》(CA)收录引用
- ★ 中国科学引文数据库(CSCD)收录引用
- ★ 美国《工程索引》(EI)收录引用
- ★ 中文社会科学引文索引(CSSCI)收录引用
- ★ 日本《科学技术文献速报》收录引用
- ★ 俄罗斯《文摘杂志》收录引用
- ★ 英国《科学文摘》收录引用
- ★ 美国《科学引文索引(扩展版)》收录引用
- ★ 《中国知网》收录引用
- ★ 《维普网》收录引用
- ★ 《万方数据-数字化期刊群》收录引用
- ★ 《中国学术期刊(光盘版)》收录引用
- ★ 《超星》“域出版”数字图书馆收录引用
- ★ 美国《EBSCO》收录引用
- ★ 《中国知识资源总库》收录引用
- ★ 中国核心期刊(遴选)数据库收录引用

主管单位: 中国轻工业联合会

主办单位: 中国洗涤用品工业协会

社 长: 郭伟疆

主 编: 郭伟疆

责任编辑: 郭伟疆 张丽莉

美 编: 姚 硕

广告经理: 王 皓 王 旭

封面图片: 广东优凯科技有限公司

编辑出版: 《中国洗涤用品工业》杂志社

出版日期: 2023年7月25日

地 址: 北京市西城区白纸坊东街2号
经济日报社A座综合楼821室

邮政编码: 100054

电 话: (010) 65262961-8002

广告热线: 13264086824, 13681050890

订阅热线: (010)65262961-8015 (宋宇)

E-mail: linda@ccia-cleaning.org

邮发代号: 80-631

中国标准连续出版物号: ISSN 1672-2701
CN 11-3366/TS

广告发布登记: 京工商广登字20170063

发 行: 北京市报刊发行局

国内订阅: 全国各地邮局或本刊发行部

印 刷: 廊坊市佳艺印务有限公司

国内定价: 50元/期

国外定价: 15美元/期

甜菜碱和十六烷基三甲基溴化铵复配体系的性能研究
 卢国强, 穆 蒙, 唐绪涛, 等 (42)

层状结晶二硅酸钠质量稳定性研究——相变特性分析
 许海涛 (49)

聚乙二醇系列产品中甲醛、乙醛、丙醛含量的测定
 苏桂艳, 杨明润, 宋璐璐 (56)

技术与市场

液晶面板制作中配向膜涂布前清洗技术
 张 帆, 宋金林, 施利君, 等 (61)

杂志稿约

《中国洗涤用品工业》杂志稿约
 (70)

版权声明:

本刊所发表的论文均属作者观点, 编辑部对来稿有修改权。来稿文责自负, 文章、图片所涉侵犯他人版权和其他权利, 本刊恕不承担任何连带责任。论文一经刊登, 即视为作者同意将文章的复制权、发行权、翻译权、信息网络传播权等权利许可给《中国洗涤用品工业》杂志社使用, 本刊可以授权有关合作单位(如中国知网、万方、维普等)使用。未经版权所有人书面许可不得以任何形式转载或复制。本刊稿酬(含作者著作权使用费)一次性给付。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意我社上述声明, 若有异议, 请来稿说明, 本刊将做适当处理。

部分图片提供: <http://699pic.com/>摄图网



中国洗协
微信二维码



中国洗协网站
手机版二维码

把握行业脉动 服务行业发展

中国洗涤用品工业协会简介

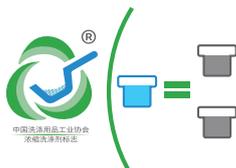
中国洗涤用品工业协会成立于1983年9月, 是民政部评定的国家4A级协会。协会会员由中国境内从事清洁用品、表面活性剂、专用助剂、油脂化工、行业专用技术装备等相关产业的企业, 科研设计、教育等单位 and 地方协会组成。

分支机构: 中国洗涤用品工业协会肥皂分会; 中国洗涤用品工业协会洗涤剂分会; 中国洗涤用品工业协会表面活性剂专业委员会; 中国洗涤用品工业协会科学技术专业委员会; 中国洗涤用品工业协会油脂化工分会; 中国洗涤用品工业协会技术装备专业委员会; 中国洗涤用品工业协会工业与公共设施清洁分会; 中国洗涤用品工业协会助剂分会; 中国洗涤用品工业协会宠物清洁护理分会; 中国洗涤用品工业协会团体标准工作委员会。

信息服务平台: 中国洗涤用品行业信息网 (www.ccia-cleaning.org); 中国洗涤用品工业协会微信号ccia-cleaning; 《中国洗涤用品工业》; 《中国油脂化工》; 《会员通讯》; 《行业统计信息资料汇编》; 《行业发展白皮书》等。

会展活动: 中国洗涤用品行业年会; 中国油脂化工行业年会(中马油脂化工研讨会); 中国洗协政策法规、信息统计、青年编委工作会议; 中国洗涤用品工业协会工业与公共设施清洁分会年会; 中国国际日化产品原料及设备包装展览会; 中国洗涤用品工业协会宠物清洁护理分会年会。

入会热线: 010-65262961转8006



Review

Green Prospect of Packaging Materials under the Trend of Carbon Neutrality
..... ZHANG Tianyi (1)

Research & Application

Development of Floor Cleaners for Floor Sweeping Robot and Floor Cleaning Machine
..... WANG Chong, et al (9)

Research on the Appliation of Low Foam Surfactants for Industrial Cleaning
..... LI Chenyue, et al (19)

Research on Green Synthesis Process of Sodium N-Lauroyl Alanine
..... SHI Liwen, et al (23)

Catalytic Synthesis of Dodecyl Trimethyl Ammonium Chloride
..... CHEN Song, et al (29)

Research on Innovative Technology for Production of Laundry Soap Powder
..... HE Bo, et al (35)

Study on the Properties of Binary System of Betaine and Cetyltrimethylammonium Bromide
..... LU Guoqiang, et al (42)

Study on the Quality Stability of Layered Crystalline Sodium Disilicate -- Analysis of Phase Transformation Characteristics
..... XU Haitao (49)

Determination of Formaldehyde, Acetaldehyde and Propanal Content in Polyethylene Glycol Series Products
..... SU Guiyan, et al (56)

Technology & Market

Cleaning Technology before Coating the Alignment Film in the Production of LCD Panels
..... ZHANG Fan, et al (61)

Contribution Wanted

China Cleaning Industry Invites Contribution
..... (70)

Sponsor:

China Cleaning Industry Association (CCIA)

Edited & Published by:

Editorial Office of CCIA

Address: Room821, Economic Daily Building A, No. 2, Baizhifang East Street, Xicheng Dist., Beijing 100054, China

Postcode: 100054

Tel: (010) 65262961-8004

E-mail: gwj@ccia-cleaning.org

ISSN 1672-2701

Price: USD 15

2023 《中国洗涤用品工业》杂志面向全行业征稿啦

征稿启事

《中国洗涤用品工业》作为面向洗涤用品行业全面展示中国洗涤用品工业发展状况的权威媒体，是一本引领行业学术发展和技术交流和的科技类期刊，每月25日公开发刊。杂志目前已被美国化学文摘（CA）《中国知网》《维普网》《万方数据-数字化期刊群》《中国学术期刊（光盘版）》《超星》《EBSCO》《中国知识资源总库》和中国核心期刊（遴选）数据库收录。

《中国洗涤用品工业》密切关注洗涤用品行业及相关行业的技术进展，追踪行业发展中的热点问题和焦点问题并提供深度分析，反映整个行业的发展方向，反映企业和企业家的声音。同时，介绍会员企业最新生产情况和经营管理经验，为行业企业之间的信息沟通和技术交流服务。

《中国洗涤用品工业》栏目设置：

| 行业报道 | 综述 | 科技创新 | 研究与应用 | 技术与市场 | 政策法规 | 消费者教育 | 全球视野 |

《中国洗涤用品工业》征稿对象：

高等院校教师、在读博士、硕士研究生、科研机构和生产企业一线科技人员、管理人员等。

为了满足读者需求、紧跟时代步伐、把脉行业趋势、引领行业发展，更好地促进行业交流，2023年，《中国洗涤用品工业》计划推出一系列专题：

“表面活性剂” “洗护香氛” “新剂型洗涤产品” “适老产品” “宠物清洁护理” “母婴童洗护用品技术与市场” “家用及商用洗碗机专用洗涤剂技术与市场” “工业与公共设施清洁” “个人与家居清洁护理” “商业布草的清洗与消毒” “消毒杀菌技术” “洗衣凝珠”。

欢迎广大英才积极投稿，尽展科技芳华！

投稿方式（注明 专刊）：

网站：<http://ccia-cleaning.mikecrm.com/wac3M8k>

联系人：张丽莉 吕秀媛

联系电话：（010）65262961-8002，（010）65262961-8013





碳中和趋势下的包装材料绿色化前景

张天翼

威莱(广州)日用品有限公司, 广东广州, 510931

摘要: 如今全球生产的塑料中约99%都是石油基来源的, 其中有接近四成消耗在了各色产品包装上。主要回顾并展望了可再生聚酯作为可再生塑料在绿色包装的道路上里程碑式成果, 描述了不同类别的聚酯(包括聚对苯二甲酸乙二醇酯及其可再生类似物、聚乳酸、聚羟基脂肪酸酯和聚环氧酸酐)作为绿色包装材料的潜在价值, 结构性能相关性, 面临的挑战, 可能的环境足迹和未来的研究方向。

关键词: 聚酯; 包装材料; 环境足迹

中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701 (2023) 07-01-08

在党的二十大报告中, 习近平总书记强调: “积极稳妥推进碳达峰碳中和”。要在2060年之前完成碳中和这一广泛深刻的系统性社会变革, 涉及目前经济社会运行下价值观念、产业结构、能源体系、消费模式等诸多层面的调整和转变。日化洗涤行业作为深入渗透广大人民生活各个方面的窗口行

业, 更须早一步加强前瞻性思考、提前做好全局谋划、战略布局, 以整体性推进全行业减碳绿色化的如期实现。

目前日化洗涤行业内众多的头部企业, 在产品原料筛选端、生产工艺设计端、消费者日常使用能耗端, 纷纷利用各自的科创优势, 智能化赋能, 全面推动建设绿色低碳生产模式的转型。然而, 在洗护产品内容物快速稳步绿色化的同时, 产品外包装的绿色低碳步伐却略显滞后, 尽管也相继推出低包

作者简介: 张天翼, 化学博士, 威莱集团研发中心经理, 主要研究方向为日用化学品, E-mail: zhangtianyi@wlcent.cn。

材消耗量的袋装补充装，可循环使用的环保回收包材等诸多手段，但是相较于洗涤产品内容物降低环境毒性，增强生物降解等相对彻底的绿色化策略，塑料包材累积性污染，例如海洋塑料泛滥，白色污染加剧等等依然是整个社会所面临的严峻考验，也是本文讨论的出发点所在。

目前，全球塑料聚合物年产量已超过4亿吨，近四成被用于各色产品外包装^[1]，这其中又有超过四分之三使用的是聚烯烃类（图1），主要包括高密度聚乙烯（HDPE）、线性低密度聚乙烯/低密度聚乙烯（LLDPE/LDPE）和聚丙烯（PP）。

（1）HDPE具有优良的机械加工性能和防水性能，多用于制造液体产品外包装，以及各色软性包装。

（2）柔性薄膜和挤压型包装瓶更多的由更具柔韧性的LDPE制造。

（3）LLDPE多用于制造外包装袋和各类薄膜，充分利用它极好的柔韧性和机械加工性。

（4）PVA-PE混合材质具有优异的氧阻隔性能，常用于氧气敏感类产品的内包装。

尽管聚烯烃及其衍生物具有优良的包装性能，但是其单体来源通常为不可再生的石油基烯烃及其衍生物，主链C-C键极为稳定难以生物降解，正在反复敲响环保的警钟。

早在2013年，巴西Braskem公司已成功利用生物基乙醇制备的乙烯/丙烯聚合生产出第一批生物基来源聚烯烃，其性能比肩石油基来源的聚烯烃，不过高昂的生产成本和依然无法解决的生物降解性问题依然是实现低碳绿色化进程中面临的艰难考验^[2]。

目前欧美主流的商业化研究方向正试图将石油基聚合物与各类天然聚合物（通常包括多糖如纤维素、淀粉、海藻提取物、壳聚糖和果胶、蛋白质如乳清蛋白、明胶、玉米醇溶蛋白、大豆蛋白、胶原蛋白和小麦面筋和脂质等）混合，目的在于改善天然聚合物热塑性、耐水性以及机械加工性能方面的缺陷，同时提高石油基聚合物的生物降解性。

如上所述的背景下，聚酯类包装材料作为兼具聚烯烃优秀包装性能，与天然聚合物生物可降解性（含大量芳环除外）的成熟候选方案，在全球包材市场中份额迅速增加，成为绿色包材未来发展的首

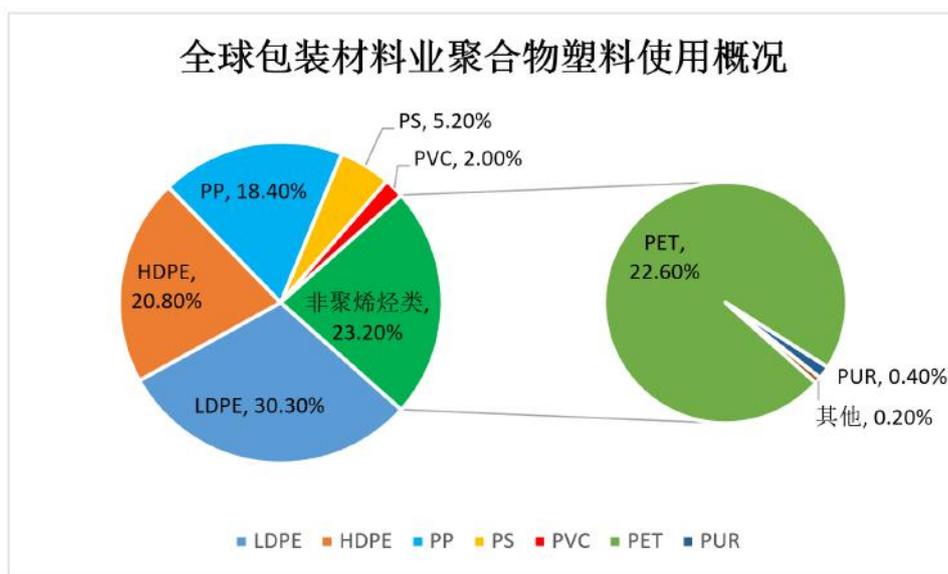


图1 全球包装产业塑料使用概况^[1]

选方案。本文将就聚酯合成、主要聚酯材料，聚酯材料的环境足迹三方面做一些简单论述。

1 聚酯合成

聚酯材料的合成方法通常有分步聚合反应 (step-growth polymerization) 和链式聚合反应 (chain-growth polymerization) 两大类。

1.1 分步聚合反应

(1) 分步聚合反应通常用于二元酸/酯与二醇反应生成聚酯。

(2) 属于高能耗方案，通常需要高温、高真空度和长时间反应。

(3) 工艺相对复杂，反应中产生的小分子副产物 (水、甲醇等) 必须及时去除，否则酯交换逆反应将导致聚合物分子量降低，分子量分布分散。

(4) 单体转化率不足，聚合度偏低，环化副反应的存在限制了推广。

(5) 新方案采用绿色介质离子液体用于聚酯合成，可以有效降低反应能耗，不过后处理纯化成本过高依然制约推广。

(6) 脂肪酶催化高选择性酶促聚合反应可实现低温中性条件下的定量转化，是更受期待的绿色解决方案。

1.2 链式聚合反应

(1) 反应条件温和，相对于分步聚合反应是更绿色的合成方法。

(2) 产物分子量控制精准且分布较窄，几乎

不含小分子副产物。

(3) 常用于开环聚合 (ROP) 制备脂肪族聚酯。

(4) 加入扩链剂可以增强此类聚酯的生物 (水解) 降解性。

(5) 新研究关注：采用可再生环氧化物和环状酸酐在温和条件下制备多种脂肪族和半芳香族聚酯，不过反应催化效率和产物聚合度仍需改进。

2 主要聚酯材料

2.1 半芳香族聚酯 (semi-aromatic polyesters, SAPs)

半芳香族聚酯 (SAP) 中最具代表性的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 是包装工业中使用最广泛的聚酯，由对苯二甲酸/对苯二甲酸二甲酯与乙二醇缩聚制备 (图2)。

100% 生物基 PET 目前可通过生物基乙二醇 (EG) 和生物基对苯二甲酸 (PTA) 直接酯化生产。生物基 EG 单体可由 C5/C6 糖 (如葡萄糖、山梨醇) 发酵或氢解产生的乙醇生产；或使用 W2C/AC 催化纤维素得到。生物基 PTA 单体可由 C6 糖水相重整，脱氢环化的 BTX 混合物 (苯、甲苯和二甲苯) 中分离；或通过 Prins 反应将生物基异丁醇转化；通过 Diels-Alder 加成将生物基乙烯/丙烯醛添加到生物基 2,5-二甲基呋喃上，脱水/CO₂ 生成对二甲苯来生产。生物基 PET 已被证明具有更低的环境足迹，已被可口可乐^[3]和百事可乐^[4]等知名国际品牌成

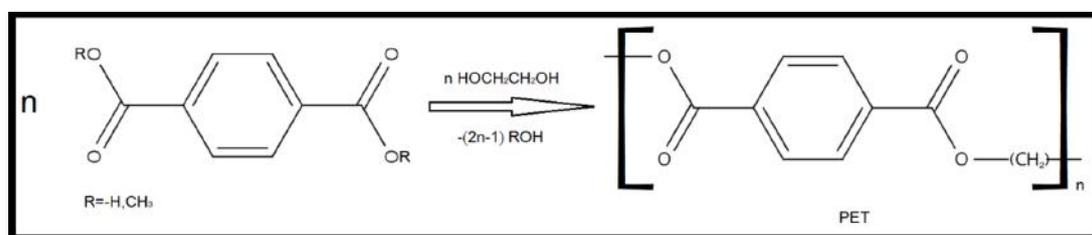


图2 缩聚合成PET

功应用于实际产品包装。

PET具有优异的热机械性能 ($T_g=73\text{ }^\circ\text{C}$, $T_m=245\text{ }^\circ\text{C}$) 和可控的光学性能。结构上PET具有线性骨架、 π - π 相互作用和强偶极-偶极相互作用,有助于链的紧密堆积,因此可以通过慢结晶单独形成微晶,降低有效散射,获得良好光学清晰度;也可加入成核剂加速结晶,将微晶转化为易散射的球晶,形成半透明效果。此外,掺入共聚单体(如二甘醇)可以制备无定形PET-G,从而大大增强柔韧性,制备软性薄膜。

PET的阻隔性能是所有聚酯中最优异的,其半结晶性结构可以有效阻隔氧、水蒸气和二氧化碳的传输,是制作密封容器的优良材料。且有趣的是,PET的氧阻隔性会随着相对湿度升高而升高,但水蒸气透过率不受影响,推测源于水分子会比氧优先占据材料中用于扩散的空隙。

阻隔紫外线并可见光透明是包装材料的理想性能,有利于防止产品加速氧化变质,同时让消费者在购买时看清产品内容物。PET可以阻隔UV-B

(280~315 nm) 和UV-A (315~400 nm),非常适合包装紫外线敏感的产品。同时在可见光区域具有优异的透射率,这是开发具有吸引力的透明包装所必需的品质。

PET具有良好的机械加工性能,拉伸强度优于PHA和PP,为需要更高结构完整性的包装应用提供了更好的选择,不过熔融塑形之前必须充分干燥(含水量 $<0.005\%$),否则会发生高温水解。

聚萘二甲酸乙烯酯(PEN)通过萘二羧酸(酯)和乙二醇的缩聚制备(图3),氧和水蒸气的阻隔性能是PET的4~5倍,且更耐化学腐蚀,不易水解。然而,高昂的成本限制了应用。

呋喃甲酸乙酯(PEF)可以通过生物基呋喃二羧酸与生物基乙二醇缩聚生产100%生物基PEF(图4),被认为是石油基PET的可行的替代品。PEF含有芳香酯不易生物降解,通常通过加入少量不会影响产品性能的脂肪族组分以提高生物降解性。例如共聚物PEF-co-PLA,然而,目前没有证据表明共聚酯的PEF部分可降解。

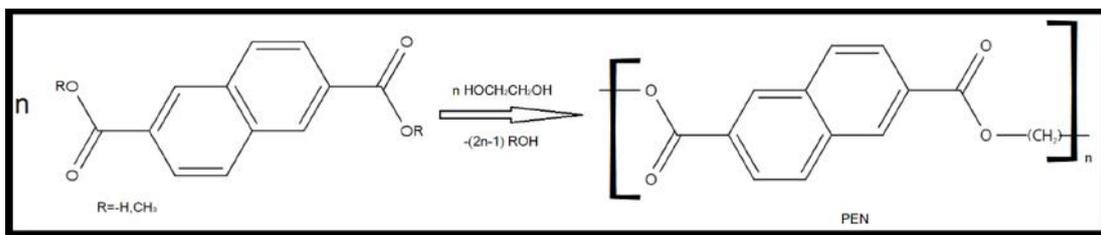


图3 缩聚合成PEN

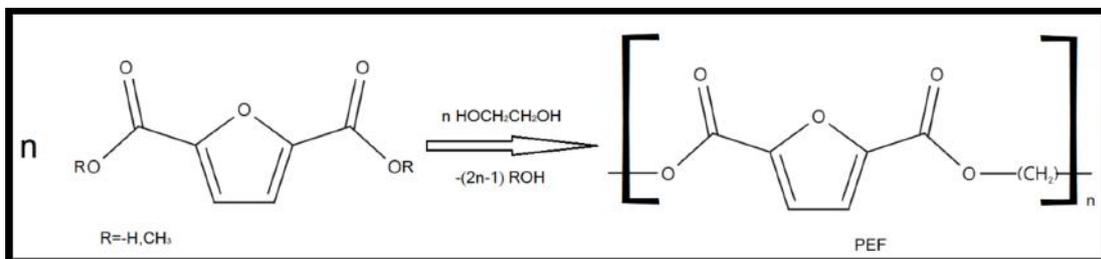


图4 缩聚合成PEF

SAP凭借优异的性能成为包装行业的主要材料之一，但其生物基来源商品应用成本目前依然太高，尚无法取代主流的石油基来源。此外，含有芳香酯的SAP不易生物降解，最近有研究发现了一种可以降解和消化PET的细菌，但商业应用的可能性尚待评估。

2.2 聚乳酸 [Poly(lactic acid), PLA]

聚乳酸（PLA）是一种众所周知的生物基塑料，在近些年更是引起了极大的关注。商业合成高分子量PLA（平均分子量为100~500 kg/mol）通常采用以下两种方法。

(1) 通过丙交酯（自然界中主要是L-丙交酯）ROP两步法合成高分子量PLA（图5）。

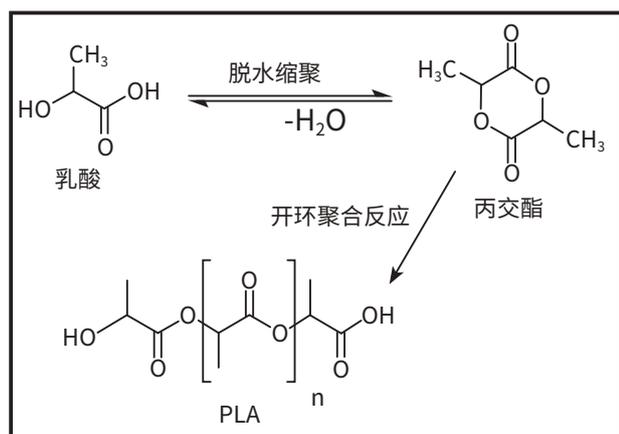


图5 PLA合成路线

(2) 使用PLA聚合物单元和偶联剂通过扩链方法合成高分子量PLA。

包装工业中使用的PLA通常含有超过92%的L-丙交酯，这是由于PLA的耐热性能主要取决于DL-异构体比例。增加D-异构体的百分比会降低结晶度，当D-丙交酯含量超过10%时，PLA变得完全无定形。

PLA的半晶态结构具有相当好的氧阻隔性能，比PP高出10倍。PLA的氧阻隔性能随温度升高而

降低，随着水含量的增加而增加（可能是因为水分子占据了氧的扩散通道）。然而，PLA对水蒸气的阻隔性较差，无论相对湿度如何，通常只有PP的1/10，研究认为是半结晶结构中的刚性无定形部分会导致渗透性增加，因此消除刚性无定形部分对阻隔性的影响成为目前PLA研究的热点。

与耐热性能类似，PLA的机械加工性能同样高度依赖DL-异构体的比例。纯的L-丙交酯PLA过于脆弱，添加2%~10%的D-丙交酯可以大幅提升抗拉伸性能，展现出比PP和PHA更好的效果。更有研究表明添加含有缩水甘油基的乙烯共聚物可以进一步增强PLA的韧性，制备出高拉伸强度的取向膜。

尽管PLA膜在可见光区域透明，但其本身不能有效阻挡紫外线，高达85%的UV-B和95%的UV-A可以轻易透过PLA膜，极大的限制了透明PLA在有紫外线照射条件下的应用。

科学界认为PLA作为一种可再生包材有着巨大的前景，但目前实际使用的塑料中占比极低（0.06%），远远低于聚烯烃（>75%）和PET（22.6%），如何有效的降低高昂的生产成本和改善热机械加工/阻隔性能是实现PLA广泛应用首先需要解决的核心痛点。

2.3 聚（羟基链烷酸酯） [Poly(hydroxyalkanoates), PHAs]

聚（羟基链烷酸酯）（PHA）是一类非常独特的多用途热塑性聚合物，因为通过不同的制备途径（生物发酵/开环聚合），可以得到具有不同化学结构和物理性质的PHA。例如，PHA家族中最简单的成员聚羟基丁酸酯（PHB），由细菌发酵所得的全同异构R-PHB具有高熔点的半结晶结构（图6），而通过ROP从rac-丁内酯制备的PHB则是熔点较低的无定型结构（图6）。

PHA凭借优异的可再生性，充分的生物降解

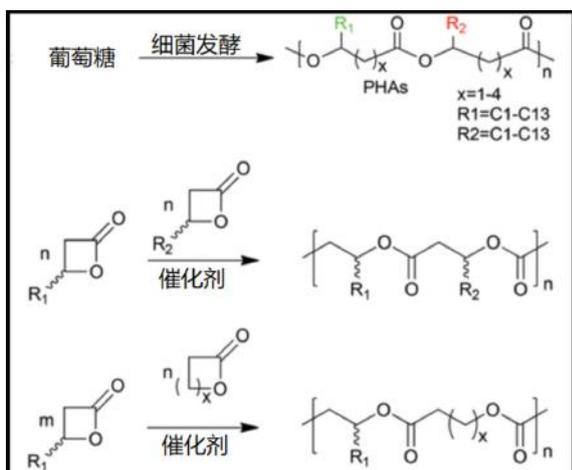


图6 PHA的微生物发酵/金属催化开环聚合路径

性，尤其是结构多样性所带来的在多种应用环境下的适应性，引发了工业界和学术界的浓厚兴趣，类目增长迅速，迄今已报道了150多种PHA前体，产生的聚合物摩尔重量范围跨度从 5×10^4 至 1×10^6 g/mol。在包装行业中由于成本依然偏高，目前应用有限。

PHA的结构多样性决定其拥有复杂多样的热反应性能，以及从硬脆到软弹的多变的机械加工性能，同时由于结晶度更高，其阻隔性能明显优于PLA。值得注意的是，PHA的 T_g 低于室温，因此其非晶区聚合链能够在室温下重排成晶体，进一步提高结晶度。

波长超过200 nm的紫外线通常可以轻易透过PHA，意味着PHA的紫外线阻隔性能也比较差。在可见光区域内PHA膜的透明度基本取决于结晶度和晶粒大小。例如，可以通过添加大量成核剂为晶体

生长提供更多位点进而抑制微晶长大，可以降低光散射以制备高光学透明度的PHA薄膜。

PHA可靠的阻隔性能和优秀的生物降解性获得了充分的商业认可与开发，不过成本依然偏高，且规模化生产尚有一定技术困难。PHA具有与PP相近的性能，如果能够解决成本和规模化生产的挑战，应用前景将极为广泛。

2.4 聚环氧酸酐[Poly(epoxy anhydrides), PEA]

聚环氧酸酐（PEA）是一类新兴聚酯，通过环状酸酐和环氧化合物开环共聚制备（图7），一大特点便是其化学结构的多样性，目前有20多种环氧化合物和20种酸酐可用作前体，提供400多种可能的共聚物结构，为依据不同应用场景设计结构提供了极大的灵活性。此外，环氧树脂和酸酐均可以实现生物基提取以合成100%可再生聚酯。

通过改变环氧化合物和环状酸酐的组合，可以得到耐热性能截然不同的各类PEA，进一步改变终产品的分子量和交联结构可以进一步拓宽 T_g 值的跨度，理论上极大的拓展了PEA可应用的场景。

良好的机械加工性能是聚合物广泛应用于商品包装的最关键要求，相关数据目前较为缺乏，有研究报道此类材料的抗拉伸性能等同甚至优于PP。至于PEA的光学性能和阻隔性能目前尚处于起步阶段，还需要更大量的数据。

目前，PEA尚未有实际应用于包材的实例，

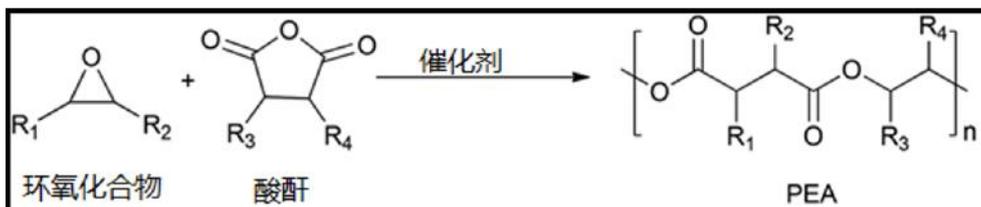


图7 环酸酐和环氧化合物开环共聚制备PEA

然而作为可再生包材的前景受到各方看好：①PEA采用开环聚合合成，比传统的缩聚路线能耗大大降低；②PEA结构的多样性为其广泛应用于包装产业提供了理论基础；③共聚过程中加入可再生单体有助于制备可再生PEA；④PEA主链丰富的酯键使其具有潜在的生物降解性。

3 环境足迹

如图8汇总了石油基和生物基来源的聚酯和聚烯烃材料的温室气体（GHG）排放情况。目前，市场成熟产品（石油基HDPE和PET）的GHG排放量通常 $\geq 2 \text{ kg (CO}_2\text{) /kg (树脂)}$ 。新兴的生物基聚酯和聚烯烃则显示出减少温室气体排放总量的前景。更有甚者，来自甘蔗/柳枝的生物基HDPE-Braskem^[5]展现出负的GHG排放，表明碳捕捉的可能性。

塑料包装回收途径目前主要包含以下四种。

(1) 初级回收，在不改变形状的情况下收集再利用塑料包装。

(2) 二次/机械回收，熔化塑料并将其重新加

工成新产品，这是目前成本效益最高的主流方法。

(3) 三级/原料/化学回收，将聚合物链转化回简单的化学小分子或单体，聚酯主链中不稳定酯键的存在使其便于化学回收。

(4) 四级/焚烧循环，直接将塑料包装燃烧来回收能量。

三级/原料/化学回收通常通过使用酶或化学处理实现，目前商业可行性有限。关键原因是芳香族/半芳香族聚酯对酶降解的抵抗力较强。目前用量最大的PET通常采用能有效降解含有芳香成分聚酯的嗜热水解酶。PEF同样耐微生物降解，一般通过加入少量不损害其阻隔性能和机械加工性能的脂肪族成分提高生物降解性。PET的非酶解再循环方案包括水解、醇解、糖醇解和氨解，不过往往需要高压和高温。

与芳香族聚酯相比，脂肪族聚酯如PHA、PCL（聚己内酯）和PLA是可生物降解的。例如PHA可以通过其酯键的水解被酶降解或使用碱土金属化合物催化热解完成。类似地，PCL可以通过脂肪酶转化为更小的分子。PLA可以简单的通过水蒸汽水解

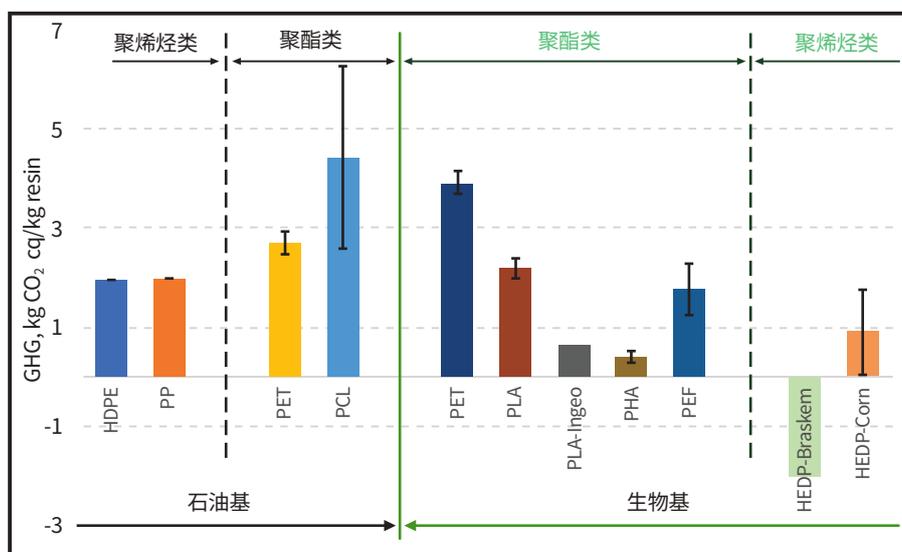


图8 石油基/生物基来源聚酯/聚烯烃的温室气体排放量^[5]

产生乳酸或用蒙脱石降解为可再聚合的低聚物。

尽管脂肪族聚酯更容易用酶进行生物降解，然而热机械性能和阻隔性能不足限制了在包装领域的广泛应用。未来需要进一步探索芳香族聚酯的酶降解可行性，同时努力开发具有更优良性能的脂肪族聚酯。

4 小结与展望

聚酯是结合了天然聚合物的生物降解性和聚烯烃的优异性能，考虑到潜在的经济发展和环境保护需求，作为绿色包装材料可行的候选者前景光明。

PET作为包装行业最常用的SAP，价格低廉，性能优异，可惜多是石油基来源的。PEF已开发出100%生物基产品，被广泛认为是PET最有前途的一种替代品。不过，PET和PEF的合成都是能量密集型的缩聚，仍需要探索更节能的合成途径。

PLA具有巨大潜力，成本是目前阻碍其广泛应用的障碍，阻隔性能也需要得到进一步的改善。

PHA具有比PLA更好的阻隔性能和机械性能，缺点在于高昂的生产成本和应用食源性原料所带来

的生物多样性冲突。但不可否认PHA是一种有前途的绿色包装塑料，尤其是作为PP的替代品。

PEA是一类新兴聚酯，尚未被广泛用于包装行业，但PEF化学结构的多样且可控性，合成单体的部分/完全可再生获得可能性，开环聚合的节能优势使其获得了学术界最大的期待。目前，PEA的研究还处于起步阶段，还需要进行大量研究来释放其商业化潜力。

参考文献

- [1] GEYER R, JAMBECK J R, LAW K L. Production, use, and fate of all plastics ever made[J]. *Sci Adv*, 2017, 3(7): e1700782.
- [2] SHEN L, HAUFE J, PATEL M K. Product overview and market projection emerging bio-based plastics[J]. Final Report of Utrecht University to European Bioplastics. 2009:117-118.
- [3] The Coca-Cola Company Announces Partnerships to develop commercial solutions for plastic bottles made entirely from plants[R/OL]. (2011-12-15)[2023-02-10]. <http://www.virent.com/wordpress/wp-content/uploads/2011/12/Coca-Cola-Press-Release-FINAL.pdf>.
- [4] PepsiCo: Ours is a 100 Percent Plant Bottle[J]. *Food Processing*, 2011, 72(4):14.
- [5] Braskem HDPE[R/OL]. (2017-08-10)[2023-03-10]. <http://www.resinex.be/fr/produits/braskem-hdpe.html>.

Green Prospect of Packaging Materials under the Trend of Carbon Neutrality

ZHANG Tianyi

Whealth Lohmann Centralin (GZ) Co., Ltd., Guangzhou, Guangdong 510931, China

Abstract: Approximately 99% of the plastic produced globally today comes from petroleum based sources, of which nearly 40% is consumed in various product packaging. This paper mainly reviews and prospects the landmark achievements of renewable polyester as a renewable plastic on the path of green packaging, and describes the potential value, structural performance correlation, challenges, potential environmental footprint, and future research directions of different categories of polyester (including polyethylene terephthalate and its renewable analogues, polylactic acid, polyhydroxyfatty acid esters, and polyepoxide anhydride) as green packaging materials.

Keywords: polyester; packaging materials; environmental footprint

集智能语音控制清洁助理、清扫、拖地、自动进基站、自动清洗拖布、自动排水等多项功能为一体，实现了十项全能。最近两年出现在家庭的洗地机能将吸尘、拖地、清洗、杀菌等强大功能集于一身，还具有自清洁功能，无需手动拆卸清洗滚刷和机器内的管道就能将其清理干净，消除了以往异味和拆洗烦恼。

尽管全能扫拖机器人和洗地机本身具有清扫功能，但还是不能清除所有顽垢，还是需要配合适当的地板清洁剂，才能彻底清洁地面。

扫拖机器人和洗地机都具有报警功能，如果地板清洁剂稀释液的泡沫过高，会引起机器报警，停止工作。目前常用的家居地板清洁剂能够清除地面的污垢，具有一定的清洁力，但起泡性会造成全能扫拖机器人特别是洗地机发生误报，停止工作，因此，需要开发专门适用于全能扫拖机器人和洗地机的低泡型地板清洁剂，适配的地板清洁剂除具有优良的清洁力，还必须具有低泡且能快速消泡的性能，同时保护地板，不损伤机器，保证机器能正常工作。

表面活性剂是主要的清洁成分，能有效地降低界面张力，具有润湿、渗透作用，能对各种污渍进行乳化、分散，从而起到深层清洁的作用。开发地面清洁剂选择表面活性剂时优先选择去污性能好、泡沫低的表面活性剂，常用的阴离子表面活性剂[如直链烷基苯磺酸盐(LAS)、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES)、烯烴磺酸盐(AOS)、脂肪酸盐等]由于泡沫性能好，不适合用于低泡地板清洁剂。

壬基酚聚氧乙烯醚(NPEO_n)凭借其良好的乳化性、润湿性、抗静电和洗涤等性能被广泛用于硬表面清洗领域。由于NPEO_n的生物降解性较差，及其短链降解产物等具有内分泌干扰性，因此自20世纪

90年代起，NPEO_n在不同国家和地区的使用和生产相继受到限制。目前市场上NPEO_n的主要替代品为直链和支链脂肪醇聚氧乙烯醚。

本文测试了以直链/支链脂肪醇聚氧乙烯醚、直链/支链脂肪醇聚氧乙烯/聚氧丙烯聚醚、烷基糖苷表面活性剂进行复配，复配消泡剂、水助溶剂、无机整合剂的地板清洁剂的清洁性能、机器使用情况，开发了全能型适用全能扫拖机器人和洗地机的地板清洁剂（以下简称地板清洁剂）的配方。

1 原料和设备

1.1 原料

异构脂肪醇C10乙氧基化物(8EO) (Lutensol XL 80)，巴斯夫；C8-C10烷基糖苷(Glucopon 215 UP 64%)，巴斯夫；2-丙基庚基环氧乙烷环氧丙烷聚合物(Plurafac LF 900)，巴斯夫；乙氧基化丙氧基(支链与直链，直链为主)C12-15-醇(GENAPOL EP 2584)，科莱恩；直链脂肪醇C12聚氧乙烯醚9EO(AEO₉)，源泰润；异丙苯磺酸钠(MICOLIN SCS 40%)，美源化学；异己二醇(HEXASOL)，阿科玛(ARKEMA)；丙二醇，中海壳牌；乙醇(95% vol)，安特；5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(CIT)与2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(MIT)的(1:9)混合物(ACTICIDE LPC 4 10%)，托尔；有机硅乳液(Dowsil AFE-2017 Emulsion 30%)，陶氏；蓝风铃香精，IFF；纳米巴西棕榈蜡(30%)，Sinowax；无水柠檬酸钠，一水柠檬酸，英轩；氢氧化钠(96%)，氯化钙(CaCl₂)，硫酸镁(MgSO₄·7H₂O)，国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器设备

米家全能扫拖机器人，米家无线洗地机，500 ml

具塞量筒，见图1。

2 地板清洁剂配方开发

由于泡沫容易导致全能扫拖机器人和洗地机器人机器误报，停止工作，因此在开发适用于机器人的地板清洁剂时，首选泡沫低、消泡快的表面活性剂，同时要符合国家环境法规的要求，所选原料符合GB/T 21241—2007《卫生洁具清洗剂》标准要求，表面活性剂的生物降解性应大于90%，且公认为降解产物对环境是安全的。还要考虑不同表面活性剂的配伍性能，确保产品在不同温度下的稳定性能符合产品的行业标准。

通常而言表面活性剂结构对泡沫的影响规律为：阴离子表面活性剂>非离子表面活性剂^[2]。直链脂肪醇醚AEO₉是常用在洗涤产品中的非离子表面活性剂，具有优异的去污性能，大部分支链型非离子表面活性剂的疏水端是带有支链的脂肪醇，具有更高的表面活性，溶解速度快，具有更优的润湿性能、发泡力低、消泡快等优点^[3]，支链C10脂肪醇聚氧乙烯醚的泡沫低于支链C13脂肪醇聚氧乙烯醚的泡沫^[4]。

非离子表面活性剂有聚氧乙烯(EO环氧乙烷)

型和多元醇型两种类型，在其亲水基[EO聚氧乙烯(环氧乙烷)或羟基]部分掺入亲油基PO环氧丙烷(C₃H₆O)成分，或者直接用亲油基[PO环氧丙烷(C₃H₆O)或烷基]将原先的亲水基封堵，形成的EO/PO嵌段聚醚通常为低泡表面活性剂。

烷基糖苷是温和的表面活性剂，具有优秀的表面活性，其在一定的pH值范围内能够保持化学稳定性，去污、泡沫性能十分优良，复配常产生明显的增效效果，生态毒性低及生物降解性好等优点，被广泛应用到各种清洗剂中，C8-C10烷基糖苷具有低泡，超强的润湿性，可用于硬表面清洗^[5]。

本研究测试了不同低泡表面活性剂的复配、不同溶剂、不同的水助溶剂的浓度、不同消泡剂的浓度对地板清洁剂的去污力、泡沫性能及洗地机误报性能的影响，选出优选配方后，进一步上机器测试去污力、腐蚀性和使用性能，确定最终的地板清洁剂配方。

2.1 地板清洁剂样品制备

本研究选用了支链脂肪醇聚氧乙烯醚与直链脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基糖苷、不同支链脂肪醇醚聚醚进行复配，添加不同浓度的消泡剂和水助溶剂，



全能扫地机器人



无线洗地机



500 ml具塞量筒

图1 全能扫拖机器人工作站，洗地机，500ml具塞量筒

本实验室做了大量的配方测试，本文列举最有代表性的一些配方进行讨论，配方列表见表1。

将溶剂、表面活性剂、助剂、消泡剂、防腐剂、香精依次加入水中，边加边搅拌，搅拌均匀后，用氢氧化钠和柠檬酸10%溶液调节溶液的pH值在7~8范围。

配方FC01因为添加了地板蜡，溶液有轻微的乳

白色，其它地板清洁剂为透明溶液，地板清洁剂外观见图2。

所有配方均进行了40℃和-5℃稳定性测试，样品均无分层现象。

2.2 地板清洁剂筛选配方的性能测试

2.2.1 地板清洁剂去污力实验室测试

污渍种类如下：咖啡渍是将1 g速溶咖啡粉末

表1 地板清洁剂测试配方

原料商品名	原料化学名	活性物含量%	FC01	FC02	FC03	FC04	FC05	FC06	FC07	FC08
去离子水	去离子水		至100							
乙醇	乙醇	95		4	4		4	4	4	4
异己二醇	异己二醇	100	1			2				
丙二醇	丙二醇	100					2		2	
MICOLIN SCS40	异丙苯磺酸钠	40	1	1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
AEO ₉	脂肪醇聚氧乙 烯醚9EO	100	1.5							
Glucopon® 215 UP	C8-C10-烷基 多糖苷	64						0.2	0.1	0.1
Lutensol® XL 80	支链脂肪醇聚 氧乙烯醚	100	1	0.25	0.25	0.25	0.25		0.3	0.3
GENAPOL EP 2584	乙氧基化丙氧 基(支链与直 链)C12-15-醇	100		0.75	0.75	0.75	0.75	1	0.6	
Plurafac® LF 900	脂肪醇烷氧基 化物	100								0.6
ACTICIDE LPC 4	甲基异噻唑啉 酮和甲基氯异 噻唑啉酮	10	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
纳米巴西棕 桐蜡	巴西棕榈蜡	30	0.1							
蓝风铃香精	香精	100	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
AEF-2017	有机硅消泡剂	30	0.08	0.08	0.06	0.06	0.03	0.06	0.08	0.06
无水柠檬酸 三钠	无水柠檬酸 三钠	100		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
氢氧化钠/柠 檬酸	氢氧化钠/柠 檬酸	10	适量							
总计			100	100	100	100	100	100	100	100



溶解于10 g热水中搅拌均匀制备而成，番茄酱和酱油是采用市售的产品。

污渍制备方法：用滴管分别吸入0.5 g番茄酱，0.4 g酱油，0.4 g咖啡渍，滴在干净光滑瓷砖地面上，每种污渍在光滑地面上滴2个位置，滴下后每个污染块刮平成直径为 (42 ± 2) mm圆形，放置24 h以上自然晾干。拖地前布置划定普通地面污垢，划定 $2 \text{ m} \times 2 \text{ m}$ 的普通地面区域，确保每块区域的脏污程度接近。

去污力测试方法：将干净的干抹布在地板清洁剂1:100的稀释液中完全浸泡，取出后拧至半干(悬挂静置5 s不滴水)，在抹布中间放置 $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ 见方的瓷砖，对折包裹。将半干抹布放置在污渍外沿，双手拎住抹布两角平行拖动抹布在污渍区域进行擦拭，拖动速度为 10 cm/s ，在测试地面上重复擦拭地面，直至完全洁净，观察地面情况，记录污渍擦拭干净的次数，次数越少，清洁力越强，去污力测试结果见表2。

支链脂肪醇醚类非离子表面活性剂的亲水端除了聚氧乙烯(EO)基团以外，加入聚氧丙烯(PO)或聚氧丁烯(BO)基团，或用烷基对醇醚进行封端后，由于受分子结构的限制，表面活性剂两亲结构中亲水基和亲油基之间的极性差异明显降低(通常是亲水基团的亲水性降低)。乳化力(主要指水包油型)差是低泡表面活性剂的主要缺点，需要复配一些提高乳化力的其它表面活性剂，附加助剂，如碱或络合剂等配制低泡清洁剂^[6]。

增加支链化度可以提高其润湿特性，如在烷基部分采用支链化度高的相比直链烷基的醇醚封端产物，其润湿性能有了很大的提高。异构脂肪醇C10乙氧基化物(8EO)Lutensol XL80是基于支链脂肪醇烷氧基化的非离子表面活性剂，具有低泡、良好的润湿性和渗透性、能生物降解的、环境友好的性能^[7]。

直链脂肪醇醚AEO₉与支链脂肪醇醚XL80复配时(FC01)，产品的去污力最强。烷基糖苷(APG)与



图2 地板清洁剂外观

表2 地板清洁剂去污力测试

污渍种类	自来水	FC01	FC02	FC03	FC04	FC05	FC06	FC07	FC08
番茄酱	44	22	27	28	30	31	26	29	30
酱油	14	6	9	9	12	12	9	11	11
咖啡渍	3	2	2	2	2	2	2	2	2

聚氧乙烯醚AEO₉复配时可以提高清洗能力^[8],当直链/支链脂肪醇醚与烷基葡糖苷复配FC07时,体系的去污力较高,优于直链脂肪醇醚与支链脂肪醇醚的复配FC05的体系的去污力。

直链脂肪醇醚的去污力优于支链脂肪醇醚,对比配方FC07与FC08的去污力结果,使用直链为主的EO/PO聚醚GENAPOL EP 2584的产品的去污力比使用支链为主的EO/PO聚醚Plurafac LF 900的去污力要高。

异丙苯磺酸钠SCS40是优良的水助溶剂,对提升去污力,增加表面活性剂在水中的溶解度,增加体系的稳定性,提高配方的整体润湿效果,增加产品的快干性有很大作用。对比配方FC02与FC03的去污力,异丙苯磺酸钠含量高的FC02的去污力略高于FC03的去污力。

溶剂能够帮助溶解污垢,增加配方的稳定性。4%的乙醇去污力略优于2%的异己二醇的去污力,丙二醇能增加产品的稳定性,对产品的去污力没有帮助。

2.2.2 地板清洁剂泡沫及消泡效果测试

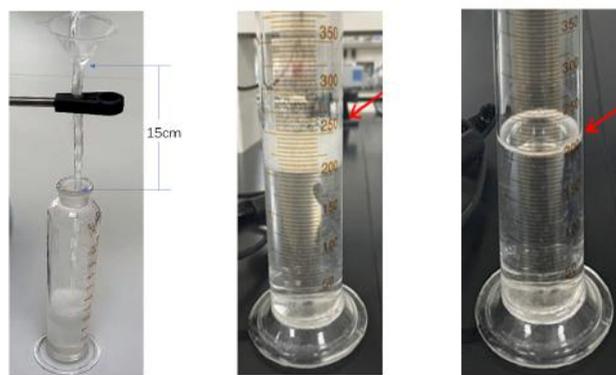
由于地板清洁剂的泡沫很低,且消泡速度很快,用罗氏泡沫仪测定泡沫时很难区分不同配方之间的细微差异,而这种细微差异对于洗地机的使用却至关重要,因此本实验室设计了容易操作并能给出一定的参考价值结果的测试泡沫的方法。

配制150ppm硬水:称取0.0999 g氯化钙和

0.148 g硫酸镁于150 ml烧杯中,用蒸馏水溶解,定量转移至1 L容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

稀释液制备:将地板清洁剂与150ppm的硬水按1:100的比例稀释,放置30 min以上,进行泡沫测试。

泡沫测试方法:将漏斗固定在与量筒中心垂直、漏斗管的上部位置离量筒口高15 cm的位置,见图3,将200 ml 1:100地板清洁剂的稀释液,快速倒入漏斗中,待漏斗中液体完全流出时观察泡沫高度并开始计时,观察泡沫完全消除至不再有变化,记录初始泡沫的体积和终止泡沫的体积,以及消泡时间。地板清洁剂稀释液泡沫测试结果见表3。



(a)测试装置 (b)初始泡沫体积 (c)终止泡沫体积

图3 量筒法测量地板清洁剂泡沫性能

泡沫是不溶性气体在外力作用下,进入低表面张力的液体中,并被液体隔离所造成的。液体内部有气泡就有气泡界面,有了活性剂和界面就会发生

表3 地板清洁剂泡沫测试结果

	FC01	FC02	FC03	FC04	FC05	FC06	FC07	FC08
初始泡沫体积/ml	57	42	22	22	42	42	42	22
终止泡沫体积/ml	~0.5	~0.5	~0.5	~0.5	~0.5	~0.5	~0.5	~0.5
消泡时间/s	13.58	4.99	5.95	6.16	8.25	7.71	6.07	2.33

活性剂在界面的吸附，在液体泡沫中，液体薄膜(液体和气体的界面)起着重要的作用，具有多个界面的气泡的聚集体则叫泡沫。当气泡在液体内部时，这种界面吸附层就会对气泡与气泡的相撞和合并起阻碍作用；当气泡因浮力作用而升出液体时，由于气泡有内外两个气-液界面，气泡膜上就会形成活性剂的双层吸附层，这种双层吸附层对气泡膜有保护作用。泡沫的破灭过程是隔开液体的液膜由厚变薄直至破裂的过程。

直链脂肪醇乙氧基化物在液气表面会形成比较整齐的基团排列见图4(a)，当有外力作用时，它的亲水、亲油排列是非常完整的、稳定的。低泡的表面活性剂和一些消泡剂的末端都含有疏水基，它的排列会有一些差异，见图4(b)，表面会有一些亲油的基团，会导致表面的分布不一致，并不能够形成一个稳定的膜。异构化的支链低泡表面活性剂在体系形成的泡沫的液膜强度要弱，同时排液也要快，渗透性较好，不易形成稳定的泡沫^[6]。

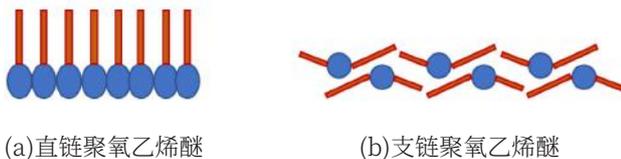


图4 不同脂肪醇醚排列示意图

支链脂肪醇聚氧乙烯(EO)和聚氧丙烯基(PO)或聚氧丁烯(BO)共聚醚类非离子表面活性剂，其聚氧乙烯基(EO)为亲水基团，聚氧丙烯基(PO)或聚氧丁烯(BO)为亲油基，这种亲油亲水混合结构一方面在水溶液里面更易形成胶束，从而表面张力较大，另外这种亲水亲油基团交错混合排列，空间相互阻碍并形成大量液膜之间的空隙，减弱了液膜的强度，

最终所形成的泡沫膜壁更容易破裂，从而具有低泡特性^[2-3,6,9]。

FC01使用直链脂肪醇聚氧乙烯醚与支链脂肪醇聚氧乙烯醚，而且总活性物浓度比较高，泡沫最高，消泡时间最长。FC02的水助溶剂浓度偏高，配方的泡沫也比较高。烷基糖苷复配直链脂肪醇EO/PO聚醚，配方的泡沫也比较高，当烷基糖苷复配支链脂肪醇EO/PO聚醚、支链脂肪醇EO聚醚与支链脂肪醇EO/PO聚醚复配时，体系的泡沫低，消泡速度快。

有机硅消泡剂能在泡沫体系之中产生稳定的表面张力不平衡，能破坏发泡体系表面黏度和表面弹性，容易按一定的粒度大小均匀地分散于泡沫介质之中，产生持续的和均衡的消泡能力，能阻止泡沫的产生，并且在已经生成泡沫的体系之中，它又能迅速地散布，破坏气泡的弹性膜，使之破裂。

当配方中的有机硅消泡剂的含量在0.03%时，初始泡沫体积还是偏高，适当提高有机硅消泡剂的浓度到0.06%，体系的泡沫极低，消泡速度很快，有机硅消泡剂必不可少。

2.2.3 洗地机上机误报测试

洗地机在清扫过程中带有清水的滚刷会将地面上的污垢清扫，污水被吸入机器内的污水箱，当遇到酱油或番茄酱之类的污垢时，此类污垢容易产生泡沫，即使使用自来水清洗时，由于污垢产生的泡沫会吸附在检测水位的电极片上，导致洗地机也会偶尔发生误报情况，停止工作。地板清洁剂本身必须具有低泡特征，同时还要能快速消除泡沫，保证洗地机正常运转。

污渍的制备方法与地板清洁剂去污力测试的制备方法一样。

洗地机上机误报测试：将地板清洁剂按1：100比例与水配成稀释液，将稀释液加到洗地机的清水箱中，打开机器，进行清扫。连续运行清洁咖啡、番茄酱、酱油和普通地面污渍后，并启动自清洁测试，同时测试自来水洗地，确认是否会出现污水箱误报。洗地机上机误报测试结果见表4。

尽管配方FC02、FC05、FC06、FC07的泡沫已经很低，消泡速度快，但在清洁过程中仍然出现了误报的情况，甚至用自来水清洗时，也偶然出现了机器误报的情况，只有FC03、FC04和FC08这三个配方因其极低的泡沫和快速消泡的性能，洗地机在清扫过程中没有出现机器误报的情况。地板清洁剂的泡沫必须极低且消泡速度要非常快。

配方FC03的去污力高于FC04和FC08的去污力，选用FC03作为优选配方，进行进一步的测试。

3 地板清洁剂优选配方的性能测试

将上述FC03配方的地板清洁剂进行对元器件的腐蚀性测试、国标去污力测试、洗地机和扫拖机器人的多种性能测试，确保产品能够符合标准和要求。

3.1 地板清洁剂去污力的行业标准测试

将FC03配方的地板清洁剂参考行业标准QB/T 4532—2013《硬质地板清洗剂》规定的测试方法，

在第三方检测机构进行测试。污垢制作参考行业标准QB/T 4532—2013中污垢的制作方法，污垢组成见表5。

去污力由国家洗涤用品质量检验检测中心(太原)检测，规定去污力>90%，去污力实际检测值>99%，去污力测试结果大于行业的技术要求，符合标准要求。

3.2 不伤地板表面测试

地板清洁剂含有一定的表面活性剂和溶剂，对污垢有一定的清洁和乳化能力，地板清洁剂是免清洗滞留型产品，家庭木质地板表面会有打蜡，漆面，要求地板清洁剂对各种材质表面无损伤。

试验在光滑瓷砖、木地板、大理石地面上进行，试验前在相应地面上划定50 cm×50 cm测试区域。

测试步骤：用洁净的抹布在地板清洁剂原液、1：10稀释液、1：100稀释液中浸湿，拧至半干，在测试地面（瓷砖、木地板、大理石）上反复擦拭10次为一组，用地板清洁剂原液或稀释液清洗抹布，重复擦拭相同地面30次（一共3组），观察地面情况，用原液和稀释液测试后的地面基本一样，图5是用原液测试的前后对比图。

测试后的地面无任何变化，不同稀释浓度的地

表4 洗地机上机误报测试结果

污垢	自来水	FC01	FC02	FC03	FC04	FC05	FC06	FC07	FC08
普通地面污垢、咖啡	不误报	误报	不误报						
番茄酱、酱油	偶有误报	误报	首次误报	不误报	不误报	首次误报	首次误报	首次误报	不误报

表5 标准污垢配方原料配比

原料名称	植物油	液体石蜡	羊毛脂	阿拉伯胶	白砂糖	硅藻土	氧化铝	炭黑	蒸馏水
配比/g	6	6	2	4	6	30	6	1	70



图5 地板清洁剂不伤地板表面测试前后对比

地板清洁剂对多种地板表面无损伤，适用多种硬质地板表面的清洗。

3.3 地板清洁剂对元器件耐腐蚀测试

地板清洁剂含有表面活性剂，地板清洁剂稀释液接触到扫拖机器人和洗地机的内部元器件，应确保地板清洁剂的稀释液对整机无任何损伤。

测试方法：按水:地板清洁剂1:10、1:100的比例配制地板清洁剂稀释液，将扫拖机器人水管、金属片、螺丝放入清洁剂中浸泡，观察是否出现腐蚀现象，测试结果表明稀释液浸泡后的元器件无明显变化，耐腐蚀测试48 h通过测试要求。

3.4 洗地机测试地板清洁剂去污力

污渍的制备：在光滑瓷砖、木地板地面上在相应地面上划定50 cm×50 cm测试区域，滴上0.2 g番茄酱、酱油、咖啡渍，放置24 h，干燥后待测试。番茄酱污渍清洁参考团标T/CHEAA 0018中6.5.3番茄酱污渍清洁的测试方法，清洁剂使用规定的1:50配比配制稀释液，按正常手持清扫速度拖地，拖净前不回洗抹布，按测试方法重复测试3次，实测番茄酱平均去污力92.91%，大于测试标准70%，符合标准。

测试了地板清洁剂使用1:100的配比配制的稀释液，按正常手持清扫速度拖地，拖净前不回洗抹布，按测试方法重复测试3次，测试彻底清洁污渍的次数，同时对比自来水的清洁效果，测试结果见表6。

测试要求：地板清洁剂稀释液的去污力要优于自来水的去污力。

洗地机测试地板清洁剂稀释液对不同污渍的去污力优于自来水的去污力，符合测试要求。

3.5 扫拖机器人测试

根据全能扫拖机器人的各种性能要求，测试了两种稀释比1:10和1:100地板清洁剂稀释液的使用情况，扫拖机器人的清洁力、水满实验、回充实验、防跌落实验、爬坡实验均符合机器使用要求，未出现任何异常情况，通过所有测试。

4 结论

采用支链脂肪醇聚氧乙烯醚与直链脂肪醇聚氧乙烯醚/聚氧丙烯醚复配的低泡表面活性剂、水助溶剂、溶剂、消泡剂、螯合剂、防腐剂等组成的地板清洁剂，具有优良的去污力、超低的发泡性、快速

表6 洗地机测试地板清洁剂1:100稀释液去污力

去污力	干番茄酱	干酱油	干咖啡渍	普通地面污垢
自来水	34	13	2	1
地板清洁剂1:100	25	10	2	1

消泡、不伤地板，不腐蚀机器的特性，适用于全能扫拖机器人和洗地机的应用，同时也可作为日常地板清洗剂使用。

致谢

感谢小米生态链公司杉川、追觅、顺造、德尔玛帮助进行机器元器件及上机测试。

参考文献

- [1] 孙莲莲, 葛赞, 史立文, 等. 地板清洁产品分析与发展探讨[J]. 清洗世界, 2022, 38(12): 53-54.
- [2] 刘晓臣, 霍月青, 曹圣悌, 等. 浅析工业清洗用功能化表面活性剂[J]. 中国洗涤用品工业, 2022(5): 44-48.
- [3] 严羽欢, 甘静, 刘裕源, 等. 支链型非离子表面活性剂在清洁洗地凝注中的应用研究[C]. 家居护理专业委员会. 中国家居护理. 北京: 中国日用化工协会, 2021: 27-31.
- [4] 李全伟, 李磊. 异构醇醚在超浓缩洗衣液中的应用探索[J]. 中国洗涤用品工业, 2017(2): 33-37.
- [5] 康鹏, 王侃, 方灵丹. 烷基糖苷的合成及其应用特点[J]. 中国洗涤用品工业, 2016(8): 32-41.
- [6] 李高峰. 低泡表面活性剂及其在工业清洗中的应用[J]. 清洗世界, 2015, 31(7): 28-32.
- [7] 施文潮, 董燕. 低泡表面活性剂在金属喷淋清洗中的应用研究[J]. 中国洗涤用品工业, 2022(2):83-87.
- [8] 朱迪, 丹尼尔斯, 韩亚明, 等. 欧洲家用硬表面清洗剂的现状与未来(英) [J]. 日用化学品科学, 2001,24(6): 32-35.
- [9] 牟建海. 低泡表面活性剂在金属清洗中的应用[J]. 中国洗涤用品工业, 2015(11):22-29.

Development of Floor Cleaners for Floor Sweeping Robot and Floor Cleaning Machine

WANG Chong, LI Baichuan, LI Xuejing*
Xiaowei (Shanghai) Biotechnology Co.,Ltd., Shanghai 201906, China

Abstract: Intelligent floor sweeping robots and floor cleaning machine have entered ordinary homes. The common floor cleaners are not suitable due to high foam and the machine incompatibility which will lead to frequent errors and failures, and seriously affect its normal working. Branched chain fatty alcohol ethoxylate and the linear straight chain fatty alcohol polyoxyethylene/polypropylene polyether have the characteristics of good detergency, low foam and strong wetting ability. The all purposes floor cleanser by these two different low-foam surfactants with solvents, hydrotropic, anti-foam agent and other additives has been developed. The floor cleanser is ultra-low foam, rapidly defoaming with good detergency. It is not corrosive to the robots, will not cause machine failure or false alarm, suitable for sweeping robot and floor cleaning machine, and also can be used as daily floor cleanser.

Keywords: floor cleaner; sweeping robot; floor cleaning machine; branched fatty alcohol ethoxylate; linear fatty alcohol polyoxyethylene/polyoxypropylene polyether



工业清洗用低泡表面活性剂的应用研究

李晨玥 应班

联泓（江苏）新材料研究院有限公司，江苏常州，213164

摘要：文章浅述了工业清洗的发展现状，并针对发展趋势开发了几款新型非离子表面活性剂脂肪醇烷氧基化物HIF系列。通过与市面上常用的产品比较其泡沫、润湿、清洗等性能，结果显示，HIF系列产品具有显著的低泡性能，较强的润湿力、清洗力。

关键词：工业清洗；非离子表面活性剂；去污；脂肪醇烷氧基化物

中图分类号：TQ423 **文献标识码：**A **文章编号：**1672-2701 (2023) 07-19-04

随着社会的发展和进步，我国清洗剂产业已经开发了用于各行各业的清洗剂，下游行业几乎囊括了所有的工业部门^[1]。而其中表面活性剂作为清洗的重要添加剂之一，可以起到润湿、分散、悬浮等作用，帮助提升清洗效果。但由于过多的泡沫会影响其清洗工艺，所以通常会复配兼具低泡和清洗力的非离子表面活性，在不影响清洗能力的情况下降低泡沫^[2-3]。

HIF系列4100、4101、4106以相近的脂肪醇起

始，以不同的EO/PO比例烷氧基化反应制得，其中HIF 4100的EO/PO的比例最小、HIF 4106的比例居中、HIF 4101的EO/PO的比例最大，从而在浊点及泡沫等性能上略有差异，但三支产品均具有低泡易漂、低冻点、无凝胶，易操作，快速润湿等特点。

1 实验部分

1.1 材料

脂肪醇烷氧基化物HIF 4100（以下简称HIF 4100），联泓新材料科技股份有限公司；脂肪醇烷

作者简介：李晨玥，本科，主要研究方向为表面活性剂的应用。E-mail: lichenyue@levima.cn。

氧基化物HIF 4101（以下简称HIF 4101），联泓新材料科技股份有限公司；脂肪醇烷氧基化物HIF 4106（以下简称HIF 4106），联泓新材料科技股份有限公司；市面常用非离子表面活性剂：竞品1、竞品2；大豆油，橄榄油，植物油，动物油，市面常售；常用餐具。

1.2 仪器

循环泡沫仪HCR-700，河南海克尔仪器仪表有限公司；自动倾凝点测定仪SL-QN113，湖南摄力电子科技有限公司；智能式数字白度计WSB-3A，温州方圆仪器有限公司；立式去污测定仪，武汉科恒工控工程公司；梅特勒托利多-SevenEasy S20 pH计；匀质机，IKAT18。

1.3 实验方法

1.3.1 HIF系列基础参数

使用pH计、自动倾点仪等仪器根据相关国标测试产品相关参数（其中浊点测试方法采用1%水溶液法）。

1.3.2 泡沫性能评价

使用250 mg/kg硬水配制质量分数为0.01%的非离子表面活性剂水溶液，取1000 ml待测液在HCR-700上进行泡沫测试，循环表活水溶液的时间为15 min，泡沫考察时间为10 min。

1.3.3 润湿性能评价

将常见的蓝色指示液滴入三种常见的硬表面基材：密胺材质、不锈钢材质、陶瓷材质观察液滴铺展情况作为空白实验，再滴加含HIF系列的材料比较前后蓝色指示液的铺展程度。

1.3.4 乳化能力

使用250 mg/kg硬水配制质量分数为0.01%的非离子表面活性剂水溶液，取40 ml待测液添加至100 ml高脚烧杯，再加入40 ml大豆油，将混合物用匀质机高速搅拌1 min，静置并记录下层水相析

出10 ml所需时间。

1.3.5 清洗能力

将几种市面常见的动植物油混合制成混合油污垢、参照GB9985—2000制成人工污垢，并按一定量均匀涂抹在餐具上，制成污具^[4]。实验前分别记录涂污前的餐具质量 M_0 、涂污后的餐具质量 M_1 、清洗后的餐具质量 M_2 ，去油率计算采用公式： $(M_1 - M_0)/(M_1 - M_2) \times 100\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 HIF系列基础参数

HIF系列是一类结构特殊设计的低泡表面活性剂，在HIF中HIF4100/4101/4106三支产品最具代表性。如表1所示，三款产品均呈中性，倾点均低于零下10℃，低温状态稳定。

表1 HIF系列基础参数

名称	浊点/℃	倾点/℃	pH值
HIF4100	19	-15	5.0~7.0
HIF4101	39	-12	5.0~7.0
HIF4106	25	<-15	5.0~7.0

2.2 泡沫性能

考虑到下游应用时温度，分别考察了体系温度40℃和50℃两种情况，在15 min的循环冲击下，对比泡沫的高度、以及消泡时间。从测试结果图1可知：40℃时，HIF 4100的泡沫最低，其次竞品1和HIF 4106相当，而竞品2的泡沫高度最高。在10 min内所有泡沫都能消下去。

而图2的实验结果表明：在50℃的体系下，结果与40℃体系相近HIF 4100的泡沫性能相比于竞品1、竞品2表现极佳，而HIF 4101、HIF 4106与两款竞品相较性能也相差无几。

2.3 HIF系列润湿性能

通过图3的空白实验可知：蓝色指示液在密胺

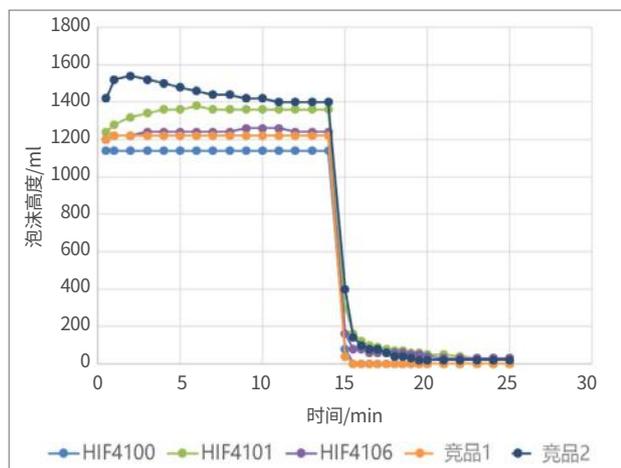


图1 HIF系列与竞品1、竞品2在40°C条件下的循环泡沫

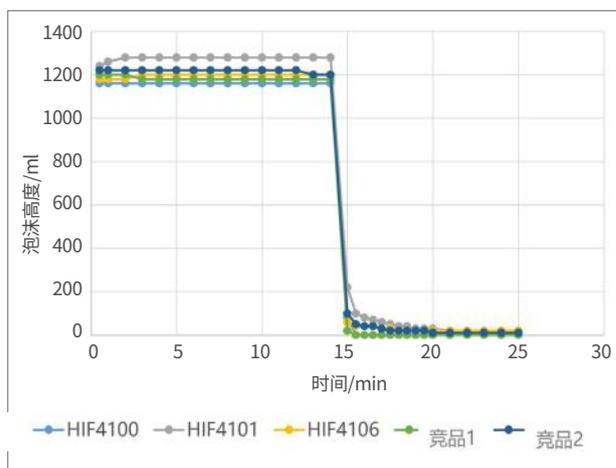


图2 HIF系列与竞品1、竞品2在50°C条件下的循环泡沫

和不锈钢表面的铺展效果非常差，在表面无法铺展开并且形成一滴一滴的液滴，在陶瓷表面虽可铺展，但结果表现并不亮眼。

随后分别在表面加入含HIF系列的材料，润湿性能显著提高，见图4。图中可以观察到无论是在密胺还是不锈钢表面的蓝色指示液均铺展开，尤其在密胺基材上观察效果非常的好，并且在陶瓷表面上也能够进一步提高性能，表现出非常优异的润湿性能。

2.4 乳化性能

HIF系列产品与竞品1、竞品2对大豆油的乳化性能，比较油水分离10 ml所需的时间。测试结果见图5，HIF 4101&4106对大豆油的乳化效果非常优异和竞品2相差不大，优于HIF 4100以及竞品1。

2.5 清洗能力

根据GB 9985-2000，使用1 g/L表面活性剂溶液，在50°C的水温下清洗。如图6所示，相比于对混合



图3 润湿性能空白实验



图4 滴加含HIF的材料

油的清洗所有产品的清洗能力都很高，尤其是HIF

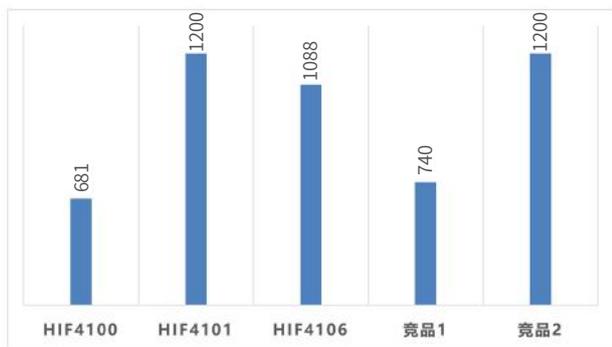


图5 HIF系列产品、竞品1、竞品2对大豆油的乳化能力

4101和HIF 4106更是高达100%。而对人工污垢的清洗能力，几款产品表现出了差异性，其中HIF 4101能达到80%，HIF 4106达到了60%以上，其余产品的去除率均在60%以下，虽然相比于空白能提高清洗力但是提高有限。故综合来看，HIF 4101和HIF 4106的清洗能力最佳，更能适应不同场合的应用。

3 结论

本研究选择市面常售的两款产品和HIF系列对

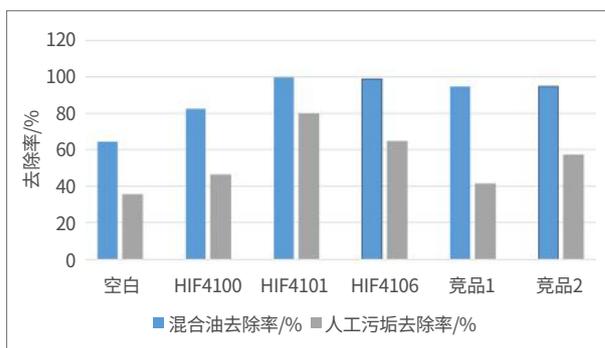


图6 HIF系列、竞品1、竞品2清洗力

比性能，得出以下结论：相较于竞品HIF 4100的泡沫极低，具有清洗能力；HIF 4101的泡沫相对较低，具有极佳的清洗能力；HIF 4106兼具泡沫和清洗能力，下游可根据需求选用HIF系列产品。

参考文献

- [1] 李建国, 鲁学英. 中国工业清洗行业发展状况[J]. 清洗世界, 2004, 20(12):7.
- [2] 中国洗涤用品工业协会. 中国洗涤用品行业发展白皮书2019-2020[R]. 2021.
- [3] 中国洗涤用品工业协会. 中国洗涤用品工业“十四五”高质量发展指导意见(2021-2025年) [R]. 2021.
- [4] 国家轻工业局. 手洗餐具用洗涤剂: GB/T 9985-2000[S]. 2000-11-21.

Research on the Application of Low Foam Surfactants for Industrial Cleaning

LI Chenyue, YING Ban

Levima (Jiangsu) Research Institute of Advanced Materials Co., Ltd., Changzhou, Jiangsu 213146, China

Abstract: This paper gives a brief introduction to developments of industrial cleaning as well as several new non ionic surfactants, fatty alcohol alkoxyolate HIF series, in response to the development trend. Compared with the commonly used products on the market, the HIF series products have remarkable low foam performance, strong wetting ability and cleaning power.

Keywords: industrial cleaning; nonionic surfactants; detergency; fatty alcohol alkoxyolates



N-月桂酰基丙氨酸钠的绿色合成工艺研究

史立文¹ 李帮国¹ 裴壮壮¹ 李忠红² 刘炜康¹ 魏振¹ 雷小英¹ 洪玉倩¹

1.赞宇科技集团股份有限公司, 浙江杭州, 310000;

2.河南赞宇科技有限公司, 河南鹤壁, 458000

摘要: 以月桂酸、丙氨酸和氢氧化钠为原料, 在特定的加料顺序及过程控制下, 无溶剂体系中直接一步法合成了N-月桂酰基丙氨酸钠, 利用FT-IR、ESI-MS手段确认了产物的分子结构。对搅拌条件、投料比、反应温度及时间等影响因素进行考察, 优化条件摩尔比为月桂酸: 丙氨酸: 固体氢氧化钠=1.00: 1.15: 1.10, 180 °C下反应18 h, 此时产品的副产物皂(月桂酸钠)含量低至0.62%。

关键词: N-月桂酰基丙氨酸钠; 绿色合成; 工艺开发; 工艺优化

中图分类号: TQ423 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701 (2023) 07-23-06

N-酰基氨基酸盐是一种典型的绿色表面活性剂, 具有来源天然、表面性能好、刺激性低、复配性好和生物降解性好等优点, 近年来被越来越多的应用于日用化学品、纺织助剂、农业助剂及生物医药等多种生产生活领域^[1-4]。目前工业上生产N-酰基氨基酸盐主要采用水相法肖顿-鲍曼缩合工艺^[5], 该

法以脂肪酰氯为原料, 与氨基酸盐在水溶液中发生酰胺化反应制得。脂肪酰氯易水解导致产品副产物皂含量增高, 使用酰氯生成等摩尔的NaCl副产物, 酰氯原料来源的绿色性较差, 均是水相法肖顿-鲍曼缩合工艺目前所存在的弊端和亟待解决的问题^[6-8]。因此, 开发新的N-酰基氨基酸盐合成路线及工艺, 以更好地适应该类产品的大量需求是目前重点关注的方向。

N-酰基氨基酸盐的合成方法主要有化学法^[9-11]、

作者简介: 史立文, 高级工程师, 主要研究方向为表面活性剂及油脂化学品。E-mail: steven@zanyu.com。

酶法^[12-13]、化学-酶法^[14]以及发酵法^[15-16]，酶法、发酵法等依赖于生物技术的发展，受限于酶的高成本和生物法普遍存在的产率偏低的问题，短时间内较难实现规模化生产，化学法仍是主要研究方向。化学法除传统的肖顿-鲍曼缩合工艺外，目前较为关注的有酯类化合物如油脂或甲酯酰胺化合成^[10-11]，转化率较低及未反应物的移除问题使得该法暂未推广。而采用脂肪酸与氨基酸直接脱水缩合工艺，仅生成副产物水，合成路线更加绿色，该法最早见于1975年Takizawa的专利报道^[17]，随后Woodbury等^[18]对方法进行了改进，通过氮气保护和不断脱除反应中的水来提高产率，而未能从根本上克服该法副产物含量高及产品色泽深的问题。曾平等^[19]以月桂酸和N-甲基牛磺酸钠为原料，液体石蜡作为溶剂，硼酸作为催化剂，合成了N-月桂酰基甲基牛磺酸钠，因溶剂的使用仍需必要的后处理，使得成本偏高而未被推广。

笔者以月桂酸、丙氨酸和固体氢氧化钠（以下称固碱）为原料，在无溶剂体系下，通过特定的加料顺序和过程控制，在高温和氮气保护条件下合成得到了N-月桂酰基丙氨酸钠，利用FT-IR及ESI-MS确认了该产物的结构及组成，考察了搅拌条件、反应物摩尔比、中和剂用量、反应温度及时间对合成结果的影响。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

傅里叶红外光谱仪，FTLA 2000-104，ABB-Bomem Incorporation。高效液相色谱-质谱联用

仪，Orbitrap Exploris 240，赛默飞世尔科技（中国）有限公司。

月桂酸（>99%，工业级），赞宇科技集团股份有限公司。L-丙氨酸（>99%，食品级），武汉盛瑞生物科技有限公司。氢氧化钠（颗粒状，AR）；双氧水（30%，AR）；石油醚（30-60℃，AR）；硫酸（AR）；无水硫酸钠（AR）；国药集团化学试剂有限公司。

1.2 合成方法

采用特定的加料方式，首先在烧瓶底部加入定量固体颗粒状氢氧化钠（以下称固碱）作为反应中和剂，随后在氢氧化钠层上加入定量丙氨酸，最后在丙氨酸层上加入月桂酸，升温反应，通入氮气，依据带出水分判断反应进程。反应温度控制在160~200℃，至体系不再有水生成视为反应终点，加水配制为30%固含量的产品水溶液，调节pH值为7.5~8.5，加入少量双氧水在65~70℃进行漂白，反应完成后取样检测。

月桂酸与丙氨酸的酰化反应属于SN2亲核取代反应，反应方程式如图1。丙氨酸的氨基作为亲核试剂进攻月桂酸的羰基碳，并在碱性条件下脱水生成产物。特定加料顺序及过程控制手段，一方面保证少量碱作为中和剂缓慢释放从而促进反应进行；另一方面月桂酸与氢氧化钠发生接触极易发生皂化反应，羧酸盐较羧酸的酰化能力更弱，反应不可逆且不再生成主产物N-月桂酰基丙氨酸。反应过程月桂酸与固碱通过丙氨酸层的有效隔绝，避免了月桂酸的皂化副反应，并使固碱缓慢释放以促进反应进行。

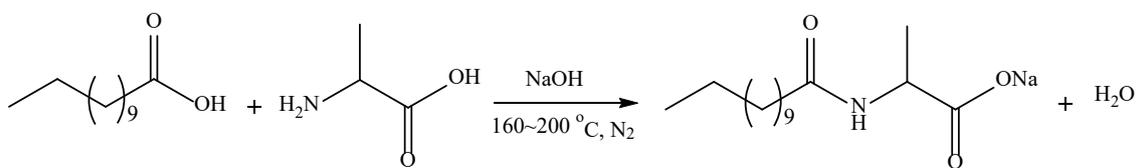


图1 反应方程式

1.3 分析方法

反应产物主要为N-月桂酰基丙氨酸钠和副产物皂（月桂酸钠）的混合物，皂含量可反映主副产物的含量，故本文采用测定皂含量来判断反应结果。采取酸化-萃取-重量法测定产品中皂（月桂酸钠）含量。准确称取5~10 g样品，加入100 ml 50%乙醇溶解，稀硫酸溶液调至体系至甲基橙指示剂变色，转移至分液漏斗。在分液漏斗中加入100 ml石油醚，充分振荡后静置分层，将水层转移至另一分液漏斗中，再用25 ml石油醚萃取2次，合并石油醚层，用50%乙醇洗至甲基橙指示剂显中性。醚层经无水硫酸钠干燥后，挥去石油醚，在室温下吹入空气除去残留石油醚，记录醚层挥干瓶前后的差重，依据萃取出月桂酸重量与取样重量计算得到产品的皂含量。

1.4 表征方法

红外光谱（FT-IR）：采用压片法测定合成产品在4000~500 cm^{-1} 范围内的红外光谱图。

电喷雾质谱（ESI-MS）：使用电离源ESI-，毛细管电压3.5 V。

2 结果与讨论

2.1 产品的结构表征

图2为N-月桂酰基丙氨酸钠产品的FT-IR图，可以看出在1625 cm^{-1} 处出现酰胺键C=O伸缩振动吸收峰；在3349 cm^{-1} 和1538 cm^{-1} 处分别出现酰胺N-H伸缩和变形振动吸收峰；在1410 cm^{-1} 处出现C-N伸缩振动吸收峰；在1584 cm^{-1} 处为-COONa基团的羧酸吸收振动峰，结合红外谱图可以基本确认产品主要产物为N-月桂酰基丙氨酸钠。

图3为N-月桂酰基丙氨酸钠的ESI-MS质谱图，负离子模式下N-月桂酰基丙氨酸钠反映为N-月桂酰基丙氨酸的负离子形式，对照N-月桂酰基丙氨酸的

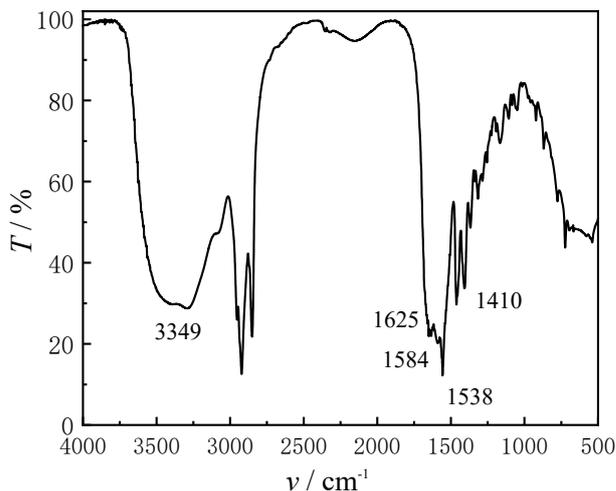


图2 N-月桂酰基丙氨酸钠的FT-IR图

分子量271， $m/z=270$ 证明产品主要产物为N-月桂酰基丙氨酸钠。另外 $m/z=341$ 离子峰应为月桂酸与两分子丙氨酸缩合产物，对照N-月桂酰基丙氨酸再与一分子丙氨酸缩合得到的N-月桂酰丙氨酰丙氨酸分子量342。结果充分证明了主要合成产物为N-月桂酰基丙氨酸钠。

2.2 工艺方法探究及优化

2.2.1 物料混合形式的考察

为研究脂肪酸直接一步法合成N-酰基氨基酸盐的绿色可行的工艺方法，笔者仅基于无溶剂体系下的实验进行研究。最初考察了月桂酸与中和后的丙氨酸钠直接反应，结果发现，体系中水分生成后与表面活性剂及月桂酸体系发生乳化，使体系黏度变大，不利于反应进一步推进，最终月桂酸转化率，产品皂含量在8.00%以上。因此，笔者将丙氨酸与月桂酸的直接反应，而丙氨酸中氨基的亲核能力弱于丙氨酸钠，适当的碱的补充对于反应具备必要性。如文中1.2中所述，采取了特定的加料顺序及搅拌控制，通过固碱的缓慢释放，推进反应进行的同时以保证反应体系稳定避免乳化，从而获得较好的实验结果。

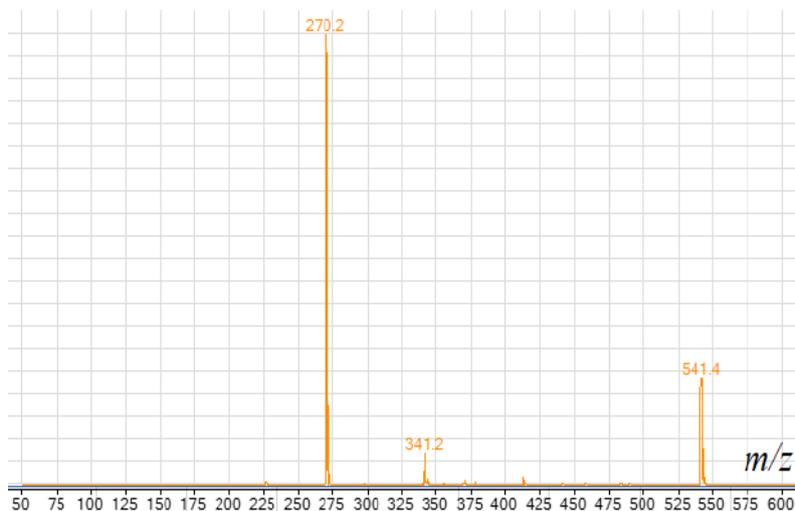


图3 N-月桂酰基丙氨酸钠的质谱图

物料的状态与混合方式直接影响化学反应的效率及竞争反应的结果。控制合成过程中仅搅拌体系中液相，尽可能防止固液相的物理混合，保持体系较好的分层。固定反应物摩尔比月桂酸：丙氨酸：固碱 = 1.00 : 1.10 : 1.00，180 °C下反应18~24 h，调节机械搅拌为不同转速，观察物料搅拌状态，并对合成产品的皂含量分析，结果如表1。

表1 搅拌速度对反应过程及结果的影响

$n/(r \cdot \min^{-1})$	物料状态	皂含量/%
100	液相透明	1.62
200	液相透明	1.86
300	液相透明	2.58
400	液相微浑	4.34
500	液相浑浊	8.82

结果发现，转速较高时，对体系物料状态扰动大，固碱与月桂酸直接接触增加，皂化副产物增高。可以看出转速在300 r/min以下时，液相澄清透明，对应产品的皂含量明显降低，且转速越慢，反应结果越好。因此，该工艺的控制方式应为尽可能慢的转速，保证固碱的缓慢释放，推动反应平缓进行。

2.2.2 反应摩尔比的考察

反应摩尔比直接影响反应的转化率及工艺方法及经济性，对月桂酸与丙氨酸、固碱的反应摩尔比进行探究。固定搅拌速率为100 r/min，反应温度180 °C，月桂酸：固碱 = 1.00，改变丙氨酸投料量，平行实验并分析产品中皂含量，实验结果如图4。

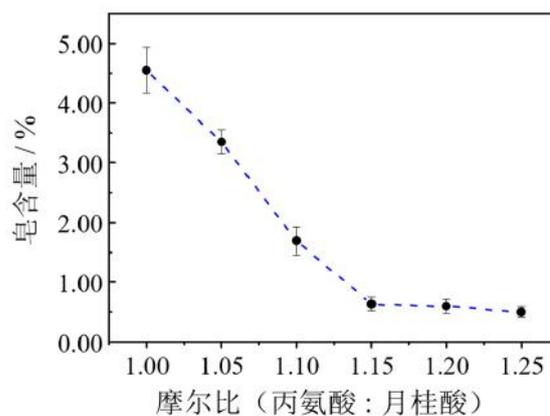


图4 丙氨酸摩尔比的影响

结果发现，随着丙氨酸的摩尔比增大，皂含量逐渐降低，原因是丙氨酸与月桂酸反应量不足时使得月桂酸与固碱的皂化副反应增加。因此，应适当加大丙氨酸的投料量以保证主产物的转化率，结果

表明丙氨酸摩尔比在1.15时，可基本保证皂含量维持在较低水平。

进一步考察中和剂固碱的用量，固定搅拌速率为100 r/min，反应温度180 °C，月桂酸：丙氨酸 = 1.00 : 1.15，改变固碱投料量。平行实验并分析产品中皂含量，实验结果如图5。

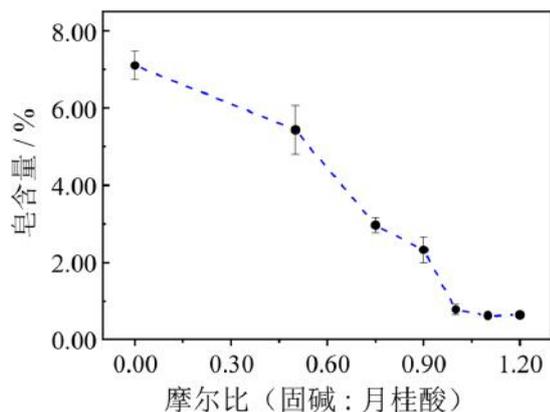


图5 固碱摩尔比的影响

结果发现，无固碱加入时产品皂含量即未反应月桂酸的含量较高，随着固碱的用量增加，产品的皂含量不断减少，固碱摩尔比在1.10时，产品皂含量最低，继续增加固碱量影响很小，说明在文中的控制方法下，实现了碱的缓慢释放，同时证明了碱在体系中推进反应进行的必要性。

2.2.3 反应温度及时间的考察

反应温度直接影响脱水酰胺化反应的速率。固定搅拌速率为100 r/min，反应摩尔比为月桂酸：丙氨酸：固碱 = 1.00 : 1.15 : 1.10，调整反应温度并考察，实验结果如图6。结果表明，随温度的增加皂含量明显下降，皂含量到180 °C时到达最低值0.62%，随后温度继续升高皂含量有所增加。

跟踪优化条件下皂含量随反应时间的变化，未反应月桂酸在文中检测方法中也以皂的形式被检出，以皂含量的变化表征实际反应进程，实验结果

如图7。结果表明，在温度为180 °C，摩尔比月桂酸：丙氨酸：固碱 = 1.00 : 1.15 : 1.10的条件下，反应需18 h使月桂酸反应完毕。

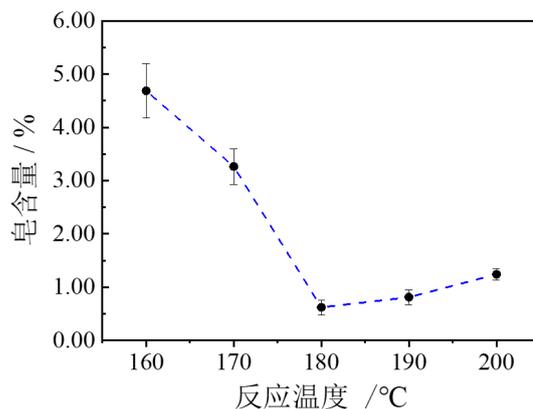


图6 反应温度的影响

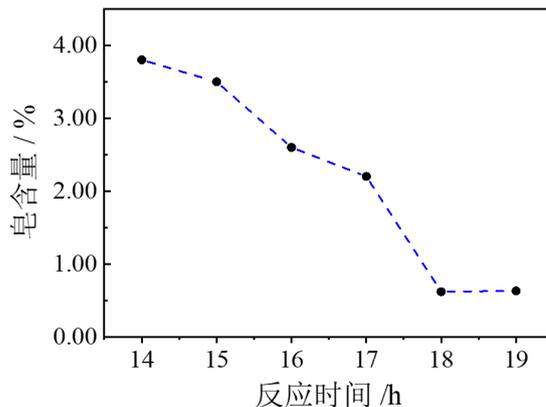


图7 反应时间的影响

3 结论

以月桂酸、丙氨酸和氢氧化钠为原料，通过特定加料顺序和搅拌控制，避免了碱与月桂酸直接接触发生皂化反应，同时保证了氢氧化钠中和剂的缓慢释放来推进酰胺化反应进行。对物料混合形式、摩尔比、温度等条件优化后，得到最佳反应条件为摩尔比月桂酸：丙氨酸：固体氢氧化钠 = 1.00 : 1.15 : 1.10，180 °C下反应18 h，此时N-月桂酰基丙氨酸钠产品中皂含量低至0.62%。

该工艺直接采用脂肪酸为原料，无需酰氯化等

中间工艺路线, 工艺流程更短, 符合N-酰基氨基酸盐的绿色合成工艺开发理念。该法无溶剂使用, 通过合理的过程控制手段, 克服了传统脂肪酸酰胺化工艺产品皂含量高、色泽深的缺点, 可为脂肪酸直接合成N-酰基氨基酸盐的绿色工艺研究提供思路。

参考文献

- [1] Ananthapadmanabhan K P. Amino-acid surfactants in personal cleansing (review)[J]. *Tenside Surfactants Detergents*, 2019, 56(5): 378-386.
- [2] 陈燕妮, 卢云, 吴昊, 等. N-酰基氨基酸系列表面活性剂的合成和应用[J]. *化学研究与应用*, 2001, 13(2): 192-195.
- [3] 郑晓梅, 汤小芹, 陈明华. 4种氨基酸表面活性剂在洗发水中的应用性能研究[J]. *日用化学品科学*, 2021, 44(1): 29-33.
- [4] 陈莉莉, 王祥荣. N-月桂酰基丙氨酸钠的合成及其性能的研究[J]. *印染助剂*, 2009, 26(4): 18-21.
- [5] 徐由江, 朱红军, 郭静波, 等. 椰油酰基N-甲基牛磺酸钠半连续缩合制备工艺研究[J]. *日用化学品科学*, 2018, 41(9): 17-20.
- [6] 龚哲, 尚小琴, 杨金婵, 等. 棕榈酰基蛋氨酸表面活性剂的合成与性能[J]. *化学进展*, 2019, 38(2): 1068-1074.
- [7] 毛雪彬, 洪玉倩, 李伏益, 等. 月桂酰基甲基牛磺酸钠的合成与性能研究[J]. *中国洗涤用品工业*, 2019, 10: 46-50.
- [8] 李红, 黎四芳, 蔡兰珍. N-月桂酰肌氨酸钠的合成与应用[J]. *精细石油化工进展*, 2004, 5(3): 35-38.
- [9] XU B C, ZHANG G J, LI Y X, et al. Preparation and properties of amide surfactants[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 550: 99-102.
- [10] ZHANG G J, CHAI C X, TAN T T, et al. Green synthesis and surface properties of acyl glycine surfactants derived from vegetable oils[J]. *Tenside Surfactants Detergents*, 2016, 53(3): 284-290.
- [11] 刘群, 胡学一, 方云. 月桂酸甲酯与甘氨酸钠在甘油中合成N-月桂酰基甘氨酸钠[J]. *精细化工*, 2016, 33(7): 768-772.
- [12] BOURKAIB M C, DELAUNAY S, FRAMBOISIER X, et al. N-acylation of L-amino acids in aqueous media: Evaluation of the catalytic performances of *Streptomyces ambofaciens* aminoacylases[J]. *Enzyme Microbial Technology*, 2020, 137: 109536-109548.
- [13] TAKAKURA Y, ASANO Y. Purification, characterization, and gene cloning of a novel aminoacylase from *Burkholderia* sp. strain LP5_18B that efficiently catalyzes the synthesis of N-lauroyl-L-amino acids[J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2019, 83(10): 1964-1973.
- [14] 夏咏梅, 许志国, 胡学铮, 等. 有机相酶促合成N-月桂酰-β-氨基丙腈[J]. *食品与生物技术*, 2002, 21(1): 20-23.
- [15] LAMSAL B P, PATRA P, SHARMA R, et al. Production of non-toxic biosurfactant-surfactin-through microbial fermentation of biomass hydrolysates for industrial and environmental applications[J]. *Tenside Surfactants Detergents*, 2019, 56(5): 357-366.
- [16] MARTI M E, COLONNA W J, REZNIK G, et al. Production of fatty-acyl-glutamate biosurfactant by *Bacillus subtilis* on soybean co-products[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2015, 95: 48-55.
- [17] TAKIZAWA K, YOSHIDA R. Method of preparing N-ω-acyl basic amino acids: US3897466[P]. 1975-07-29.
- [18] WOODBURY R P, ROGER, GAUDETTE R, et al. Preparation of alkal metal acyl amino acids: US005710295[P]. 1998-01-20.
- [19] 曾平, 汤志球, 张岳花, 等. 直接法合成月桂酰基甲基牛磺酸钠[J]. *日用化学工业*, 2012, 42(1): 27-29.

Research on Green Synthesis Process of Sodium N-Lauroyl Alanine

SHI Liwen¹, LI Bangguo¹, PEI Zhuangzhuang¹, LI Zhonghong², LIU Weikang¹, WEI Zhen¹, LEI Xiaoying¹, HONG Yuqian¹
 1. Zanyu Technology Group Co., Ltd., Hangzhou, Zhejiang 310000, China;
 2. Henan Zanyu Technology Co., Ltd., Hebi, Henan 458000, China

Abstract: Based on lauric acid, alanine, and sodium hydroxide as the raw material, under the control of specific feeding sequence and process control, sodium N-lauroyl-alanine is synthesized in one step in the solventless system. The molecular structure of the product was confirmed by FT-IR and ESI-MS. The influencing factors such as stirring conditions, feed ratio, reaction temperature and time were investigated. The optimum conditions were as follows: the molar ratio of lauric acid: alanine: solid sodium hydroxide = 1.00: 1.15: 1.10, and the reaction time was 18 h at 180°C, the content of by-product-soap (sodium laurate) in the product was as low as 0.62% under this condition.

Keywords: sodium N-lauroyl alanine; green synthesis; process development; process optimization



十二烷基三甲基氯化铵的催化合成研究

陈松 肖建平

四川花语精细化工有限公司，四川自贡，643000

摘要：采用高压釜反应器，以十二烷基二甲基叔胺（以下简称“12叔胺”）和一氯甲烷为原料，研究了12叔胺和一氯甲烷的最佳摩尔比。并在不同反应温度和反应时间条件下，以碳酸钠、硼氢化钠和氢氧化钠等为催化剂，对比合成十二烷基三甲基氯化铵（以下简称“1231”）的叔胺转化率和产品色泽。得到了叔胺转化率和产品色泽与反应时间和反应温度的关系曲线。结果表明：当原料摩尔比 $n(\text{一氯甲烷}) : n(\text{12叔胺}) = 1.02 : 1$ 时，以碳酸钠为催化剂，反应温度为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，反应时间为4 h，得到产品的色泽和叔胺转化率最佳，色泽小于20 Hazen，叔胺转化率达99.5%，游离胺相对阳离子活性物的质量分数小于0.3%。

关键词：十二烷基三甲基氯化铵；阳离子表面活性剂；催化；合成

中图分类号：TQ243 **文献标识码：**A **文章编号：**1672-2701 (2023) 07-29-06

表面活性剂是一类能使表面张力显著下降的物质，其分子结构含有亲水基团和亲油基团。依据表面活性剂亲水基的不同，可分为阳离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂、两性离子表面活性剂和非离子表面活性剂。阳离子表面活性剂很大一部

分为氨基化合物，有胺盐型和季铵盐型，可用作杀菌剂，织物软化剂和专用乳化剂，也是高效抗静电剂^[1]。目前国内市场上成熟的阳离子产品主要有1231、十二烷基二甲基苄基氯化铵（1227）、十二烷基二甲基苄基溴化铵和双烷基二甲基氯化铵等^[2]。

1231作为一种典型的阳离子表面活性剂，其化学稳定性好，与非离子和阳离子的配伍性好，可溶

作者简介：陈松，本科学士，现主要研究方向为有机合成，阳离子表面活性剂方向。E-mail: 937926835@qq.com。

于乙醇和水，具有优良杀菌和乳化性能。其应用范围广泛，在油田钻深井时，可用作抗高温油包水型乳化泥浆的乳化剂；在工业水处理^[3]和油气田注水中用作絮凝剂和杀菌灭藻剂；在农业器具和食品机械器具中用作杀菌消毒剂^[4]，也可作为消毒剂直接加入食品与饲料中；与十二胺体系复配作为铁矿浮选剂^[5]；作为一种抗静电剂，用于洗涤用品中^[6]。

工业上生产1231是以碱性物质作为催化剂，在一定温度和压力条件下制备，催化剂主要包括氢氧化钠、碳酸钠和硼氢化钠。但由于技术保密，国内企业的生产技术存在较大差异，生产出的产品质量参差不齐；阳离子表面活性剂行业标准（QB/T 1915—2021）根据残余游离胺质量分数（相对阳离子活性物）划分为合格品、一等品、优等品三个等级。国内有关1231催化合成条件的文章鲜有报道。本文通过探究反应摩尔比、催化剂种类、反应温度和反应时间对产品指标的影响，得到最优的反应条件，使生产出的产品均达到优等品 [优等品残余游离胺质量分数（相对阳离子活性物）] ≤ 0.5%，期望提升国内1231产品的生产质量。

1 实验部分

1.1 主要材料、试剂与仪器

十二烷基二甲基叔胺， w （叔胺值）≥ 97.6%，山东富斯特油脂；一氯甲烷（15 kg压力罐）， w （一氯甲烷）≥ 99.0%，自贡鼎泰能源；碳酸钠，工业级，四川和邦生物；硼氢化钠、氢氧化钠、乙二醇、异丙醇、三氯甲烷、盐酸，均为分析纯，科隆化学；月桂基硫酸钠， w （月桂基硫酸钠）≥ 99.0%，sigma试剂。

25 L反应釜（带有机械搅拌和循环的不锈钢压力反应釜），威海新元化工；酸度计（配有玻璃电极和甘汞电极），上海仪电；LICO690液体色度

仪，美国HACH公司。

1.2 实验方法

称取12叔胺5.0 kg，催化剂15.0 g依次加入反应釜，再称取纯水11.0 kg，加入反应釜中，开启搅拌和循环，开始加热；当温度升到60 °C时加入一氯甲烷，计量一氯甲烷重量为1.07 kg，在2 h内加完，加完后控制温度在80 °C反应4 h，得到产品1231。调整12叔胺和一氯甲烷的摩尔比重复上述实验，探究12叔胺和一氯甲烷的最佳反应摩尔比，并以此为条件，分别用碳酸钠、硼氢化钠和氢氧化钠为催化剂，在相同条件下重复上述实验；再同时调整反应温度和反应时间重复上述实验。

1.3 阳离子活性物检测

准确称取试样0.900 g（精确到0.001 g），加水稀释，用500 ml容量瓶定容（试液A）。用移液管精确移取25 ml试液A至100 ml具塞量筒中。分别加入10 ml水、15 ml三氯甲烷和10 ml酸性混合指示液，混合均匀。用0.004 mol/L的月桂基硫酸钠标准滴定溶液滴定，每次滴加后加塞，充分摇动。当接近终点时，摇动而形成的乳浊液极易破乳，继续逐滴滴定并充分振荡摇动，直至蓝色褪去，三氯甲烷层为浅灰—粉红色即达终点，记录滴定所消耗月桂基硫酸钠标准滴定溶液的体积。阳离子活性物含量，以质量分数 w_1 表示，按式1计算^[7]。

$$w_1 = \frac{c_1 \times V_1 \times M_1 \times 20}{1000 \times m_1} \times 100 \quad (1)$$

式中：

w_1 ——阳离子活性物含量，%；

c_1 ——月桂基硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

V_1 ——滴定时所耗用的月桂基硫酸钠标准溶液体积，ml；

M_1 ——阳离子活性物的平均摩尔质量，g/mol；

m_1 ——试样的质量，g。

1.4 残余游离胺检测

准确称取试样5.000 g (精确到0.001 g) 于250 ml烧杯中, 加入50 ml 1:1的乙二醇-异丙醇混合液搅拌液, 放入磁力搅拌子, 置烧杯于电磁搅拌器上, 开动搅拌器。用0.02 mol/L的盐酸-乙二醇-异丙醇标准溶液进行电位滴定, 以电位值或pH值的最大突变为滴定终点, 记录所消耗盐酸标准溶液的体积。游离胺含量, 以游离胺相对阳离子活性物的质量分数 w_2 表示, 按式2计算^[8]。

$$w_2 = \frac{c_2 \times V_2 \times M_2}{1000 \times m_2 \times w_1} \times 100 \quad (2)$$

式中:

w_2 ——游离胺含量, %;

c_2 ——盐酸标准溶液的浓度, mol/L;

V_2 ——滴定时所消耗盐酸标准溶液的体积, ml;

M_2 ——12叔胺的平均摩尔质量, g/mol;

w_1 ——阳离子活性物含量, %;

m_2 ——试样的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 原料投料比对阳离子活性物的影响

根据1.2所述实验方法, 选用氢氧化钠为催化剂, 其他条件不变, 调整12叔胺和一氯甲烷摩尔比进行对比实验, 按照1.3和1.4所属方法测定合成产品的阳离子活性物和残余游离胺, 实验结果见表1。由表1可知, 当一氯甲烷和12叔胺摩尔比为1.02:1时, 阳离子活性物含量达到峰值, 再增加一氯甲烷的量, 对阳离子活性物含量无明显改变, 而

此时残余游离胺也达到最低, 增加一氯甲烷的量对残余游离胺无明显影响。故一氯甲烷和12叔胺摩尔比为1.02:1是本实验的最佳原料配比。

2.2 三种催化剂条件下反应温度对叔胺转化率的影响

根据2.1所确定的原料比, n (一氯甲烷): n (12叔胺)=1.02:1投料, 分别以碳酸钠、硼氢化钠和氢氧化钠为催化剂, 在同等条件下只改变反应温度进行对比实验, 反应时间为4 h, 探究三种催化剂条件下反应温度对叔胺转化率影响。其中叔胺转化率, 以转化为阳离子活性物的12叔胺与总的12叔胺之比, 以 w_3 表示, 按式3计算。

$$w_3 = 100 - \frac{w_1 \times w_2 \times m_3}{m_4} \times 100 \quad (3)$$

式中:

w_3 ——叔胺转化率, %;

w_1 ——阳离子活性物含量, %;

w_2 ——游离胺含量, %;

m_3 ——得到产物的总质量, g。

m_4 ——12叔胺的质量, g。

根据试验结果, 绘制三种催化剂条件下反应温度对叔胺转化率影响的关系图, 结果如图1所示。

由图1可知, 在投料比 n (一氯甲烷): n (12叔胺)为1.02:1, 反应4 h时, 三种催化剂的催化效率为: 氢氧化钠>碳酸钠>硼氢化钠。叔胺转化率随反应温度上升而增加, 当反应温度达到80 °C时, 温度对叔胺转化率影响较小。在氢氧化钠作催化剂时, 叔胺转化率先升高再减小; 在碳酸钠或硼

表1 投料摩尔比对产品的影响

n (一氯甲烷): n (12叔胺)	0.96	0.98	1	1.02	1.04	1.06
w_1 /%	32.76	33.58	34.42	34.91	34.88	34.92
w_2 /%	5.50	3.40	1.28	0.22	0.23	0.20

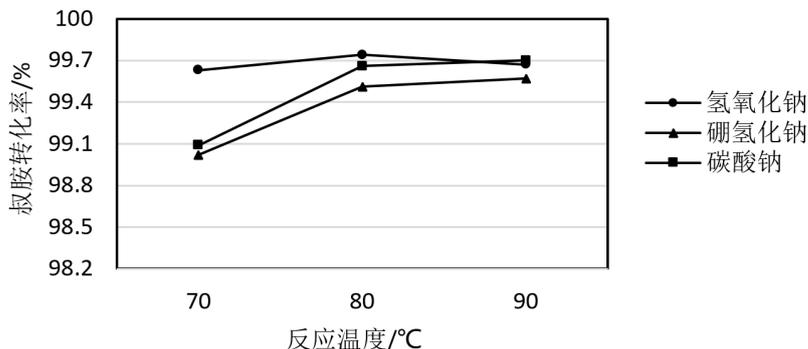


图1 三种催化剂条件下反应温度对叔胺转化率的影响

氢氧化钠作催化剂时，反应温度对叔胺转化率影响较明显，当反应温度在80 °C以上时，叔胺转化率在99.5%以上，差异不大。

2.3 三种催化剂条件下反应温度对产品色泽的影响

根据2.1所确定的原料比， $n(\text{一氯甲烷}) : n(\text{12叔胺}) = 1.02 : 1$ 投料，分别以碳酸钠、硼氢化钠和氢氧化钠为催化剂，在同等条件下只改变反应温度进行对比实验，反应时间为4 h，探究三种催化剂条件下反应温度对产品色泽的影响，产品色泽用LICO690液体色度仪检测。

根据检测结果，绘制三种催化剂条件下反应温度对产品色泽影响的关系图，结果如图2所示。

由图2可知，在投料比 $n(\text{一氯甲烷}) : n(\text{12叔胺})$ 为1.02 : 1，反应4 h时，三种催化剂对产品色泽的

影响大小为：氢氧化钠 > 硼氢化钠 > 碳酸钠，反应温度越高，对产品色泽的影响越大。以氢氧化钠作催化剂时，产品色泽明显高于其他作催化剂合成的产品；在碳酸钠或硼氢化钠作催化剂时，反应温度在70~80 °C时，产品色泽变化不明显，当反应温度在90 °C时，产品色泽变化较为显著。

2.4 三种催化剂条件下反应时间对叔胺转化率的影响

根据2.1所确定的原料比， $n(\text{一氯甲烷}) : n(\text{12叔胺}) = 1.02 : 1$ 投料，分别以碳酸钠、硼氢化钠和氢氧化钠为催化剂，反应温度控制在80 °C的条件下，只改变反应时间进行对比实验，探究三种催化剂条件下反应时间对叔胺转化率的影响。其中叔胺转化率按2.2中式3计算。

根据试验结果，绘制三种催化剂条件下反应温

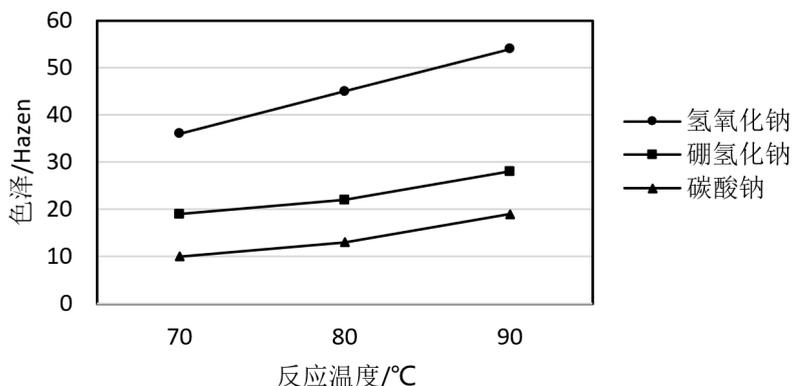


图2 三种催化剂条件下反应温度对产品色泽的影响

度对叔胺转化率影响的关系图，结果如图3所示。

由图3可知，在原料比 n (一氯甲烷) $:n$ (12叔胺)为1.02:1，反应温度控制在80℃时，三种催化剂的催化效率为：氢氧化钠>碳酸钠>硼氢化钠，叔胺转化率随反应时间增加而增加。催化剂的改变对反应时间的影响不大，当反应时间进行4 h后，叔胺转化率几乎不变，转化率在99.5%以上。故本实验的最佳反应时间为4 h。

2.5 三种催化剂条件下反应时间对产品色泽的影响

根据2.1所确定的原料比， n (一氯甲烷) $:n$ (12叔胺)=1.02:1投料，分别以碳酸钠、硼氢化钠和氢氧化钠为催化剂，反应温度控制在80℃的条件下，只改变反应时间进行对比实验，探究三种催化剂条件下反应时间对产品色泽的影响。产品色泽用

LICO690液体色度仪检测。

根据检测结果，绘制三种催化剂条件下反应温度对产品色泽影响的关系图，结果如图4所示。

由图4可知，在原料比 n (一氯甲烷) $:n$ (12叔胺)为1.02:1，反应温度控制在80℃时，三种催化剂对色泽的影响大小为：氢氧化钠>硼氢化钠>碳酸钠，反应时间越长，对色泽的影响越大。以氢氧化钠作催化剂时，产品的色泽明显高于其他作催化剂合成的产品；在碳酸钠或硼氢化钠作催化剂时，反应时间延长对色泽的影响不大。

2.6 讨论

在本实验中，产品中的色泽变化，初步猜测为三价铁离子引起的。因为在本反应过程中，一氯甲烷在高温条件下会水解，水解产物为盐酸和甲醇，温度越高，碱性越强，水解程度越大。在氢氧化钠

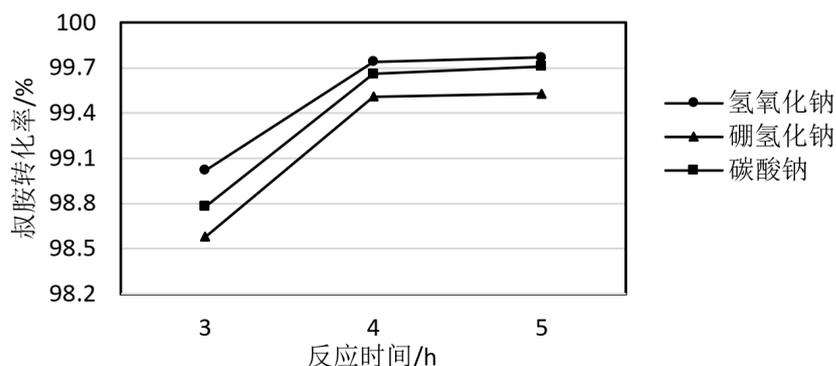


图3 三种催化剂条件下反应时间对叔胺转化率的影响

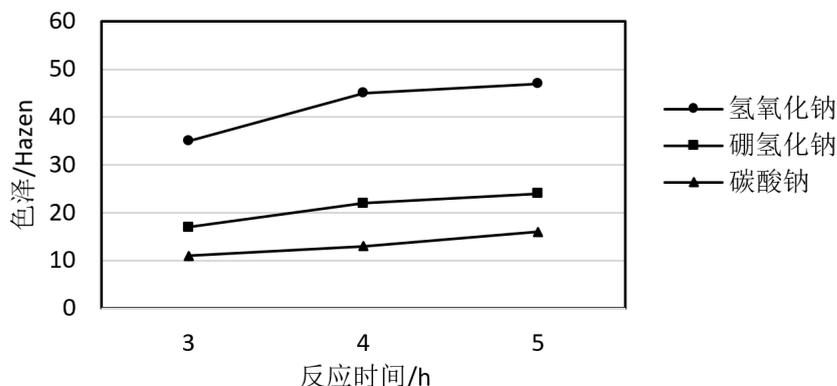


图4 三种催化剂条件下反应时间对产品色泽的影响

作催化剂时, 由于其碱性较碳酸钠和硼氢化钠强, 会促进水解过程, 生成的盐酸先与催化剂发生中和反应, 再与反应釜内的铁反应生成三价铁离子, 导致颜色加深; 催化剂的碱性越强, 温度越高, 水解程度越大, 对设备腐蚀性也越大。因此无论是从品质还是从设备保护方面考虑, 选择更加温和的碳酸钠作为催化剂是更佳的选择。

3 结论

(1) 在相同条件下, 三种催化剂的催化效率依次为: 氢氧化钠 > 碳酸钠 > 硼氢化钠, 反应温度越高, 转化率越高。

(2) 在相同条件下, 三种催化剂对产品色泽的影响大小为: 氢氧化钠 > 硼氢化钠 > 碳酸钠, 温度越高, 反应时间越长, 色泽越深。

(3) 在工业生产中, 不仅要考虑成本和转化率, 还要考虑产品品质, 减小对设备的腐蚀, 做出满足需求的高品质产品。综合以上因素, 本实验最佳反应条件为 $n(\text{一氯甲烷}) : n(\text{12叔胺}) = 1.02 : 1$,

碳酸钠为催化剂, 水为溶剂, 反应温度 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间 4 h , 可生产高品质的1231产品, 其残余游离胺含量(相对阳离子活性物) 小于 0.3% (质量分数), 色泽小于 20 Hazen 。

参考文献

- [1] 王伟平. 阳离子季铵盐表面活性剂的合成及应用性质研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2009.
- [2] 李俊, 张勇杰, 李运玲, 等. 季铵盐杀菌剂的现状与发展趋势[J]. 日用化学品科学, 2015, 33(9):32-39.
- [3] 常青春. 季铵盐型阳离子表面活性剂的发展及应用[J]. 佳木斯大学学报, 2013(4):503-506.
- [4] 廖如俱. 一种抗静电剂十二烷基三甲基氯化铵生产装置: 201610662664. 3[P]. 2016-10-26.
- [5] 王旭, 宋双平, 王柏一, 等. 十二胺与十二烷基三甲基氯化铵复配浮选铁矿性能研究[C]//第十四届沈阳科学学术年会论文集(理工农医). 沈阳: 沈阳电子出版社, 2017:771-775.
- [6] 申云飞. 烷基三甲基氯化铵的合成与应用[J]. 表面活性剂工业, 1990(4):26-32.
- [7] 全国表面活性剂和洗涤用品标准化技术委员会. 表面活性剂 洗涤剂 阳离子活性物含量的测定 直接两相滴定法: GB/T 5174-2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [8] 全国表面活性剂和洗涤用品标准化技术委员会. 阳离子表面活性剂 脂肪基三甲基卤化铵及脂肪基二甲基苄基卤化铵: QB/T 1915-2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.

Catalytic Synthesis of Dodecyl Trimethyl Ammonium Chloride

CHEN Song, XIAO Jianping

Sichuan Flower's Song Fine Chemical Co., Ltd, Zigong, Sichuan 643000, China

Abstract: The optimum molar ratio of dodecyl dimethyl tertiary amine (Hereinafter referred to as: 12 tertiary amine) and methyl chloride was studied in a high pressure reactor. Under different reaction temperature and reaction time conditions, using sodium carbonate, sodium borohydride and sodium hydroxide as catalysts, the tertiary amine conversion and color of the synthesis of dodecyl trimethyl ammonium chloride (Hereinafter referred to as: 1231) were compared. The relationship curves of tertiary amine conversion and product color with reaction time and temperature were obtained. The results showed that when the molar ratio of raw materials $n(\text{chloroform})$ to $n(\text{12 tertiary amine})$ was $1.02 : 1$, sodium carbonate was used as the catalyst, the reaction temperature was $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, and the reaction time was 4 hours. The product had the best color and tertiary amine conversion rate, with a color less than 20 Hazen , a tertiary amine conversion rate of 99.5% , and a relative mass fraction of free amine to cationic active substance of less than 0.3% .

Keywords: dodecyl trimethyl ammonium chloride; cationic surfactant; catalysis; synthesis



创新工艺生产洗衣皂粉的研究

贺波 石荣莹

上海和黄白猫有限公司，上海，200231

摘要：采用脂肪酸和固体碱性原料直接干混法中和的创新工艺，制备符合行业标准QB/T 2387—2008的洗衣皂粉产品，通过对脂肪酸品种、固液态原料配比、加料顺序、中和搅拌时间的筛选，确定出直接中和法生产含皂洗衣粉的最佳生产工艺。

关键词：油酸；干混法；洗衣皂粉；节能生产；中和

中图分类号：TQ649 **文献标识码：**A **文章编号：**1672-2701(2023)07-35-07

近年来，含有部分脂肪酸盐（皂基）的洗衣皂粉因其天然、绿色、低泡、易漂洗等特点，越来越被消费者青睐。目前洗衣皂粉采用如下三种方式生产。

第一种是脂肪酸和液体碱氢氧化钠中和为脂肪酸钠，加入其他表面活性剂和助剂，经高塔喷雾干燥成洗衣皂粉。一般高塔喷雾干燥工艺中热风的温度在300℃以上，脂肪酸钠经高温分解产生难闻的气味，由于环保问题，目前大部分地区都不允许有

异味气体排放，所以限制了洗衣皂粉的生产；另外一个最大的问题是脂肪酸钠在高温下分解，使部分脂肪酸钠因分解挥发损失掉，造成非常大的浪费。

第二种生产方式是采用含量80%以上的原料皂粉，在洗衣粉后配生产工序加入，直接与洗衣粉混合制成洗衣皂粉。该方式虽然解决了上述第一种生产方式的问题，但存在一个很大的问题是溶解性差，皂粉放入水中时会漂浮在水面，脂肪酸钠在低温下溶解度较低，活性成分脂肪酸钠也不能全部发挥作用，因此该法也并不适合洗衣皂粉的生产。

作者简介：贺波，工程师。Email: bo.he@whitecat.cm。

第三种方法是为了克服上述两种方法的缺陷，把第二种方式中的80%含量皂粉原料一部分加入料浆中溶解、一部分在后配料直接干混入洗衣粉中，这个办法可部分减少洗涤时漂浮问题，但存在加入料浆中的原料皂粉溶解性差、料浆稠度高、生产能耗高、生产时有异味等问题。这样的配方生产成本也高于工艺1和工艺2，也不是最佳的生产工艺。

本研究采用在锥形双螺旋混合机内直接中和脂肪酸的创新方法来生产洗衣皂粉，可以避免上述3种生产洗衣皂粉工艺的不足之处，生产简便，节省能源。图1为高塔喷雾洗衣皂粉生产工艺流程图，可见高塔喷雾工艺流程跨度长、使用设备多、工艺复杂、生产难度高、能耗高；图2为创新工艺生产洗衣皂粉的工艺流程，可见创新工艺流程简单、设备少、能耗低，产品实现简便。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

油酸，泰柯棕化（张家港）有限公司；国标洗衣粉、JB01炭黑污布、JB02蛋白污布、JB03皮脂污布、RHLQ III型立式去污测定机，中国日用化学工业研究院；15 L锥形双螺旋混合机，上海申港机械

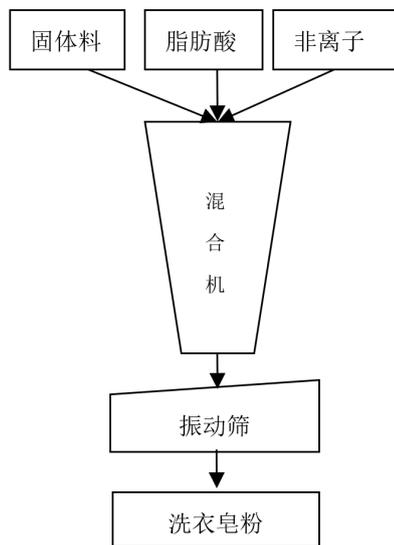


图2 创新工艺生产洗衣皂粉流程

厂；Datacolor 400测色仪，德塔颜色商贸(上海)有限公司；LHS-150HC- I 恒温恒湿箱，上海一恒科学仪器有限公司。

1.2 去污力测试

按照GB/T 13174—2021^[1]测试。以国标洗衣粉作为对照样，通过洗涤污布前后的白度差值的比值判定去污效果。

1.3 硬水配制

按照GB/T 13174—2021中7.1配制。

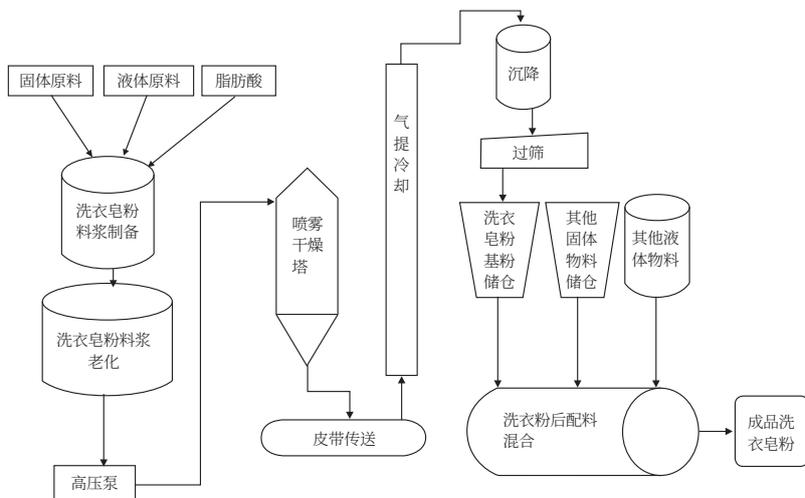


图1 高塔喷雾洗衣皂粉生产工艺流程

1.4 颗粒度

按照GB/T 13173—2021^[2]中5测试。

2 实验室小试配制样品

2.1 制备皂粉所需主要原料选择

(1) 脂肪酸的选择思路：一是为生产方便，需要选择凝固点低、室温为液态的脂肪酸，二是在中和完成后形成的脂肪酸钠的溶解性好，不会因为直接中和影响去污力。因油酸 $C_{17}H_{33}COOH$ 的凝固点 $\leq 8.0^{\circ}C$ ^[3]，室温时一般为液态。油酸钠的碳数为18，由于含有不饱和双键而增加了亲水性，它的水溶性好，而且起泡力和在冷水、温水中的去污力也较强^[4]。故采用油酸来中和皂粉，油酸的理化指标见表1。

表1 油酸的理化指标

项目	指标
外观	淡黄或棕黄色透明黏稠液体
酸值 (mgKOH) /g	190~205
水分/%	≤ 0.3
色泽 (Hazen)	≤ 200
脂肪酸组成 (/%) : C18 : 1不饱和	≥ 75

(2) 基粉的选择：为高塔喷雾产品，是空心颗粒，其中含有15%~20%的LAS-Na，以及一部分碱性物料；基粉的空心颗粒形状可提高对非离子的吸附能力、提升粉体外观，并利用其中的阴离子和皂粉生产时加入的非离子形成阴、非表面活性剂复配，提高产品的去污性能。

(3) 其他原料的选择：固体碱性物料、填充剂等选用洗衣粉常用原料。

2.2 实验室小试手工配制皂粉

(1) 实验室手工配制皂粉目的：验证笔者设计产品思路的可行性，主要观察手工配制皂粉的外观、

溶解性、视比重、去污力等指标，与高塔喷雾工艺的皂粉对比两者在上述指标方面是否有大的差别。

(2) 小试原料及配比见表2，该配方为符合中国轻工业行业标准QB/T 2387—2008^[5]洗衣皂粉标准的产品，配制数量为1 kg；配制方法为人工手动搅拌。

表2 实验室小试配方

原料名称	质量百分比/%
油酸	7~10
AEO ₉ 非离子表面活性剂	≤ 8
固体碱性物料	若干
基粉	若干
螯合剂	0.1~1.0
填充剂	平衡至100

(3) 实验结果

1) 粉体外观 (图3)：可见实验室手工配制皂粉外观颗粒均匀、不结团，粉体干爽不发黏，粉体颜色洁白均匀，气味正常，外观状态与高塔喷雾皂粉相似。

2) 粉体溶解性：设定溶解温度为25 $^{\circ}C$ ，称取待测样品3.00 g (精确到0.01 g)，在300 ml的250 ppm硬水条件下用搅拌棒搅拌30 s，静置5 min



图3 粉体外观

A.实验室手工配制皂粉外观；B.高塔喷雾皂粉外观。

后，直接观察液面的悬浮物，观察是否有油脂、未溶解的皂粉团浮在上面。

图4分别为高塔喷雾生产的皂粉和实验室手工配制皂粉溶解后的图片，从图中可以看出实验室手工配制皂粉都已溶解，没有不溶解的团块，没有油珠出现（可据此判断脂肪酸的中和程度），溶解性与高塔喷雾皂粉一致。

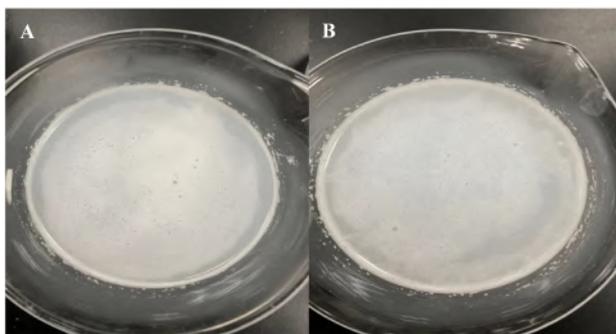


图4 粉体溶解性

A.高塔喷雾生产皂粉；B.实验室手工配制皂粉。

3) 粉体视比重、去污力：从表3去污数据可见，在未加蛋白酶和增白剂的情况下，炭黑污布、蛋白污布的去污比值大于1.0，皮脂污布的去污比值为1.0；上述去污力也说明应该使用中和工艺生产的皂粉中没有未中和脂肪酸存在，否则会严重影响去污力，也使笔者相信该研究的设计思路是可行的。粉体比重为668 g/L，比高塔喷雾法生产的洗衣皂粉高。

2.3 实验室锥形小设备中试

在实验室采用双螺旋锥形小设备中试（图5），数量为3 kg，主要目的为模拟车间大生产，研

表3 实验室手工配制皂粉去污力

污布种类	去污力
JB01炭黑	1.13
JB02蛋白	1.20
JB03皮脂	1.00



图5 实验室锥形双螺旋设备

究确定该产品的生产工艺条件，测试产品的大颗粒量、视比重、外观、内在指标，以论证车间试生产的可行性。

(1) 原料及配比：选择表1配方进行配制，配制数量为3 kg。

(2) 生产工艺条件研究：粉状类洗涤剂产品的生产工艺条件决定着产品的成型与质量，合适的工艺条件既可得到高质量的产品又可以提高生产效率，所以研究并确定合适的生产工艺条件也是该项研究的重要工作内容。表4为生产工艺条件研究，通过实验，最终选择工艺条件B。

中试产品结果见表5，各项目检测结果符合研究预期，可进行车间试生产。

3 车间试生产实验

3.1 试生产实验目的

根据实验室确定的工艺条件，试验该项研究的

表4 中试生产工艺条件研究

	工艺条件A	工艺条件B
工艺步骤	1.先加入部分固体碱性物料、基粉、填充剂、螯合剂, 搅拌1 min, 使物料混合均匀 2.边搅拌边加入油酸进行中和, 搅拌3 min 3.待油酸加入结束后, 再加入AEO ₉ 非离子表面活性剂进行搅拌, 搅拌2 min 4.加入剩余的固体碱性物料, 搅拌1 min 5.放料0.5 min	1.先加入部分固体碱性物料、基粉、填充剂、螯合剂, 搅拌1 min, 使物料混合均匀 2.边搅拌边加入AEO ₉ , 搅拌2 min 3.待AEO ₉ 加入结束后, 再加入油酸进行中和, 搅拌3 min 4.加入剩余的固体碱性物料, 搅拌1 min 5.放料0.5 min
实验现象及分析	粉体状态: 团块比较多, 粉有潮湿感 分析原因: 由于在中和搅拌时已将基粉颗粒打碎, 在步骤3时加入非离子表面活性剂使基粉无法很好地吸附	粉体状态: 外观洁白、均匀; 流动性好、无结块现象, 可以优选该工艺 分析原因: 先加入AEO ₉ , 基粉颗粒很快吸附AEO ₉ 变得湿润避免了在加料搅拌过程中基粉颗粒被打碎, 同时AEO ₉ 可以把其他固体物料粘结成颗粒, 颗粒之间形成空隙, 可防止后续脂肪酸中和时放热粘接, 也使中和后的皂粉具有很好的颗粒状外观

表5 中试产品结果

项目	实际结果	是否符合理论加量	说明
总活性物/%	18.5	符合	
干钠皂/%	8.5	符合	高塔喷雾生产皂粉干钠皂比理论值低1%~2%
视比重/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.714		
大颗粒(≥14目)/%	1		未通过14目筛网的数量
气味	无异味		

产品配方和生产工艺是否可规模化生产。

3.2 试生产实验配方

车间试生产实验所用原料及配比见表6。

3.3 车间试生产工艺

投料步骤同实验室小设备中试, 因配制量为1 t/缸, 原料投入量相比实验室有较大增加, 搅拌时间会有所延长, 具体如下。

步骤1: 先加入部分固体碱性物料、基粉、填充剂、增白剂、螯合剂, 搅拌1~2 min, 使物料混合均匀。

步骤2: 边搅拌边加入AEO₉, 搅拌时间为

表6 车间试生产实验所用原料及配比

原料名称	质量百分比/%
油酸	7~10
AEO ₉ 非离子表面活性剂	≤ 8
固体碱性物料	若干
基粉	若干
螯合剂	若干
酶制剂	若干
增白剂	若干
彩粒	若干
填充剂	平衡至100

4~6 min; 干燥蓬松的粉体在加入AEO₉后开始湿润(图6), 粉体开始下沉, 没有大的团块。



图6 试生产工艺加入AEO₉后粉体状态

步骤3: 待AEO₉加料结束后, 再加入油酸, 边加入边搅拌, 搅拌时间为4~6 min; 观察粉体有湿润感、没有结团。

步骤4: 待油酸加料结束后, 再加入剩余的固体碱性物料、彩粒、酶制剂, 搅拌1~3 min (观察彩粒在皂粉中分散均匀即可放料过筛)。中和完成后, 加入剩余的固体碱性物料, 使之前湿润的粉体变得干燥、流动性变好 (图7)。

步骤5: 放料过筛 (8目筛网)。



图7 试生产最终过筛前粉体状态

3.4 车间试生产产品理化指标及去污力

车间试生产样品各项指标 (表7) 符合QB/T 2387—2008《洗衣皂粉》标准中相应的理化指标规

表7 车间试生产产品理化指标及性能

项目	理化指标及性能
外观、气味	粉状颗粒均匀、自由流动不结团; 无异味
表观密度/(g·cm ⁻³)	0.73
干钠皂含量/%	8.45
总活性物含量/%	18.60
pH值	10.52
JB01污布去污力	1.31
JB02污布去污力	4.26
JB03污布去污力	1.22

定, 粉体颗粒均匀、无大团块, 通过8目筛的得率为98.2%, 去污力通过国标三块污布的测试。

3.5 车间试生产样品稳定性实验

(1) 稳定性实验目的: 检测皂粉长期存储后是否变味、变色; 检测内在指标是否有大的变化; 检测皂粉去污力。

(2) 稳定性实验条件: 恒温恒湿箱38 °C、85%相对湿度, 实验时间设定为30 d; 将车间试生产皂粉装入1 kg规格的袋中, 然后热烫封口放入实验箱中。

(3) 稳定性实验结果: 经4周稳定性实验, 车间试生产样品没有变色、无异味; 内在质量和去污力无明显降低, 产品的稳定性良好。

4 研究结论

(1) 经过实验室研究和车间大生产实验, 采用锥形双螺旋混合机油酸和固体碱性物料混合物直接中和方式, 可以生产出符合QB/T 2387—2008标准的洗衣皂粉, 并且可以规模化生产。

(2) 该方法工艺简便, 避免了脂肪酸钠在高塔喷雾干燥过程中的分解及异味产生, 成品皂粉得率超过98%、配方可灵活调节。



5 该工艺优缺点探讨及应用展望

5.1 优点

(1) 皂粉是天然原料来源的绿色环保型产品，因其采用传统生产法生产成本低及产生异味问题，使生产受到了极大的限制，只有极少数工厂可以生产，今后随着环保要求更加严格，传统皂粉生产方法会被逐渐淘汰，而该工艺直接中和法生产皂粉，完全符合当今提倡的绿色、环保、节能生产的要求，成功地解决了皂粉生产的难题，是洗涤剂行业一大科技进步与创新，具有非常好的应用前景。

(2) 该工艺生产皂粉不产生“三废”，避免高塔喷雾生产皂粉产生异味导致环保问题；在混合机内直接中和，没有脂肪酸钠的损失。

5.2 缺点

因油酸本身具有一定气味，制成的皂粉经过长时间存放，受环境温度、湿度等影响不排除有异味产生，选择一款合适的香精来提升产品香味、遮盖异味，也是一项重要的工作。

5.3 工艺应用展望

(1) 采用锥形双螺旋干混中和脂肪酸工艺适合高密度皂粉，采用该工艺生产的洗衣皂粉视比重一般在 $0.65\sim 0.75\text{ g/cm}^3$ ，与现在市售浓缩粉的视比重相似，为生产浓缩皂粉提供了新思路。

(2) 采用该工艺可灵活调节配方，比如可以降低脂肪酸钠的含量、提高非离子加量，生产去油污能力强、泡沫适中的含皂洗衣粉。或者可以生产高脂肪酸钠含量（ $\geq 20\%$ ）的皂粉中间品，将该中间品通过普粉后配工序加入基粉中，经过滚筒混合，生产符合QB/T 2387—2008标准的洗衣皂粉。

(3) 实际生产时，生产企业可将油酸和非离子在同一个计量缸内混合再进行中和搅拌，利用非离子的保温温度，更有利于脂肪酸中和。

(4) 也可尝试选择其他脂肪酸进行中和，比如采用气味比油酸更柔和的椰子脂肪酸进行中和，制成的皂粉气味会弱于油酸中和的皂粉。

参考文献

- [1] 全国表面活性剂和洗涤用品标准化技术委员会. 衣料用洗涤剂去污力及循环洗涤性能的测定: GB/T 13174—2021[S/OL]. (2021-10-01) [2023-05-23]. <http://www.csres.com/detail/361630.html>.
- [2] 全国表面活性剂和洗涤用品标准化技术委员会. 表面活性剂 洗涤剂试验方法: GB/T 13173—2021[S/OL]. (2021-12-01) [2023-05-23]. <http://www.csres.com/detail/366965.html>.
- [3] 冯培基. 化工产品手册: 日用化工产品[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 1999: 85-86.
- [4] 颜红侠, 张秋禹. 日用化学品制造原理与技术[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2011: 46.
- [5] 全国表面活性剂洗涤用品标准化中心. 洗衣皂粉: QB/T 2387—2008[S/OL]. (2008-09-01) [2023-05-23]. <http://www.csres.com/detail/185421.html>.

Research on Innovative Technology for Production of Laundry Soap Powder

HE Bo, SHI Rongying

Shanghai Hutchison Whitecat Company Limited, Shanghai 200231, China

Abstract: The innovative process of direct dry mixing neutralization of fatty acids and solid alkaline raw materials is adopted to prepare laundry soap powder products that meet the industry standard QB/T 2387-2008. The optimal production process for producing soap powder by direct neutralization method is determined by screening the variety of fatty acids, the ratio of solid and liquid raw materials, the feeding sequence, and the neutralization stirring time.

Keywords: oleic acid; dry mixing; laundry soap powder; reduce energy consumption; neutralization



甜菜碱和十六烷基三甲基溴化铵复配体系的性能研究

卢国强¹ 穆蒙² 唐绪涛¹ 张永民^{1,3*}

- 1.江南大学化学与材料工程学院合成与生物胶体教育部重点实验室,江苏无锡,214122;
- 2.中石化胜利油田博士后管理站,山东东营,257067;
- 3.浙江省绿色清洁技术及洗涤用品重点实验室,浙江杭州,310056

摘要: 为了应对高温、高盐油藏采收率差的问题,通过十二烷基羧基甜菜碱(B)和阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)进行组合,在80215.8 mg/L盐度下通过界面张力筛选出了最佳比例为 $m_{(B)} : m_{(CTAB)} = 5 : 5$ 。进一步在室内研究了该二元复合驱的耐盐耐温性、乳化性、润湿能力、静态吸附及洗油效率。结果表明,该二元复合驱具有较好的耐盐耐温性能,能在200539.4 mg/L盐度、130 °C下恒温稳定7 d后的界面张力依然能达到超低界面张力水平(10^{-3} mN/m)。除此之外,B-CTAB复合驱乳化性能优秀,85 °C下恒温24 h发现其析水率(析出水的体积占初始水相体积的百分比)为20%左右;并且该二元复合驱能将亲油表面变成亲水表面,玻璃板表面润湿性发生反转;45 °C下经过石英砂吸附7 d并未造成该复合驱的明显损失,其界面张力依然可以达到超低。85 °C下该二元复合驱的对油砂的洗油效率为68.58%,在水驱的基础上提高采收率18.58%以上。

关键词: 二元复合体系;耐温耐盐;乳化;润湿反转;抗吸附;洗油效率

中图分类号: TQ423 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701(2023)07-42-07

随着现代经济的发展,对石油这种不可再生资源的需求越来越大。近十年来,广大科研工作者对

于提高原油采收率进行了深入探究,三次采油技术作为一种新兴技术在石油开采方面起到了重要作用。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22072058, 21503094)

作者简介:卢国强,硕士研究生,主要研究方向为表面活性剂、油田化学。Email: lu_guoqiang@126.com。

*为通信作者:张永民, E-mail: zhangym@jiangnan.edu.cn。

目前油田采油主要利用化学驱三次采油技术,其中化学驱又分为聚合物驱、碱驱及表面活性剂驱^[1]。

然而一些高温、高盐油藏聚合物驱和碱驱无法满足采油要求^[2]。因此,众多研究者把目光转向了表面



活性剂驱。除此之外，石油开采中界面张力被认为是关键参数之一，表面活性剂是一类含有亲水和亲油结构，能有效降低界（表）面张力的物质，基于以上情况在化学驱油类别中又以表面活性剂驱为主。然而要想提高高温、高矿化度油藏的采收率，不仅要求表面活性剂有较低的油水界面张力，同时还要具备良好的乳化性能及润湿性，对于单一表面活性剂来说很难满足以上要求，因此开发一种复合驱成为新的方向^[3]。众所周知，甜菜碱是一种良好的耐温、低界面张力型表面活性剂^[4]，然而对于一些高矿化度油藏并不能获得较低的界面张力，因此笔者通过甜菜碱（B）和十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）进行复配，研制出一种耐盐耐温、低界面张力及良好乳化性能的二元复合体系，为高温、高盐油藏的开发提供了一定的借鉴。

1 实验部分

1.1 主要材料、试剂与仪器

氯乙酸钠、氢氧化钠、乙醇，分析纯，均购于上海泰坦科技股份有限公司；十二叔胺和十六烷基三甲基溴化铵均为分析纯，石英砂、玻璃板、硅油（H201）均购于国药集团化学试剂有限公司。

孤岛原油，工业品，中石化胜利油田分公司石

油工程技术研究院；模拟地层水，实验室自制，其离子含量如表1所示。

SVT20N旋转滴张力仪，德菲仪器有限公司；QL-861涡旋振荡器，其林贝尔仪器制造有限公司；OCA-40光学接触角测量仪，北京东方德菲仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 甜菜碱的合成

按照摩尔比1:1称取相应质量的叔胺和氯乙酸钠，加入固体物料质量1%的NaOH固体，并加入乙醇和水的混合物，机械搅拌并逐渐升温到80 °C，冷凝回流7 h左右，即得到目标产物。甜菜碱的合成路线如图1。

1.2.2 溶液的配制

本实验使用的表面活性剂溶液浓度为0.1 wt%，分别用模拟地层水I和模拟地层水II配制溶液。

1.2.3 性能测试

(1) 耐温耐盐：分别用模拟地层水I和模拟地层水II配制得到表面活性剂溶液，利用旋转滴张力仪测定45 °C下界面张力。另外，将表面活性剂溶液置于130 °C下恒温7 d，测定恒温后两种盐度下的界面张力。

(2) 乳化性：用模拟地层水I配制的0.1 wt%

表1 模拟地层水中离子种类及含量

模拟地层水	离子含量/g			矿化度/(mg·L ⁻¹)
	NaCl	CaCl ₂	MgCl ₂	
I	71.9474	4.7118	3.5566	80215.8
II	179.8685	11.7794	8.8915	200539.4

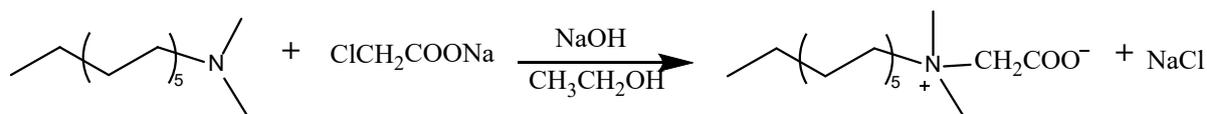


图1 甜菜碱的合成路线

表面活性剂溶液和原油按照体积比3:1进行混合,通过涡旋振荡器振荡1 min得到乳液,考虑油田的实际温度,因此在85 °C下观察乳液的稳定情况。

(3) 润湿性: 先将玻璃板用10 %的NaOH溶液处理24 h, 再将玻璃板上裹上一层硅油来模拟油湿表面, 其中一个玻璃板用B-CTAB复合驱表面活性剂溶液浸泡24 h, 另一份不做处理作为空白对照。利用光学接触角测定水在处理和未处理过的玻璃板上的接触角。

(4) 静态吸附: 按照固液比1:9进行静态吸附实验。在45 °C下静态吸附7 d, 每24 h摇动一次, 7 d后取上清液测定吸附后界面张力, 通过对比前后界面张力来评价吸附的强弱。

(5) 洗油实验

1) 称取老化好的油砂2.5 g放至100 ml密封瓶中, 称量得 m_1 。

2) 向密封瓶中加入模拟地层水I配制的B-CTAB表面活性剂溶液62.5 g, 充分混合后放入85 °C烘箱中静置48 h, 每12 h摇动一次。

3) 将静置后的样品溶液中漂浮的原油及瓶壁上黏附的原油用干净的棉纱蘸出, 并倒出表面活性剂溶液, 放在100 °C烘箱中烘至恒量, 得 m_2 。

4) 使用石油醚对3) 中样品进行原油洗脱, 直至石油醚无色。

5) 将4) 中洗脱尽原油的密封瓶置于100 °C烘箱中烘至恒量, 称量得 m_3 。

6) 按式1计算洗油率(δ)。

$$\delta = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 体系筛选

界面张力是筛选配方的重要参数。笔者测定了

模拟地层水I配制的一系列不同质量比的甜菜碱B和CTAB二元体系的界面张力, 其结果如图2所示。由图2可以看出, 五种比例下其界面张力均能达到 10^{-3} mN/m, 这说明该二元复配体系具有较大的窗口区间, 可调节性强, 相较于单独的甜菜碱和阳离子表面活性剂其界面张力均有明显降低, 这可能归因于二者存在于溶液中使得甜菜碱和阳离子表面活性剂是以复合体系的形式存在而不是单体, 这就减弱了溶液中的二价阳离子对甜菜碱的静电作用, 增加了复合体系的稳定性^[5]。另外, 质量比为5:5的体系8 min时就能达到超低界面张力, 并且在接下来的时间里能一直维持超低界面张力不变且相对于其他比例界面张力最低。然而, 考虑到类似于中原油田这种高含盐量的油田, 地层水矿化度达 1×10^5 mg/L以上^[6], 因此笔者进一步研究了基于模拟地层水II下的界面张力, 其结果如图3所示。在 20×10^4 mg/L矿化度以上依然能在40 min达到超低界面张力, 表明该组合具有良好的界面张力。因此 $m_{(B)} : m_{(CTAB)} = 5 : 5$ 为最优体系。

2.2 耐温耐盐性

上述考察了0.1 wt%的B和CTAB二元复合体系

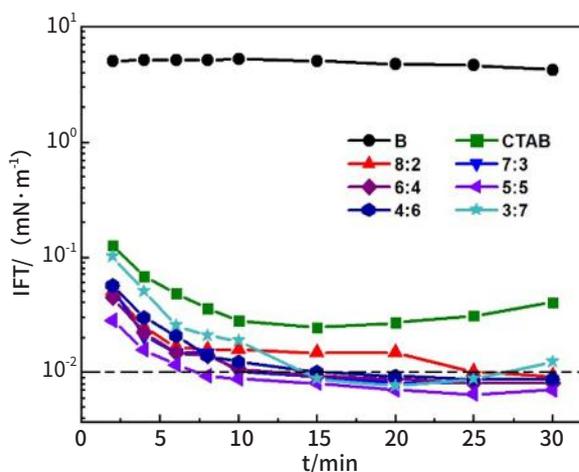


图2 模拟地层水I条件下B和CTAB在不同质量比下的界面张力

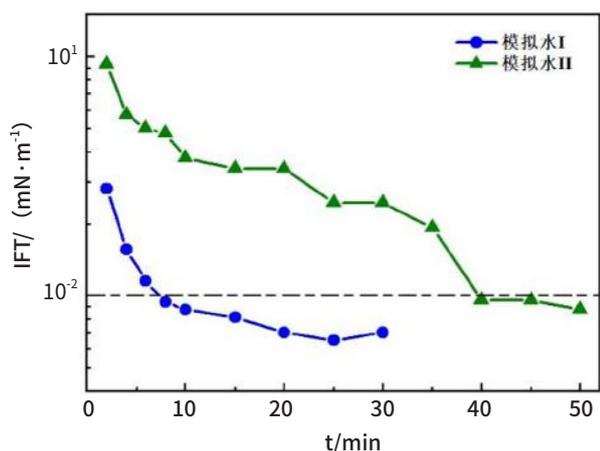


图3 B : CTAB (5 : 5) 在模拟地层水I和II条件下的界面张力

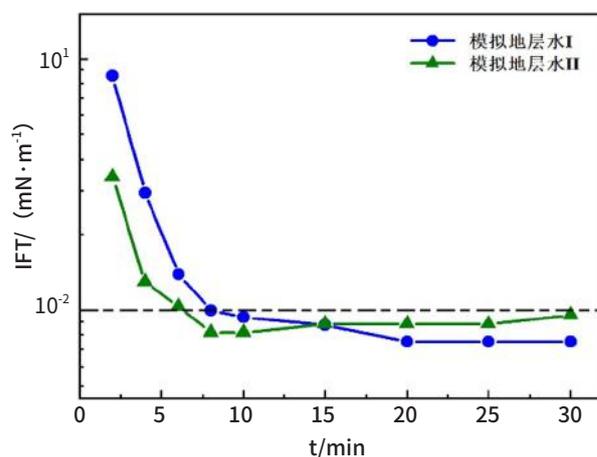


图4 模拟地层水I和II条件下130°C稳定7 d后的界面张力

在模拟地层水II条件下依然能实验超低界面张力。但是考虑到油田的实际矿化度及表面活性剂在油藏地层停留的时间，笔者进一步研究了在该矿化度下130 °C 稳定7 d后的界面张力大小，其结果如图4所示。从图4可知，0.1 wt%的5 : 5复配体系在130 °C条件下稳定7 d后其界面张力依然能达到 10^{-3} mN/m，在高温、高矿化度下该二元体系没有出现表面活性剂失活的现象，甚至能更快达到超低界面张力范围，表明该二元体系具有良好的耐温、耐盐性。

2.3 乳化性

表面活性剂的乳化能力的强弱对油藏采收率有较大的影响。乳化驱油是提高油藏采收率的重要手段^[7]。表面活性剂与残余原油之间发生乳化作用，

使残余油的流动阻力减小。除此之外，油水乳化后会堵塞油田中孔径较大的孔喉，改变液体的流动方向，扩大波及范围，从而提高采收率^[8]。例如，易凡等^[9]通过GEY-2阴离子表面活性剂和6501非离子表面活性剂组合得到强乳化复合驱。刘鹏等^[10]通过阴-非离子复合驱与原油之间进行乳化，85 °C下经过4 h析水率为30%，采收率大幅度提高。高温下，甜菜碱B和阳离子表面活性剂CTAB之间的乳化情况如图5所示，图5表现出该二元复合驱具有优秀的乳化能力，在85 °C下稳定24 h析出水相的体积占20 %左右，稳定48 h析出水相的体积约占40 %，这表明该复合驱能在高温下保持良好的乳液稳定性，这对于高温油田的乳化驱油是一个重要的参考、借鉴。

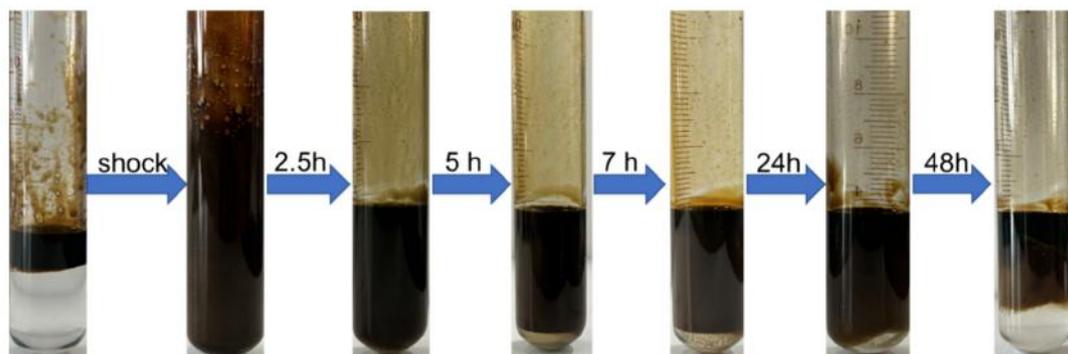


图5 85 °C下B-CTAB复合驱的乳化性能

2.4 润湿性

润湿性反转是评价驱油效率的重要参数。润湿性的改变会影响油水波及的范围及渗流规律^[11]。笔者研究了经过该二元体系处理后的在玻璃板上水接触角的变化，其结果如图6所示。研究表明，未经表面活性剂处理的玻璃板其水接触角为108.7°，属于亲油表面；相反，经过该二元体系浸泡处理后，其接触角为72.6°，亲油表面变得亲水，润湿性发生反转。特别是对于低渗透油藏润湿性反转能有效降低注入压力，另外，亲水表面能够有效减少原油在岩石表面的附着，使得驱替效果更好，有效提高采收率^[12]。

2.5 静态吸附

表面活性剂溶液在岩石上的吸附是造成表面活性剂有效浓度损失的主要原因，因此会进一步导致驱油效率降低^[13]。岩石表面的负电荷会对B-CTAB二元复合体系产生静电吸附作用，特别是该复合体系中的阳离子表面活性剂^[14]。因此，研究经过石英砂吸附后的二元复合驱能否达到超低界面张力是证明该体系抗吸附的重要手段，表2显示了该二元复合驱在石英砂上的吸附时间对界面张力的影响。笔者发现经过石英砂的吸附并没有影响该复合驱的界面张力达到超低水平，其结果如图7所示。这可能归因于两性离子的存在增加了阳离子表面活性剂在溶液中的稳定性，静电吸附作用使得阳离子更多的

是以复合体系存在于溶液中而不是单体。这表明该二元体系具有良好的抗吸附能力，这对于油田的实际应用来说会减少表面活性剂溶液的用量，能有效降低工业成本^[15]。

表2 在石英砂上的吸附时间对界面张力的影响

吸附时间	界面张力/ (mN·m ⁻¹)		
	初始	吸附3 d	吸附7 d
B-CTAB	0.006 48	0.006 48	0.007 56

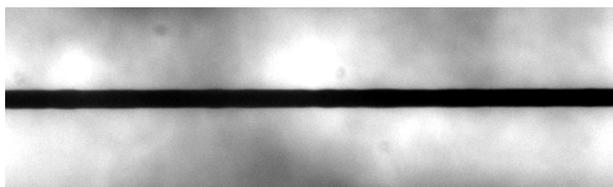


图7 吸附后的界面张力示意图

2.6 洗油实验

以往研究认为表面活性剂驱油主要依靠超低油水界面张力将原油驱出，但是表面活性剂和原油之间的界面张力受到很多因素影响，如温度、原油的性质等^[16]。除此之外，对于非均质化严重的低渗透油藏，过低的界面张力会导致窜流现象加剧。因此直接研究B-CTAB二元复合驱的洗油效率能更加直观地评价该复合驱的驱油性能好坏，图8显示了该二元复合驱的洗油过程。经过复合驱的洗涤，油砂中的原油逐渐驱出漂浮在表面活性剂溶液液面上，按照洗油公式得到该复合驱的洗油效率（ δ ）为

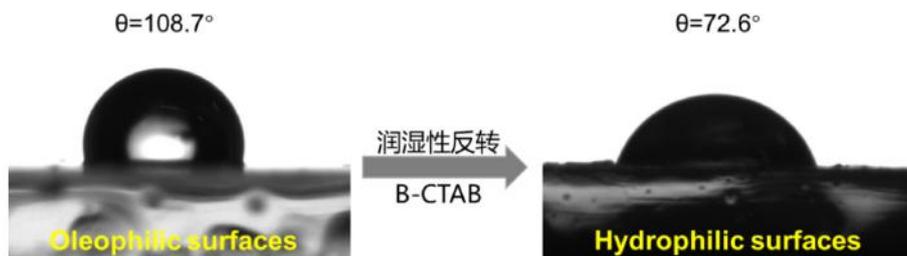


图6 B-CTAB复合驱对玻璃板表面的润湿性反转示意图

68.58%。然而，常规砂岩油藏水驱开采的采收率仅50%左右，而一些低渗、特低渗油藏的采收率甚至更低。因此该二元复合驱在水驱的基础上提高采收率18.58%以上，为油田的开发提供了一定的参考。

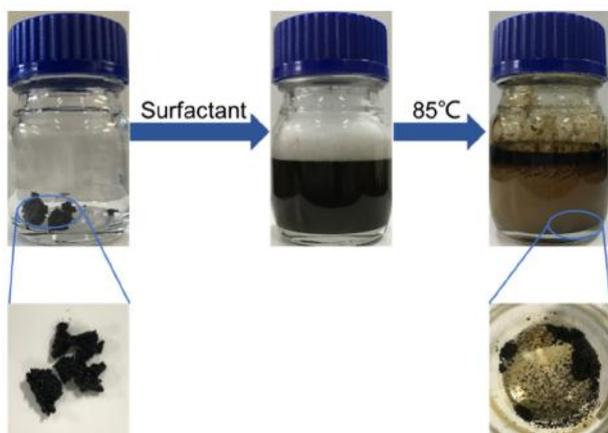


图8 B-CTAB复合驱的洗油过程

3 结论

本文对十二烷基甜菜碱（B）和阳离子表面活性剂CTAB进行了组合，探究了不同比例、不同矿化度下的界面张力，得到最佳组合比例B：CTAB=5：5（m/m），并进一步深入讨论了乳化、吸附、润湿等性能，主要结论如下。

（1）该复合驱具有良好的耐温耐盐性，在200 539.4 mg/L矿化度下界面张力能达到 10^{-3} mN/m；除此之外，在130 °C下恒温7 d依然能实现超低界面张力。

（2）该复合驱具有优秀的乳化性能，在85 °C下稳定24 h析水率约为20 %。

（3）经过该复合驱的处理能将亲油表面（ $\theta=108.7^\circ$ ）变成亲水表面（ $\theta=72.6^\circ$ ），润湿性发生明显反转。

（4）该复合驱经过石英砂吸附7 d后的界面张力依然能达到 10^{-3} mN/m，表明B-CTAB具有较好

的抗吸附能力。

（5）该复合驱的洗油效率为68.58%，相对于常规砂岩油藏及一些低渗透油藏的采收率提高了18.58%以上。

参考文献

- [1] XU H B. Advances in tertiary oil recovery technology[J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 2013(12): 3-4.
- [2] AN L Y, GUO L W, SHI Y, et al. Synthesis and Application of Compound Surfactant Oil Displacement System [J]. Contemporary Chemical Industry, 2022, 51(11): 2614-2617.
- [3] PANNU S, PHUKAN R, TIWARI P. Experimental and simulation study of surfactant flooding using a combined surfactant system for enhanced oil recovery[J]. Petroleum Science And Technology, 2022, 40(23): 2907-2924.
- [4] ZHONG Q L, CAO X L, ZHU Y W, et al. Studies on interfacial tensions of betaine and anionic-nonionic surfactant mixed solutions[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 311(1/3): 113262.
- [5] HAN X, CHENG X H, WANG J, et al. Application of Anion-Cation Pair Surfactant Systems to Achieve Ultra-Low Oil-Water Interfacial Tension[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2012, 28(1): 146-153.
- [6] ZHANG Q L, GONG B Q, YAN J N, et al. Drilling fluids for special wells in Zhongyuan oilfield[J]. Drilling Fluid and Completion Fluid, 2005(4): 12-15.
- [7] LI X X, YUE X A, ZOU J R, et al. Effect of in-situ emulsification of surfactant on the enhanced oil recovery in low-permeability reservoirs[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022(634): 127991.
- [8] YUAN G Y. Research progress of the emulsification mechanism in chemical flooding and the new technology of emulsification displacement[J]. China Surfactant Detergent and Cosmetics, 2019, 49(1): 44-50.
- [9] YI F, CHEN L, SHI T, et al. Study and Application of Strong Emulsion Composite Surfactant Flooding System[J]. Oilfield Chemistry, 2022, 39(3): 466-473.
- [10] LIU P, WANG Y F, ZHANG G P, et al. Study of emulsification effect on oil recovery in surfactant flooding[J]. Oil and Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2014, 21(1): 99-102.

- [11] CHEN J, HUANG Z Y, LIU D F, et al. Wettability reversal of reservoir rock surface through surfactant stabilized microemulsion[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2022, 25(4): 527-536.
- [12] REN X H, LIU B, LI Y F. Application of wettability reversal agent in low permeability and bottom water oil reservoir[J]. Fault-Block Oil and Gas Field, 2008, 15(5): 72-74.
- [13] JIAN G, PUERTO M, WEHOWSKY A, et al. Characterizing adsorption of associating surfactants on carbonates surfaces[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 513: 684-692.
- [14] XU H, XU Y. Study of the Complex System of Fatty Alcohol Polyoxyethylene Ether Carboxylate and Alkyl Betaine for Heavy Oil Recovery[J]. Tenside Surfactants Detergents, 2017, 54(6): 546-550.
- [15] ZHAO H N, CHENG X H, ZHAO O D, et al. Mixed Cationic and Anionic Surfactant Systems Achieve Ultra-Low Interfacial Tension in the Karamay Oil Field[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2014, 30(4): 693-698.
- [16] CAO G S, LI D, CHEN S L, et al. Study on oil washing efficiency based on different surfactants[J]. Chemical Engineer, 2021(6): 73-76.

Study on the Properties of Binary System of Betaine and Cetyltrimethylammonium Bromide

LU Guoqiang¹, MU Meng², TANG Xutao¹, ZHANG Yongmin^{1,3*}

1. Key Laboratory of Synthesis and Biocolloid, Ministry of Education, College of Chemistry and Materials Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China;
2. Postdoctoral Scientific Research Working Station of Shengli Oilfield, SINOPEC, Dongying, Shandong 257067, China;
3. Key Laboratory of Green Cleaning Technology and Detergents, Hangzhou, Zhejiang 310056, China

Abstract: To cope with the poor recovery of high temperature and high salt reservoirs, the best ratio of $m_{(B)} : m_{(CTAB)} = 5 : 5$ was screened by interfacial tension at 80215.8 mg/L salinity using a combination of dodecyl betaine (B) and cationic surfactant cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB). The salt and temperature resistance, emulsification, wettability, static adsorption and oil washing efficiency of this binary composite drive were further investigated indoors. The results show that the binary composite drive has excellent salt and temperature resistance, and the interfacial tension can still reach the ultra-low interfacial tension level (10^{-3} mN/m) after 7 days with constant temperature stabilization at 200539.4 mg/L salinity and 130°C. In addition, the emulsification performance of B-CTAB compound drive is excellent, and the water evolution rate (the volume of evolutionary water as a percentage of the initial aqueous phase volume) is about 20% at a constant temperature of 85°C for 24 h, and the demulsification speed is slow. Moreover, the binary composite drive can turn the lipophilic surface into hydrophilic surface, and the wettability of the glass plate surface is reversed; the composite drive does not lose significantly after 7 days of quartz sand adsorption at 45°C, while the interfacial tension can still reach ultra-low. The oil washing efficiency of this binary composite drive for oil sands at 85°C is 68.58 %, which improves the recovery by more than 18.58 % on the basis of water drive.

Keywords: binary system; temperature and salt resistance; emulsification; wettability inversion; anti-adsorption; oil washing



层状结晶二硅酸钠质量稳定性研究 ——相变特性分析

许海涛

山东冠林企业发展有限公司, 山东东营, 257091

摘要: 利用XRD法研究了层状结晶二硅酸钠(HSST-II)在蒸馏水、硬水、普通洗衣粉、自然存放等条件下的稳定性及相变情况, 从中找到相变规律, 发现某些结果与有些文献描述的不一致。研究发现HSST-II在低温低浓度蒸馏水中不稳定, 易向无定型转变; 在高温高浓度蒸馏水中不稳定, 易向无定型及 β 相转变; 在硬水中比较稳定; 在普通洗衣粉制浆喷雾干燥工艺中不稳定, 易向 α 相转变; 自然存放1年以及所生产的浓缩洗衣粉在敞开包装后自然存放1年, 也没有发现晶相破坏的迹象, 说明自然吸潮对HSST-II晶相影响不大, 适宜后配料工艺生产浓缩洗衣粉。

关键词: 层状结晶二硅酸钠; HSST-II; 质量稳定性; 相变特性分析

中图分类号: TQ649.62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701(2023)07-49-07

三聚磷酸钠(STPP)由于具有超强的软化水能力以及与洗衣粉其他成分具有良好的配伍性, 被公认为是优良的洗涤剂助剂。但STPP的大规模使用对环

境有明显的污染, 是水体富营养化的污染源之一。对于这个问题, 日本的措施是全面禁止使用STPP; 美国、加拿大、德国、荷兰、瑞士等国在部分地区禁止使用STPP; 我国的太湖、滇池、深圳、环渤海地区等也禁止使用STPP。目前替代STPP作为洗涤

作者简介: 许海涛, 质量工程师, 主要研究方向为质量管理技术与应用。E-mail: xhtsgl@163.com。

剂助剂的材料有：4A沸石、层状结晶二硅酸钠（简称层状二硅酸钠或层硅）、偏硅酸钠、碳酸钠、氮川三乙酸钠、EDTA等多种材料^[1]。

层状硅酸钠是一类具有插层化合物特点的无机晶体，它们的网格由硅、氧四面体组成，钠的作用是处于层间的柱撑物，具有阳离子交换性质。早在1986年，德国Hoechst公司就推出化学组成为 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1.7\sim 3.5$ 的高钠含量层状硅酸钠；该产品分为 α （称为SKS-5）、 δ （称为SKS-6）、 β （称为SKS-7）等晶相；靠一般的化学分析方法，通常难以鉴别其物相，需要采用X射线衍射谱（X-ray diffraction spectrum, XRD谱）或者 ^{29}Si 和 ^{23}Na 固态高速变角核磁共振图来确定其结构^[2]。根据文献报道，它们有11种不同组成的物质，比较典型的有Kenyaite（化学组成为 $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45}\cdot\text{XH}_2\text{O}$ ）、 δ 相层状二硅酸钠（化学组成为 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ）、Kanemite（化学组成为 $\text{NaHSi}_2\text{O}_5\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）^[1]。其中用作无磷洗涤剂助剂， δ 相层状二硅酸钠的使用效果比较好。原因有6条：①钠含量相对较高，具有比较高的钙、镁交换容量，与钙、镁离子交换能力分别达到300 mg CaCO_3/g 和400 mg MgCO_3/g 以上；②含水比较低（包括游离水和结晶水），有效成分高，具有较高的活性碱度，pH缓冲能力强，对油污的浸透、乳化和分散性能优良；③具有独立的去污能力，去污性能接近STPP；④自身具有一定的分散性能，对污垢的悬浮性、抗絮凝、抗再沉积能力强；⑤能提高漂白剂（如过碳酸钠）的贮存寿命，而且还有很好的协同漂白效果；⑥与表面活性剂具有良好的协同效应，而且对表面活性剂的吸附能力高达30%，适合生产浓缩及超浓缩洗衣粉。

层状结晶二硅酸钠具有如此多的功能优势，吸引了众多学者^[1-15]的关注和研究。但是大多数学者^[2-6]认为层状二硅酸钠在蒸馏水中不稳定，会发生晶相改变，因此普遍认为不能用于洗衣粉前配料，限制了其推广应用。一部分学者^[2-5]认为SKS-6在蒸馏水中不稳定会变成SKS-7，即 δ 相变成 β 相；也有学者^[6]引用文献说SKS-6在蒸馏水中有转晶现象，转化为SKS-5，即 δ 相变成 α 相；另外有学者^[7]通过去污实验认为能用于前配料，且前配料的去污效果好于后配；还有学者^[8-9]认为大量吸水后晶相不稳定，变成无定型。相同问题产生如此多的不同看法，因此笔者下面利用XRD法进一步研究验证SKS-6在蒸馏水、硬水、普通洗衣粉、自然存放等条件下的相变特性。

1 层状结晶二硅酸钠晶体结构

层状二硅酸钠主要有三种晶体结构： α 相（SKS-5）、 σ 相（SKS-6）、 β 相（SKS-7），XRD谱见图1、图2和图3^[10]；工业产品是以 σ 相为主的混合物， σ 相含量一般大于80%。其中 σ 相钙离子交换容量大，达到350 mg CaCO_3/g 以上； α 相钙离子交换容量仅为180 mg CaCO_3/g 左右； β 相钙离子交换容量为230 mg CaCO_3/g 左右。另外研究发现^[10]， σ 相钙离子交换速率最快，依次是 σ 相 $>$ β 相 $>$ α 相。由于 σ 相钙离子交换容量大、速率快，因此助洗效果最好；在生产应用时如果 σ 相转变成 β 相或 α 相，势必会降低软化水能力及助洗效果。

由XRD谱图1、图2和图3特征峰数据分析： α 相和 δ 相是纯相；而 β 相中在 $2\theta=18.2^\circ$ 的位置有 δ 相的衍射特征，根据相对衍射强度计算， δ 相的含量大致在10%。

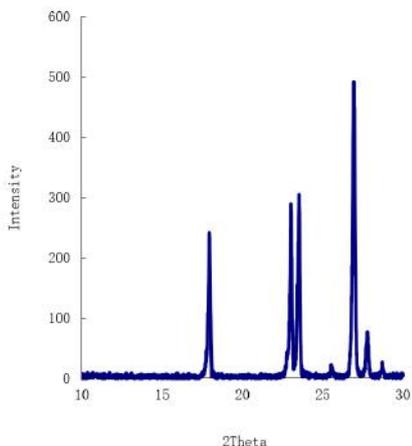


图1 α相XRD谱

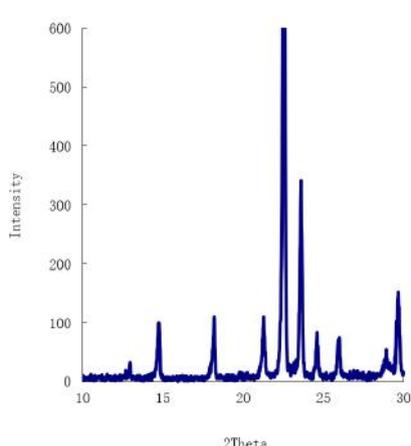


图2 δ相XRD谱

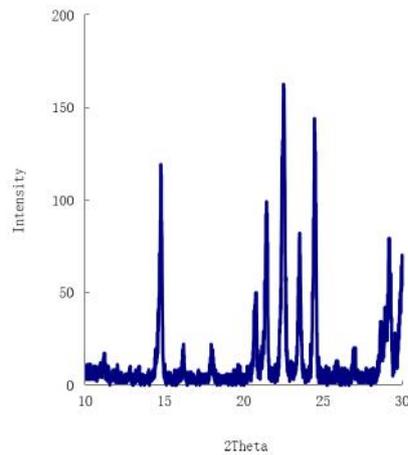


图3 β相XRD谱

2 SKS-6和HSST-II 晶体结构分析

2.1 科莱恩公司SKS-6晶型测定

科莱恩SKS-6被公认为是以δ相为主的层状二硅酸钠，其XRD谱见图4^[16]，由图4特征数据对照图1、图2、图3分析：SKS-6是以δ相为主的三相混合物，其中在d=4.28等位置有少量的β相，在d=3.30等位置有少量的α相，根据衍射强度分析δ相含量在85%左右。

2.2 HSST-II 晶型测定

(1) 样品：HSST-II，（HSST-II型层状结晶二硅酸钠），实验室合成。

(2) 仪器：X射线衍射仪，荷兰帕纳科公司；型号：X' Pert PRO MPD。

(3) 方法：参照X射线衍射仪的操作规程， $2\theta=10^\circ\sim 50^\circ$ 。

(4) 结果：HSST-II的XRD谱见图5。

由图5特征峰数据及衍射强度对照图4、图1分析：HSST-II也是以δ相为主的层状二硅酸钠，是含有少量α相的两相混合物，不含β相；根据衍射强度分析δ相含量在90%左右，δ相晶体结构略好于SKS-6。所以笔者下面用HSST-II做层状结晶二硅酸钠的相变特性分析实验。

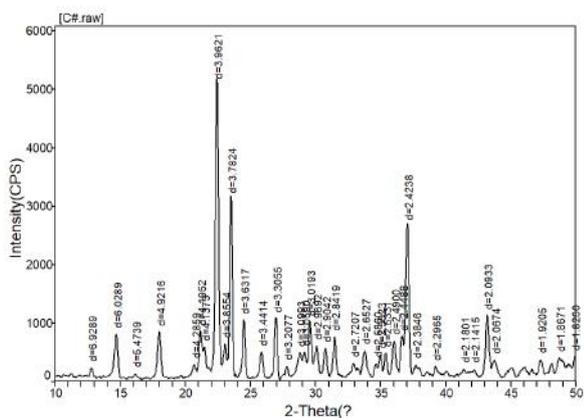


图4 SKS-6 XRD谱

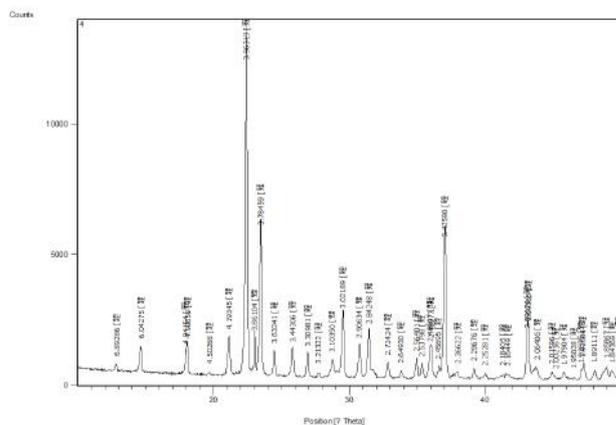


图5 HSST-II XRD谱

3 HSST-II 在低温水溶液中的相变特性

3.1 低温蒸馏水中的相变

称取HSST-II原样10 g放入到盛有100 ml蒸馏水的烧杯中，搅拌均匀后在25 °C条件下恒温45 min，然后过滤，过滤产物在400 °C马弗炉中干燥5 min得到样品，样品的XRD谱见图6。

由图6特征峰数据及衍射强度对比图5分析：HSST-II经过25 °C蒸馏水45 min浸泡后，结晶度下降了90%以上，大部分变成了无定型，在 $2\theta = 22.4^\circ$ 等位置显示保留了约8%的 δ 相晶体；说明HSST-II在蒸馏水中不稳定，在蒸馏水的稀溶液中，即使低温但经长时间浸泡，晶体结构也大部分被破坏，变成以无定型为主含有少量 δ 相的混合物，但由特征峰数据分析没有生成 β 相。

3.2 低温硬水中的相变

称取HSST-II原样10 g放入盛有100 ml、0.005 mol/L CaCl_2 溶液的烧杯中，搅拌均匀后在25 °C条件下恒温45 min，然后过滤，过滤产物在400 °C马弗炉中干燥5 min得到样品，样品的XRD谱见图7。

由图7特征峰数据和衍射强度对照图5、图6分

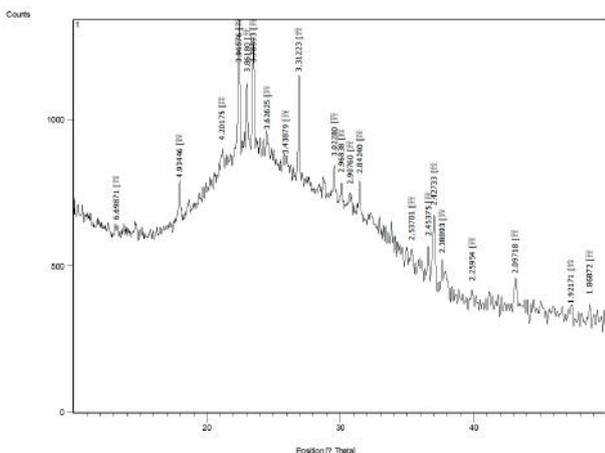


图6 HSST-II 经25 °C蒸馏水浸泡后的XRD谱

析：HSST-II在硬水中比较稳定，在 CaCl_2 溶液中虽经长时间浸泡，但由 $2\theta = 20^\circ \sim 25^\circ$ 等位置显示还保留了约50%的 δ 相晶体，原因是HSST-II在硬水中钠离子和钙离子进行交换，交换后钙离子占据了钠离子的位置，从而稳定了其晶体骨架。 δ 相晶体保留率与水中的钙离子浓度有关，当溶液中有足够的钙离子来满足交换，则 δ 相晶体保留率会相应提高。由图7特征峰数据及衍射强度还发现，原样中 α 相晶体没有明显变化，同样也没有生成 β 相晶体。由此可见层状二硅酸钠在硬水中的稳定性要明显好于在去离子水中的稳定性。

4 HSST-II 在高温水溶液中的相变特性

4.1 高温蒸馏水中的相变

称取HSST-II原样10 g放入称量瓶，按质量1 : 1加入蒸馏水后，在密闭及60 °C条件下恒温45 min，然后在400 °C马弗炉中干燥5 min得到样品，样品的XRD谱见图8。为了更准确地反映HSST-II在高温蒸馏水中的相变特性，笔者采用浸泡物在400 °C的马弗炉中干燥的方法，而不同于文献^[2-5]认为的对浸泡物进行喷雾干燥（入口空气温度

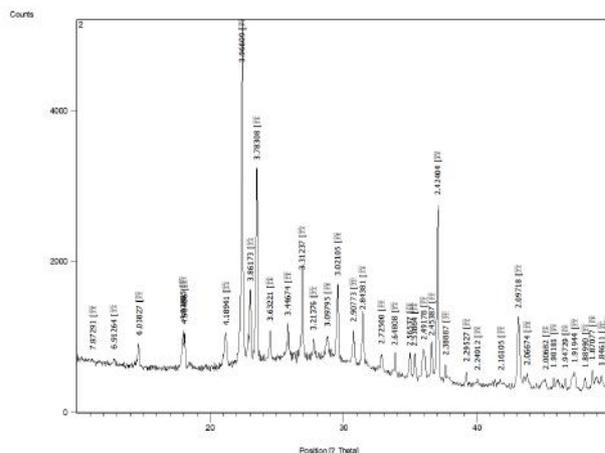


图7 HSST-II 经25 °C硬水浸泡后的XRD谱

170 °C，出口空气温度80 °C)。笔者认为HSST-II的相变主要发生在与高温蒸馏水的浸泡过程，而不是在干燥过程。

4.2 普通洗衣粉中的相变

为了考察HSST-II在普通洗衣粉前配料工艺中的相变，笔者按配方LAS：水玻璃（模数2.4，干基）：纯碱：HSST-II：元明粉：H₂O=15：8：15：12：50：100（质量比）配制料浆，制浆后老化45 min（料浆温度控制在60~65°C），然后进行喷粉实验，进风温度380 °C，出风温度110 °C，做成的洗衣粉XRD谱见图9。

由图8特征峰数据及衍射强度对比图5、图4、图3分析：HSST-II在与蒸馏水质量比1：1混合，在60 °C条件下恒温45 min后，结晶度下降了约35%（转化为无定型），另外在d=4.14等位置生成了约8%的β相晶体，原样中α相晶体没有明显变化。说明HSST-II在高温蒸馏水中，但由于浓度（固含量50%）很大，δ相晶体还是比较稳定的，其中有约35%转化为无定型，约8%转化为β相晶体。这与文献^[2-5]的观点不完全一致。由3.1和4.1的实验结果得出：在蒸馏水中影响层状二硅酸钠稳定

性的主要因素是溶液的浓度，其次是温度和时间；在蒸馏水的稀溶液中，即使在常温下也会很快转变成以无定型为主；而如果与蒸馏水按质量1：1混合，即使在高温60 °C条件下，δ相晶体也会保留很长时间。

由图9中2θ=22.4°、23.0°、23.5°、26.9°等特征峰数据和衍射强度对照图5、图1分析：以δ相为主的HSST-II，在经过制浆喷雾干燥后变成以α相为主；说明HSST-II在普通粉的前配料工艺中不稳定，δ相有向α相转变的趋势。δ相转变成α相后，带来软化水能力的大幅下降，这样势必影响助洗效果，带来洗衣粉去污力的下降和灰分的增加，所以不能用于普通洗衣粉前配料工艺；这与文献^[7]认为的能用于普通洗衣粉前配料，且前配料去污效果好于后配料的观点不一致。

5 HSST-II在自然存放条件下的相变特性

5.1 HSST-II原样在自然存放条件下的相变

将HSST-II原样100 g裸露于空气中1年，空气湿度60%~70%，平均气温20 °C；发现样品吸潮结快，质量增加近20%。为了考察相变情况，取结快

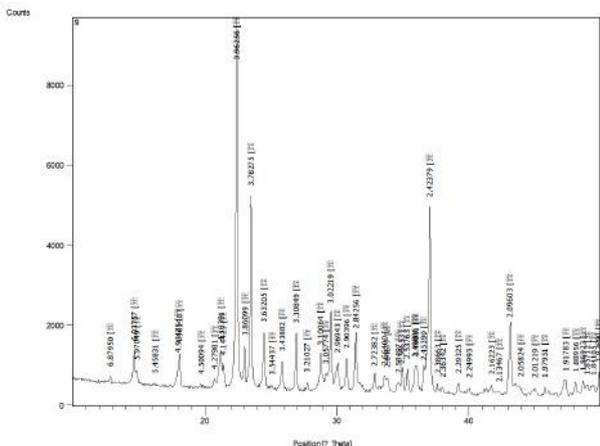


图8 HSST-II经60 °C蒸馏水质量1：1浸泡后的XRD谱

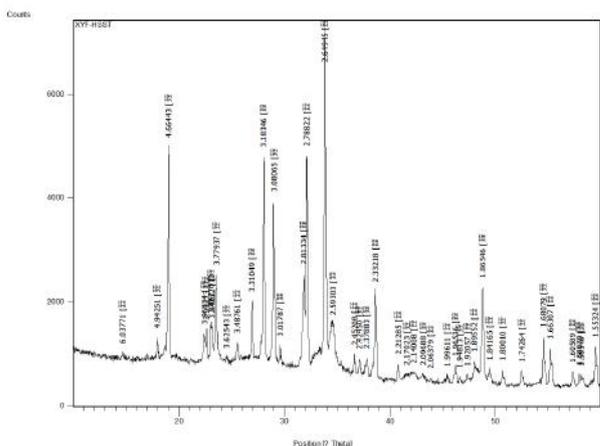


图9 用HSST-II生产的普通洗衣粉的XRD谱

的样品10 g, 在400 °C马弗炉中干燥5 min, 然后对其做晶相鉴定, XRD谱见图10。

5.2 用HSST-II生产的浓缩洗衣粉在自然存放条件下的相变

为了考察用HSST-II生产的浓缩洗衣粉经长时间吸潮, 是否产生晶相变化的情况, 笔者选用采用HSST-II后配料生产的无磷浓缩洗衣粉做试验。实验条件和5.1的实验条件完全相同; 然后对吸潮后的洗衣粉做晶相鉴定, XRD谱见图11。

由图10特征峰数据及衍射强度对照图5分析: HSST-II在经过1年的长时间吸潮后, 结晶度没有明显变化, 还是以 δ 相为主的晶体; 只是 $2\theta=22.4^\circ$ 、 23.5° 等位置的晶面间距略有增大, 说明HSST-II经过长时间吸潮后, 晶体结构没有破坏, 也没有向其他相转变。显然在自然存放的条件下, 对HSST-II的晶相影响不大, 适合后配生产浓缩洗衣粉。

由图11特征峰数据对照图5分析: 用HSST-II生产的浓缩洗衣粉, 虽经1年吸潮实验, 但由 $2\theta=20^\circ\sim 25^\circ$ 的特征峰数据和衍射强度可以看出, 还是以 δ 相为主的晶体结构; 说明自然吸潮对浓缩洗衣粉中HSST-II的晶相影响不大。图11中 δ 相的衍射强度明显低于HSST-II原样的衍射强度, 一是因为

所生产的浓缩洗衣粉加入HSST-II的量有限, 二是因为还含有其他晶体结构的物质, 从而降低了 δ 相的衍射强度; 而不是因为经长时间吸潮, δ 相晶体结构转变成无定型。因此可以看出HSST-II和浓缩洗衣粉的其他成分复配储存稳定性良好。

6 结论

(1) HSST-II是以 δ 相为主的层状结晶二硅酸钠, δ 相含量约90%。

(2) HSST-II在蒸馏水的稀溶液中不稳定, 易向无定型转变; 在高温高浓度蒸馏水中不稳定, 部分转变成无定型、少量转变成 β 相。在蒸馏水中影响HSST-II稳定性的因素主要是溶液浓度, 其次是温度和时间。

(3) HSST-II在硬水中比较稳定, 原因是以离子交换(为主)来软化水, 交换后的钙镁离子占据了钠离子的位置, 从而稳定了其晶体骨架。

(4) HSST-II在普通洗衣粉制浆喷雾干燥工艺中不稳定, δ 相有向 α 相转变的趋势, 变成以 α 相为主的晶体结构。

(5) HSST-II在自然存放的条件下稳定, 自然存放1年, 没有发现晶相破坏的迹象, 说明适合生

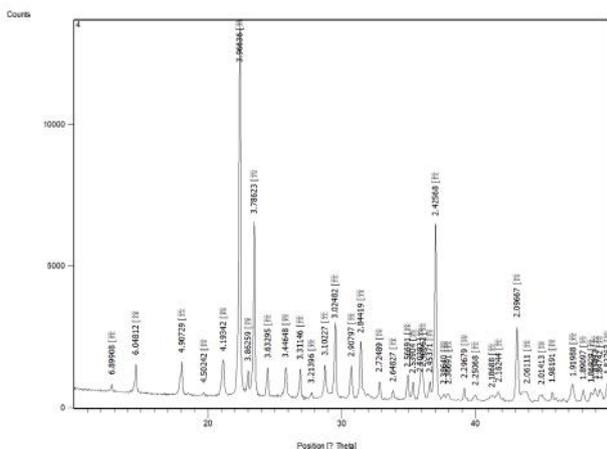


图10 HSST-II经吸潮实验后的XRD谱

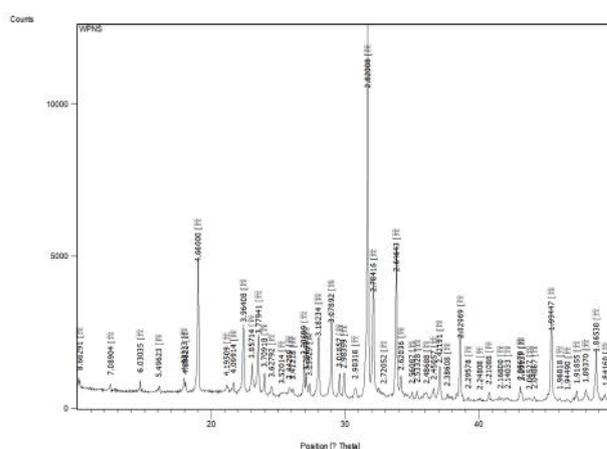


图11 用HSST-II生产的浓缩洗衣粉经吸潮实验后的XRD谱



产浓缩洗衣粉。

(6) 用HSST-II生产的浓缩洗衣粉, 自然存放1年, 也没有发现晶相破坏的迹象, 说明HSST-II和浓缩洗衣粉的其他成分复配储存稳定性良好。

参考文献

- [1] 廉根旺, 许海涛, 徐红. 无磷洗涤剂助剂 δ 相层状二硅酸钠的快速合成研究[J]. 中国洗涤用品工业, 2003(4): 62-64.
- [2] 杜志平, 陆用海. 洗涤剂的一些研究进展[C]. (第五届中国日用化学工业研讨会论文集, 广州, 2005: 69-73.
- [3] 王明娟. 助洗剂层状结晶二硅酸钠的性能、制备及配方应用[J]. 中国洗涤用品工业, 2001(1): 34-37.
- [4] 徐生庚. 层状结晶二硅酸钠(代磷助剂)的研究与讨论[J]. 中国洗涤用品工业, 2003(2): 60-63.
- [5] 徐红, 杜志刚, 杜光辉, 等. 层状二硅酸钠—新一代无磷洗涤剂[J]. 日用化学品科学, 2000, 23(4): 25-27.
- [6] 徐红, 朱海洋, 李有林, 等. 新型无磷洗涤剂层状二硅酸钠的合成与性质研究[J]. 日用化学工业, 2001, 31(4): 15.
- [7] 郑巧东, 严惠卿. 层状结晶二硅酸钠在合成洗涤剂中的试用[J]. 中国洗涤用品工业, 2002(2): 40-42.
- [8] 余丽秀, 王立卓, 孙亚光. 结晶性层状硅酸钠的性能和应用[J]. 日用化学工业, 2001, 31(4): 67-68.
- [9] 徐红. δ 相层状二硅酸钠的研究进展[J]. 日用化学工业信息, 2002(2): 3.
- [10] 杜志刚, 徐红, 刘雷, 等. 新型无磷洗涤剂助剂层状二硅酸钠特性的比较[J]. 日用化学工业, 2005, 35(3): 153.
- [11] 杜志刚, 范武刚, 徐红, 等. δ -层状二硅酸钠的稳定性研究[J]. 科技情报开发与经济, 2002, 12(3): 115-116.
- [12] 杜志平, 史东, 刘晓英, 等. 新型洗涤剂 δ -层状硅酸盐应用性能研究初探[J]. 日用化学品科学, 2000, 23, 增刊1: 207-210.
- [13] 周明义, 乔辉, 焦翠云. 新一代无磷洗衣粉助洗剂—层状结晶二硅酸钠[J]. 现代化工, 1999, 19(6): 18-20.
- [14] 董晋湘, 徐红, 李晋平. 硅系无机代磷助剂的近期研究进展简介[R]. 中国洗涤用品行业年会会刊, 昆明, 2003: 51-60.
- [15] 董晋湘, 徐红, 杜志刚, 等. 层状二硅酸钠及制备: ZL01121390.6[P]. 2003-02-12.
- [16] 全国表面活性剂和洗涤用品标准化技术委员会. 层状结晶二硅酸钠试验方法 δ 相层状结晶二硅酸钠定性分析 X射线衍射仪法: GB/T 19421.1—2003[S/OL]. (2004-06-01) [2023-05-26]. <http://www.csres.com/detail/59815.html>.

Study on the Quality Stability of Layered Crystalline Sodium Disilicate —— Analysis of Phase Transformation Characteristics

XU Haitao

Shandong Guanlin Enterprise Development Co., Ltd, Dongying, Shandong 257091, China

Abstract: In this paper, the quality stability and phase change of crystalline layered sodium disilicate (HSST-II) in distilled water, hard water, ordinary washing powder, natural storage and other conditions were studied by the method of XRD. The stability and phase transition under different conditions were investigated, and some results were found to be inconsistent with those described in some literature. The research results found that HSST-II is unstable in low temperature and low concentration distilled water and tends to change into unformed phase easily. It can also change into unformed phase or β phase easily in high temperature and high concentration distilled water. It's comparative stable in hard water. It will change into α phase easily in the spray-drying process of ordinary common washing powder. We also found that the crystal phase of HSST-II is not destroyed in natural storage for a year and the crystal phase of the concentrated washing powder produced with HSST-II in natural store for a year is not destroyed too. The natural moisture absorption has little effect on the crystal phase of HSST-II, and it is suitable for the production of concentrated laundry detergent using a post ingredient process.

Keywords: crystalline layered sodium disilicate; HSST-II; quality stability; phase change characteristic analysis



聚乙二醇系列产品中甲醛、乙醛、丙醛含量的测定

苏桂艳 杨明润 宋璐璐

江苏斯尔邦石化有限公司，江苏连云港，222000

摘要：利用O-(4-硝基苄)羟基胺盐酸盐为衍生化剂与试样中的羰基化合物反应生成肟，建立了柱前衍生、以十八烷基硅烷作为固定相，利用紫外检测器在280 nm处测定聚乙二醇系列产品中醛类物质的高效液相色谱法，考察了样品衍生化条件，绘制甲醛-肟、乙醛-肟及丙醛-肟的外标法曲线。实验结果表明，聚乙二醇中的残留羰基化合物经衍生化后可实现较好分离，本方法回收率为96%，检测限为1 mg/kg。此方法具有测定范围广、检测限低等优点，适用于对聚乙二醇系列产品中甲醛、乙醛、丙醛的质控分析。

关键词：紫外液相色谱法；聚乙二醇；甲醛；乙醛；丙醛

中图分类号：TQ658 **文献标识码：**A **文章编号：**1672-2701(2023)07-38-05

聚乙二醇的英文名为polyethylene glycol，简称PEG，是一种化学药品，被广泛应用于化妆品行业。分子质量6 000的聚乙二醇记作PEG6000。相

对分子质量低的聚乙二醇 ($M_r < 2\ 000$) 适于用作润湿剂和稠度调节剂，用于膏霜、乳液、牙膏和剃须膏等，也适用于护发制品，赋予头发丝状光泽。相对分子质量高的聚乙二醇 ($M_r > 2\ 000$) 适用于唇膏、除臭棒、香皂、剃须皂、粉底和美容化妆品等。而醛酮类物质可以导致产品黄变，同时醛类损

作者简介：苏桂艳，本科，主要从事日化洗涤产品分析检测方面的工作，E-mail: suguiyan@shenghongpec.com。

害呼吸系统，有强烈的致癌作用。因此建立一种准确测定聚乙二醇系列产品中甲醛、乙醛、丙醛含量的方法，提高产品质量，指导工艺运行具有非常重要的意义。聚乙二醇行业标准HG/T 4134—2010《工业聚乙二醇（PEG）》中无醛含量测试的方法。《中国药典》2020年版聚乙二醇4000和聚乙二醇6000中描述了以变色酸钠为显色剂，紫外分光光度法测定甲醛的含量，无关于乙醛、丙醛含量测定的相关描述。为此笔者通过试验采用O-（4-硝基苄）羟基胺盐酸盐溶液为衍生化试剂，采用高效液相色谱法，找到最佳分析条件，建立了聚乙二醇系列产品中甲醛、乙醛、丙醛含量的测定方法。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津液相色谱仪LC-20A：配UV检测器。

1.2 试剂

O-（4-硝基苄）羟基胺盐酸盐[PNBA]：纯度 $\geq 99\%$ （w/w）。

O-（4-硝基苄）羟基胺盐酸盐试剂溶液

（PNBA试剂溶液）：溶解4.6 g磷酸二氢铵到100 ml水中，加入500 mg O-（4-硝基苄）羟基胺盐酸盐，然后加入60 ml稀盐酸（1 mol/L）并摇匀，通过膜过滤器对PNBA水溶液进行过滤，除去固体颗粒。添加100 ml色谱纯异丙醇到净化过的PNBA水溶液并摇匀。在棕色瓶中常温和阴暗处保存。

1.3 色谱操作条件

见表1。

1.4 校准曲线制备

1.4.1 校验储备溶液配制：称取99.5 g超纯水至100 ml容量瓶中，依次加入已知准确浓度的甲醛0.3 g、乙醛0.1 g、丙醛0.1 g，精确到0.1 mg，具塞，室温下摇床震荡1 h，混匀。可根据待测试样中各组分浓度调整校验储备溶液的浓度。把校验储备溶液在5 °C下存放。

1.4.2 标准校验溶液的配制：从标准储备溶液中，分别准确称取0.5 g、1 g、5 g、8 g、10 g至100 ml容量瓶中，用水稀释定容至刻度，混匀。把校验溶液在5 °C下存放。每周配制新鲜的校验溶液。

1.4.3 分别移取5.0 ml PNBA试剂溶液至10 ml

表1 色谱操作条件

项目	条件		
流动相（体积比）	时间/min	A 乙腈/%	B 1 g/L的磷酸二氢铵水溶液/%
	0	30	70
	15	75	25
	17	75	25
	22	30	70
	25	30	70
	流速	1.0 ml/min	
色谱柱	Symmetry ShieLd PR-C18 250mm×4.6mm×5 μ m		
柱温箱	30 °C		
进样量	20 μ l		
检测波长	280 nm		

反应瓶中，加入1.0 ml校验溶液，把瓶密闭并摇匀。将密闭的反应瓶置于摇摆机上摇晃，室温下衍生30 min。

1.4.4 待仪器运行平稳后，编制进样程序，先分析空白溶液，再分析校验溶液，每个溶液至少进样三次。记录每个相应组分峰面积，根据各种醛类的对应浓度 (mg/kg) 获取相关峰面积来为甲醛、乙醛和丙醛绘制各自的校验图，以保留时间定性，外标法定量。

1.5 试样分析步骤

1.5.1 将试样配制成25%水溶液。

1.5.2 移取5.0 ml PNBA试剂溶液至10 ml反应瓶中，加入1.0 ml试样溶液，把瓶密闭并摇匀。

1.5.3 将密闭的反应瓶置于摇摆机上摇晃，室温下衍生30 min，用0.45 μm过滤膜过滤试样溶液后进样，记录每个相应组分峰面积。典型色谱柱如图1。

1.6 计算

1.6.1 对于注入的空白溶液，测定其衍生羰基化合物的峰面积，如果存在，从对应样品峰面积中减去空白液的峰面积。

1.6.2 对于试验溶液，通过相关校验图或校验函数获取每种羰基化合物的浓度值 (mg/kg)。

1.6.3 用式1计算各种羰基化合物的含量 (甲醛、乙醛和丙醛)。

$$W = \frac{C_i}{m \times 25\%} \quad (1)$$

式中： c_i 为从合适校验图或校验函数所获取的相关羰基化合物的浓度 (mg/kg)； m 为称取试样的质量 (g)。

2 结果与讨论

2.1 检测原理

存在一定量羰基化合物的试验样品在pH值控制条件下与O-(4-硝基苄)羟基胺盐酸盐溶液反应生成相应的脎。在280 nm处利用紫外检测器、以十八烷基硅烷作为固定相、用梯度高效液相色谱仪对试验溶液中的脎衍生物进行分析。使用外标法校正曲线进行定量分析。通过获取的数据计算样品中每种羰基组分的浓度和总醛含量。

2.2 标准曲线与检测限

依文中“1.4”所述制成标准系列进样测定 (表2)，然后以相应脎的浓度为横坐标，对应峰面积为纵坐标进行线性回归分析，得线性回归方程及相关系数。并根据信噪比 $S/N=3$ ，计算甲醛、乙醛、丙醛的最低检出限 (表3)。

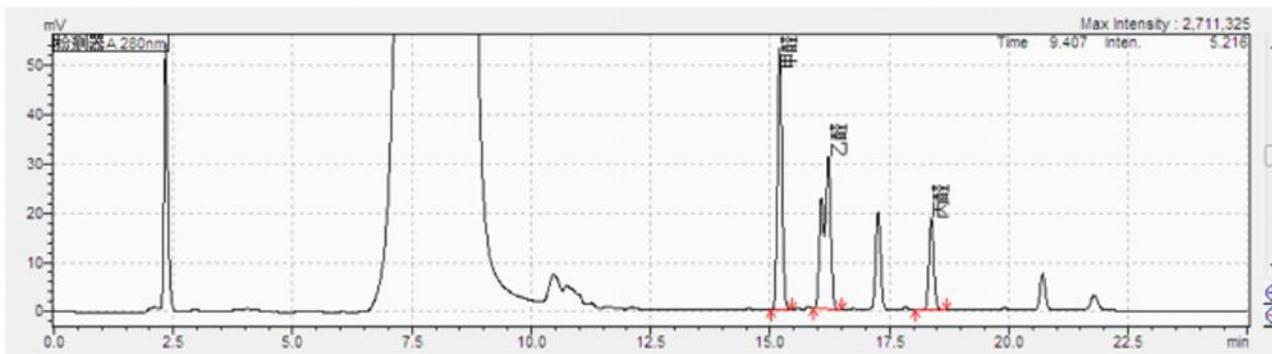


图1 PEG4000实样谱图

表2 标准溶液配制浓度

编号	甲醛-肟	乙醛-肟	丙醛-肟
标液1	5.0	5.8	5.2
标液2	11.9	10.7	10.3
标液3	51.9	50.6	50.7
标液4	80.6	80.6	80.2
标液5	101.5	100.5	100.1

从表3的标准曲线回归方程可以看出, 甲醛-肟、乙醛-肟、丙醛-肟的线性较好, 检测限较低。

2.3 加标回收率测定

取聚乙二醇4000试样作为本底, 用称量法配入

不同浓度的甲醛、乙醛、丙醛, 并计算出其中样品中的理论浓度以进行回收率试验。试验结果见表4。

由表4可知, 该方法的甲醛、乙醛和丙醛的回收率均在96%以上, 适合对聚乙二醇中醛类组分的测定。

2.4 精密度实验

为了研究该方法对聚乙二醇中甲醛、乙醛、丙醛含量检测的重复性, 取我公司生产的PEG1500、PEG4000、PEG6000实样进行了测定, 分析结果见表5。

由表5可知, 通过6次重复衍生化反应的测

表3 各醛肟校准曲线和相关系数

编号	名称	线性范围/ (mg·kg ⁻¹)	校准曲线回归方程	相关系数	检测限/ (mg·kg ⁻¹)
1	甲醛-肟	5.0~100.0	Y=62966.0x+40511.1	0.9999	0.1
2	乙醛-肟	5.0~100.0	Y=43208.4x+11028.9	0.9999	0.1
3	丙醛-肟	5.0~100.0	Y=29534.1x+9023.45	0.9999	0.2

表4 加标回收率结果

项目	本底含量 /(mg·kg ⁻¹)	加标量 /(mg·kg ⁻¹)	加标后测出量/(mg·kg ⁻¹)					相对标准 偏差/%	平均回 收率/%
			1	2	3	4	5		
甲醛	6.91	7.06	14.08	14.11	14.04	14.05	14.01	0.27	101.2
乙醛	15.27	9.23	24.07	24.19	24.17	24.15	24.13	0.19	96.1
丙醛	0.61	9.07	9.36	9.41	9.40	9.35	9.29	0.51	96.5

表5 实样测定结果

单位: mg/kg

样品 项目	PEG400			PEG4000			PEG6000		
	甲醛	乙醛	丙醛	甲醛	乙醛	丙醛	甲醛	乙醛	丙醛
1 [#]	7.25	11.15	6.63	10.91	15.27	11.61	20.79	29.94	17.96
2 [#]	7.32	11.17	6.67	10.93	15.31	11.54	20.89	29.77	18.05
3 [#]	7.25	11.33	6.69	10.94	15.22	11.49	20.9	29.81	18.04
4 [#]	7.35	11.01	6.63	10.89	15.25	11.59	20.85	29.72	18.05
5 [#]	7.24	11.54	6.69	10.78	15.39	11.63	20.86	29.76	18.02
6 [#]	7.36	11.15	6.71	10.76	15.31	11.63	20.03	29.99	18.02
平均	7.30	11.23	6.67	10.87	15.29	11.58	20.72	29.83	18.02
RSD/%	0.75	1.65	0.50	0.72	0.39	0.48	1.64	0.36	0.19

定, 甲醛、乙醛、丙醛的相对标准偏差最高的为1.65%, 可见该方法对聚乙二醇中甲醛、乙醛、丙醛的测定具有良好的可重复性。

3 结论

本研究建立的聚乙二醇系列产品中甲醛、乙醛、丙醛含量的测定的液相色谱法, 具有准确可靠、重复性好等特点, 为聚乙二醇系列产品中甲醛、乙醛、丙醛含量的测定提供了一种切实可行的分析方法。

参考文献

- [1] 阎露海, 倪健, 陆巍, 等. 聚醚多元醇中醛类组分的HPLC法测定[J]. 聚氨酯工业, 2013, 28(2): 42-45.
- [2] 郭宁, 张晓洋, 夏玉, 等. 基于衍生化技术的羰基化合物分析技术研究[J]. 中国药业, 2021, 30(14): 38-41.
- [3] 邢俊波, 曹红, 张炯, 等. 柱前衍生化-高效液相色谱法同时测定含油药材中8种低分子羰基化合物[J]. 中国中医院信息杂志, 2013, 20(12): 46-48.
- [4] 吴肖肖, 王榕, 朱洁, 等. HPLC同时测定聚醚多元醇中的小分子醛和丙酮[J]. 聚氨酯工业, 2018, 33(6): 41-44.
- [5] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 四部[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015: 615.
- [6] 化学工业表面活性剂标准化技术委员会. 工业聚乙二醇(PEG): HG/T 4134—2010[S]. 北京: 化学工业出版社.

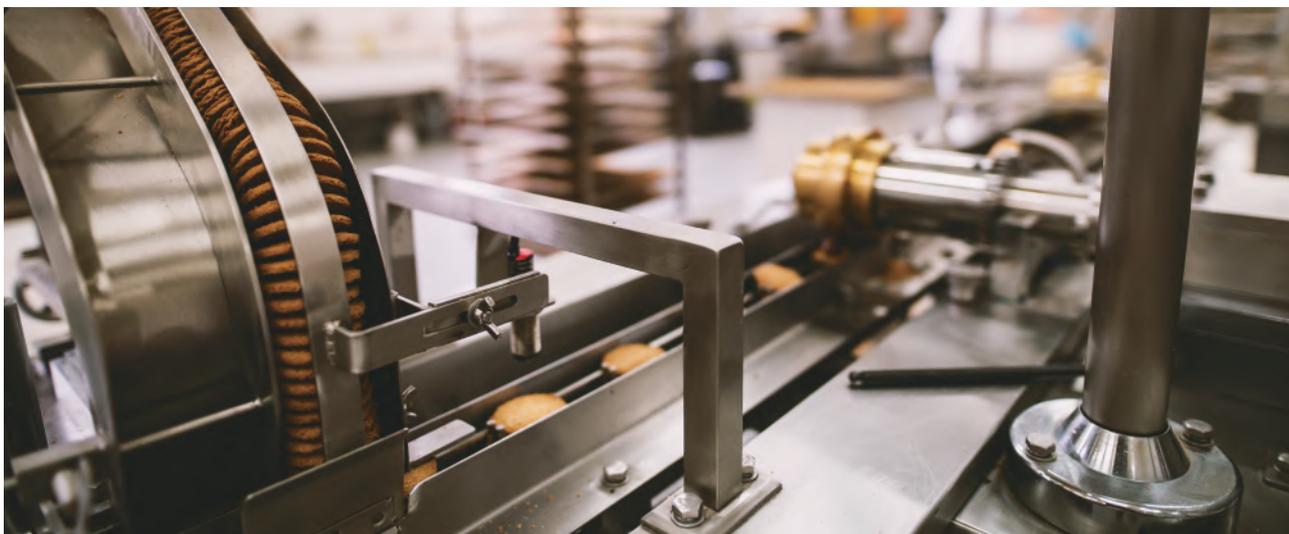
Determination of Formaldehyde, Acetaldehyde and Propanal Content in Polyethylene Glycol Series Products

SU Guiyan, YANG Mingrun, SONG Lulu

Jiangsu Sierbang Petrochemical Company, Ltd, Lianyungang, Jiangsu 222000, China

Abstract: Using O-(4-nitrobenzyl) hydroxyamine hydrochloride as derivatizing agent to react with carbonyl compounds in the sample to generate oxime, a high performance liquid chromatography method was established for pre-column derivatization, using octadecyl silane as the stationary phase and using ultraviolet detector to determine aldehydes in polyethylene glycol series products at 280nm. The derivatization conditions of the samples were investigated, and the external standard curves of formaldehyde-oxime, acetaldehyde-oxime and propionaldehyde-oxime were drawn. The experimental results show that the residual carbonyl compounds in polyethylene glycol can be well separated after derivatization, and the recovery rate of this method is 96%, and the detection limit is 1mg/kg. This method has the advantages of wide measurement range and low detection limit, and is suitable for the quality control analysis of formaldehyde, acetaldehyde and propionaldehyde in polyethylene glycol series products.

Keywords: UV liquid chromatography; polyethylene glycol; formaldehyde; acetaldehyde; propionaldehyde



液晶面板制作中配向膜涂布前清洗技术

张帆 宋金林 施利君 胡磊*

苏州晶洲装备科技有限公司，江苏苏州，215000

摘要：由于配向膜涂布工艺中产生的主要不良为配向膜漏印、膜厚不均、脱膜、异物、划伤等。其中异物、划伤、脱膜不良主要来源于上部工序对基板清洗不彻底。故对配向膜涂布前清洗工艺提出了更高的要求。通过对现有配向膜涂布前清洗工艺中所涉及的清洗方法进行介绍，说明不同的清洗方法对基板清洗的作用及其对配向膜涂布工艺的重要性。

关键词：滚刷清洗；二流体清洗；超高压清洗；EUV清洗；USC清洗

中图分类号： TN873.93 **文献标识码：** A **文章编号：** 1672-2701 (2023) 07-38-05

1 引言

随着液晶显示面板在显示器领域的不断发展，液晶显示面板在行业中的竞争也越来越激烈。液晶

产品拥有量不断增大和使用的普及，使人们对液晶显示产品在响应时间、对比度、广视角及低功耗等方面的显示品质上，也提出了更高的要求。如今响应时间、残像等显示特性已成为全世界学术研究的重点。薄膜晶体管液晶显示器（thin film transistor liquid crystal display, TFT-LCD）是由液晶显示面板和电路板及背光组件组合而成。液晶显示面板由阵列（array）背板、彩色滤光膜（color filter, CF）背板、两背板中的液晶及封框

基金项目：新型半导体显示 AMOLED 湿制程智能化柔性生产线研发及产业化项目(BA2020039)；硅基湿制程装备废液循环利用技术研发及产业化（CSRC21050）。

作者简介：张帆，硕士研究生，主要研究方向为液晶面板清洗技术。E-mail: 279232192@qq.com。

*为通信作者：胡磊，博士研究生，主要研究方向为光伏、面板、半导体湿法工艺技术。E-mail: lei.hu@kzonetech.com。

胶组成。因此，液晶显示面板制作工艺包括Array工艺、CF工艺和成盒（cell）工艺，其中成盒工艺为在阵列基板和彩色滤光膜基板上涂布配向膜，待其固化后，在阵列或彩色滤光膜基板上进行封框胶涂布和液晶滴入，在真空条件下阵列基板和彩色滤光膜基板进行对盒，并通过紫外光和加热使液晶呈现规律排布及封框胶固化^[1]。其过程如图1所示。

其中，配向膜涂布工艺是在TFT基板及CF基板上涂布配向膜材，可使液晶分子在上部形成取向，使其具备一定的预倾角，使液晶面板随着开关电压来实现液晶的定向偏转，实现各种色彩的呈现。液晶分子在玻璃基板表面液晶取向层上的不同排列直接影响显示功能，而液晶配向层作为液晶的基载层与液晶直接接触。因此，液晶配向层表面液晶分子的排布一定程度上受配向层性能的影响，进而，显示器的对比度、响应时间等显示特性也受到影响。所以形成质量较好的配向膜层就显得尤为重要。

2 配向膜涂布工艺制作

平板显示中液晶显示的生产技术不断提高，市

场需求量急速增长，为了提高LCD产品质量，把好生产过程的工艺关，成盒工艺中配向膜涂布质量的好坏直接影响成盒质量，从而影响LCD质量。配向膜涂布工序流程如下：前清洗→红外/紫外（IR/UV）清洗→聚酰亚胺（PI）涂布→预固化→主固化。其中前清洗的目的是去除基本表面异物；IR/UV清洗可以实现对基板的深层洗净；PI涂布是将PI液印刷到基板表面，如图2所示；预固化可以通过加热使配向膜中的溶剂部分挥发，使PI初步成膜，另外配向膜在未干燥时易吸附异物，为了防止黏附异物，需要进行预干燥处理；主固化目的是进一步使配向材中的溶剂全部挥发，并且配向材发生脱水反应而固化，形成配向膜^[2]。

配向膜涂布的原理是通过转印的方式将配向膜印刷到TFT/CF基板上。其中，版酮：用于安装感光树脂（APR）版；Doctor Roller（Blade）：刮胶辊（刮刀），目的是使均胶辊（Anilox Roller）上的PI液均匀；均胶辊：用于将PI液涂到APR板上，上有小坑成网状排布，目的是使PI液涂布均匀。

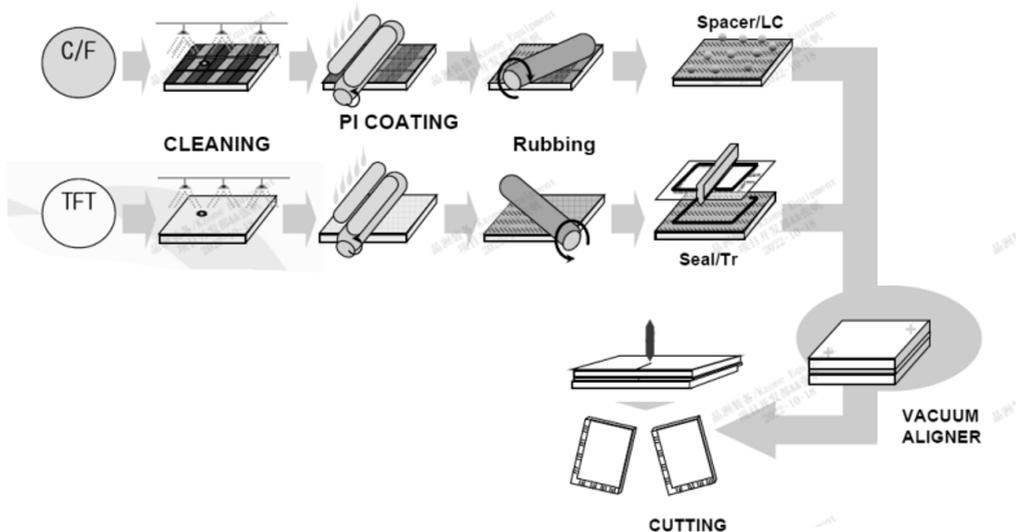


图1 Cell工艺流程

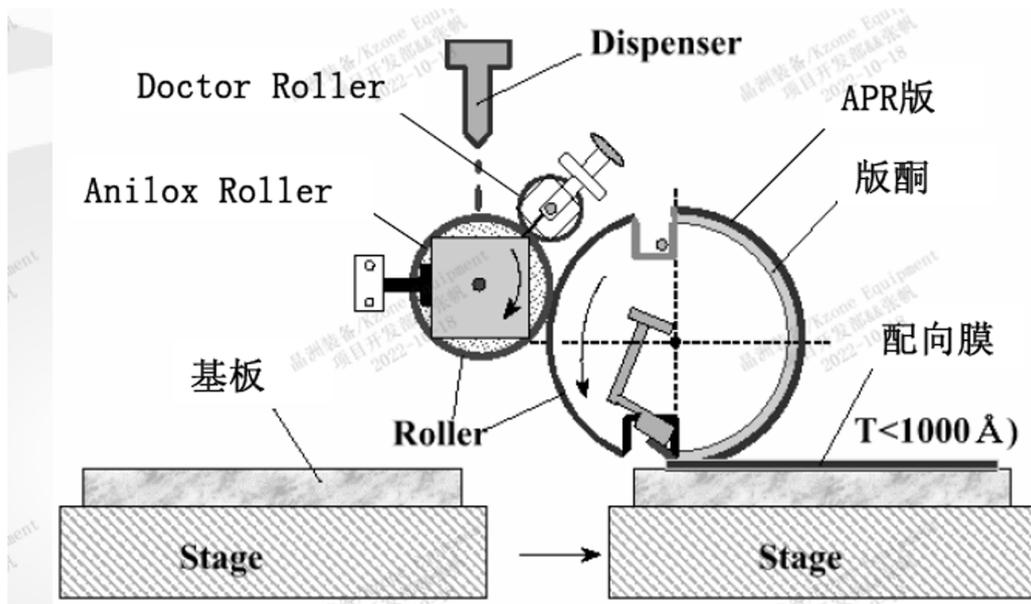


图2 PI Coating示意

配向膜涂布工艺产生的主要不良有配向膜漏印、膜厚不均、脱膜、异物、划伤。其中脱膜、异物、划伤不良与涂布前清洗相关性较大。脱膜问题主要原因是涂膜附着力或层间结合力差。造成这种现象的原因主要是对底材处理不当，表面残留油污、水等物质；或者是底材表面浸润性不佳，影响自身附着力和层间结合力。此外，异物和划伤产生的原因也有很大一部分是由于涂布前基板材料清洗不良，造成颗粒残留^[3]。

3 几种实用的清洗方法

选择哪种清洗方式及如何配合使用，首先要分析和了解待清洗基板的污染物来源和种类。配向膜涂布基板的污染物主要来源于涂布工艺制作、基板搬运、储存过程，主要污染物有尘埃粒子、纤维纸屑、有机油污、无机盐、残留物、残留水痕等。因此，对基板的清洗，除了要清洗各种固态颗粒物和污迹，还有改善基板表面亲和力，降低接触角。总

体来说配向膜涂布前清洗的目的为：①去除颗粒异物；②去除化学污染物；③对基板进行表面处理。想要获得比较好的清洗效果，需要配合化学清洗、物理清洗、干法清洗等多种清洗方法来对基板表面进行处理^[4]。

3.1 化学清洗

化学清洗的目的是去除多量的有机污染物，基于对液晶面板污染物的分析，工艺上使用更多的是中性洗涤剂，主要成分为非离子表面活性剂（1%~20%）、醇类（1%~10%）（溶剂）及水。正是由于非离子表面活性剂具有在水中不电离的特点，决定了它在某些方面较离子型表面活性剂优越，如在水中和有机溶剂中都有较好的溶解性，在溶液中稳定性高，不易受强电解质无机盐和酸、碱的影响，且非离子表面活性剂在固体表面上不发生强烈吸附，而阴离子、阳离子表面活性剂在清洗过程中可能会在基板上存在吸附现象，清洗掉污渍的同时本身又引入新的污渍，不

利于后续的工艺效果。

化学洗剂在清洗机的应用中通常使用浓度为1%~2%，温度为40℃左右，通过电导率或浓度计来监测供液槽体的浓度，洗剂使用寿命在生产中通过管控使用时间或处理基板片数来进行控制。

3.2 物理清洗

3.2.1 滚刷清洗

对于一些顽固性污渍或在基板表面吸附比较紧的粒子，用滚刷的方式很容易把它们去除。利用滚刷在一定压入量的条件下在基板表面旋转时产生的机械剥离力将异物粒子除去。它除去的主要是大的异物粒子。试验证明，滚刷对于直径 $>5\ \mu\text{m}$ 的粒子的去除率可达92%以上。滚刷刷毛材质多为尼龙610、612，对于一些敏感膜层聚乙烯醇（PVA）材质也有一定的应用。刷毛缠绕方式采用带式或多股螺旋式。在玻璃基板上下成对使用。通过伺服电机分别控制单根滚刷的转速和对基板的压入量。通常压入量在 $+5\sim-3\ \text{mm}$ 可调，转速在60~600转/min可设置。滚刷装置示意图见图3。

使用滚刷清洗在实际应用中需要注意的是保持滚刷的清洁度。由于滚刷的结构导致了它比较容易“藏污纳垢”，在设计时一般会在滚刷前后配置适当喷淋，防止滚刷干燥且能一定程度将刷下来的粒子冲洗掉。另外，滚刷使用一段时间后，刷毛也会

出现不同程度的磨耗，同时滚刷内部金属轴的水平度也会出现偏移。实际生产中会根据滚刷使用情况做定期更换，一般建议3~6个月为宜^[5]。

3.2.2 二流体清洗

二流体清洗是利用高压液体和气体混合所产生的气泡，在基板表面破裂瞬间所产生的冲击力，将颗粒物（particle）从基板表面剥离，主要针对粒子大小是 $1\sim5\ \mu\text{m}$ ，去除率可达95%以上。

二流体清洗主要有两种形式，一种是喷嘴形式，即喷嘴式喷射装置（Nozzle Type Bubble Jet），采用多颗二流体喷嘴并排安装，在喷嘴处接通水和压缩空气；另一种是刀体形式，即狭缝式喷射装置（Slit Type Bubble Jet），刀体结构为整体制作，喷射效果如液刀，刀体两侧分别接通水和气，均匀性好且打击力较大，是Nozzle Type BJ的升级版，性能更佳，但相对成本较高。目前随着工艺要求的提升，Slit type BJ的使用更广泛一些。两种二流体喷洒见图4。

3.2.3 超高压清洗（HPMJ）

在常温以液体形成存在的所有物质中，除水银外，水的表面张力是最大的。在常温下水的表面张力高达 $72\ \text{mN/m}$ 。在TFT-LCD制程中的各种水清洗工艺中，必须使用高纯度的去离子水（deionized water, DIW）作为主要的清洗液，

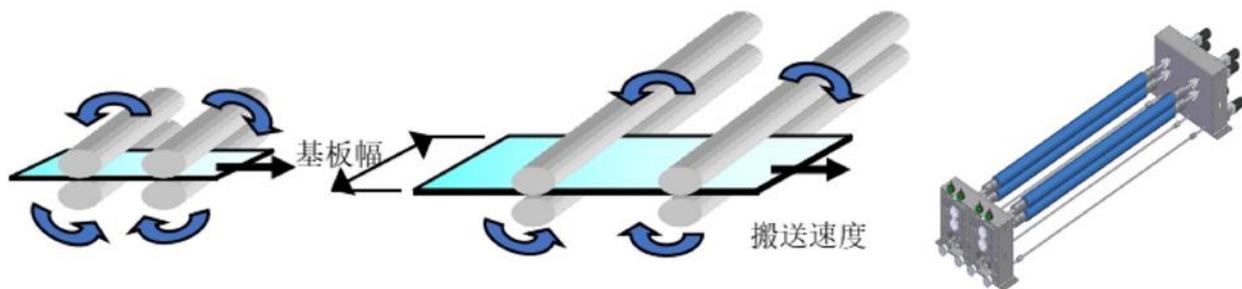


图3 滚刷装置示意

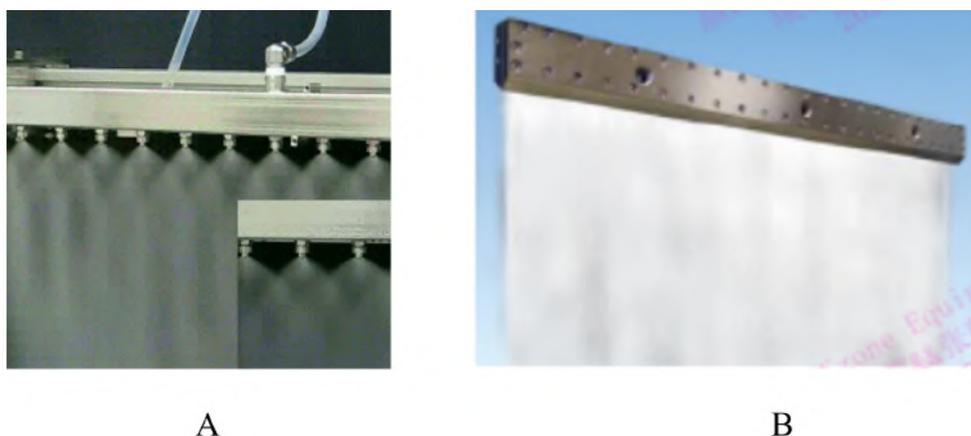


图4 两种二流体喷洒示意
A.Nozzle Type BJ; B.Slit Type BJ。

以保证基板表面最低的离子残留量。用常压水清洗时（0.1~0.3 MPa），基板上的水在高表面张力作用下会形成一层水膜，水膜覆盖了基板表面上的微小粒子和污迹，由于水膜的保护作用，降低了水对基板的清洗效果。

HPMJ清洗系统就是为了突破这种水膜保护而发展研制的清洗装置，其原理为，清洗液被压缩到

3~15 MPa后，通过微喷射喷嘴喷出，形成大量几微米到几十微米的微粒化液滴，并以极高速度和密度连续地喷洒冲击清洗基板表面，清洗性能卓越，远优于二流体和普通高压喷淋，但成本很高。同时搭配二氧化碳（CO₂）气体，可有效降低水的电导率。试验证明，HPMJ对1~10 μm大小的粒子的去除率可达96%以上^[6]。HPMJ喷洒见图5。

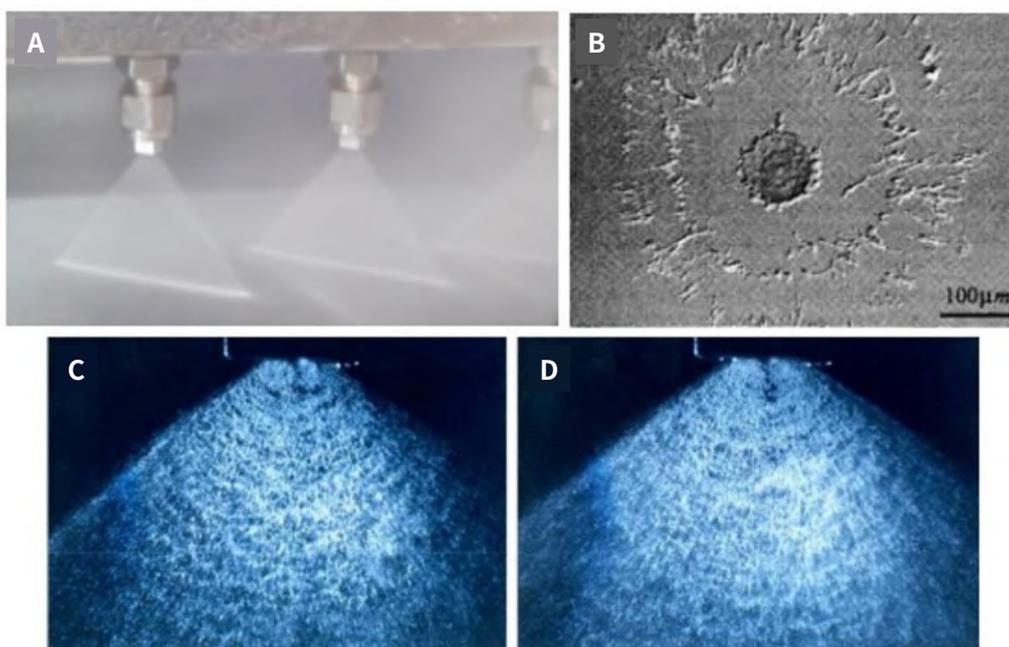


图5 HPMJ 喷洒示意
A.喷嘴喷雾形态；B.液滴冲撞基板表面状；C.10MPa压力下喷洒粒径雾化形态；D.15MPa压力下喷洒粒径雾化形态。

3.3 干法清洗

3.3.1 准分子紫外清洗 (EUV)

紫外线光照清洗也是FPD清洗工艺中常用的一种清洗方式，利用有机化合物的光敏氧化作用去除黏附在材料表面上的有机物质，从而达到提升物体表面的润湿性和粘合强度，得到具备稳定表面性能的基板材料的目的。

紫外光波长范围100~400 nm，目前使用较多的有两种规格，一种是低压水银UV，波长184.9~253.7 nm；另一种是准分子UV (EUV)，波长172 nm。原理是紫外光激发空气中的氧气(O₂)分解为臭氧(O₃)和活性氧原子(O)，臭氧又可以进一步分解为氧气和活性氧原子，在活性氧原子作用下，有机污染物被分解为二氧化碳、二氧化氮、水等易挥发小分子物质被除去。图6为EUV反应机制。低压水银UV处理基板的速度约为EUV的5倍，能耗为其3倍，且处理后基板温度较高(>100 °C)，而EUV基板<50 °C；并且前者处理后易产生有机微粒子，处理前后需要搭配高压单元，而EUV处理不需要。故目前平板显示器生产工艺中EUV的使用更广泛一些，当然其成本投入要高于低压水银UV^[7]。

3.3.2 超声波干式清洗 (ultra sonic dry-clean)

超声波干式清洗技术是一种利用高速气流和超

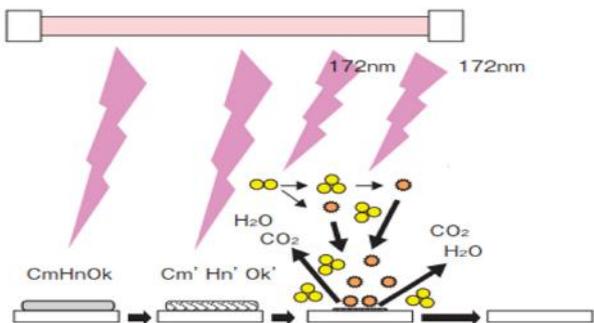


图6 EUV反应机制

声波协同作用，对待清洗件（如半导体器件、玻璃或硅基板等微米）亚微米级别污染物进行清洗的技术。超声波干式清洗一般包括三大系统：空气循环系统；清洗件传送系统；超声清洗头。

空气循环系统利用负压作用将新鲜过净化后的空气不断吸入后输入清洗头压力腔，同时利用离心力将内部空气不断送出。清洗件传送系统是将待清洗件传送给超声波清洗头，一般采用滚轴传动方式。

核心部件是超声波清洗头，目前主流设计是：采用内置超声波增幅器，利用超声波空气在大小约0.3 mm的出口处体积迅速膨胀，达到一种“微型爆炸”的效果。高速气流和超声波的协同作用使污染物微粒脱离被清洗物件表面，再利用超声波的反射作用将污染物粒子带动起来，由清洗头的真空吸附腔吸走并分离，这种清洗方式杜绝了清洗剂对环境造成污染^[8]。

超声波干式清洗机根据处理基板颗粒物的尺寸来分，主要有两种模式：真空超声真空 (VUV) 和超声真空超声 (UVU)，其中VUV型对粒径为3 μm 的污染物的去除率可达96%~99%，UVU型对粒径为1.6 μm 的污染物的去除率可达96%~99%。图7为VUV超声波干式清洗机的工作原理。

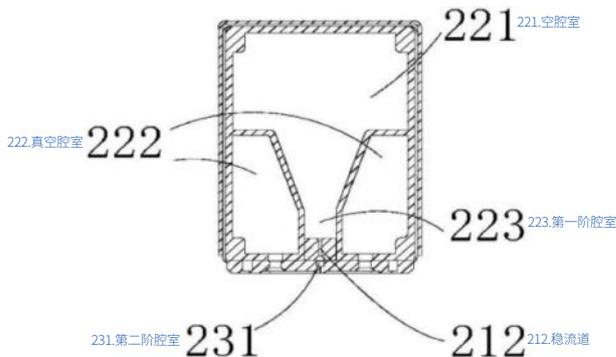


图7 VUV型干式超声波清洗机的工作原理^[9]

4 清洗方法的比较与选择

以上几种清洗方法不仅在原理上各不相同，清洗污染物的种类、粒径大小和效果也各不相同。表1对几种涉及的清洗方法进行了归纳和比较。

不同的清洗模组单元配置，在设备投资的成本方面相差很大。产线设备投资要求做到性价比最优，所以必须根据生产线的整体工艺需求指标来选择清洗工具，从而得到最优化的产线配置。比如，根据产品的工艺指标管控程度不同，可以选择不同的清洗模组搭配：

(1) 相对工艺指标低的扭曲向列型液晶显示器(TN-LCD)清洗线设备：入料→化学清洗+刷洗

→二流体清洗→HPMJ清洗→空气风刀干燥→红外干燥→EUV清洗→冷却→出料。

(2) 相对工艺指标高的低温多晶硅(LTPS)、有机发光二极管(OLED)清洗设备：入料→EUV清洗→化学清洗+刷洗→二流体清洗→HPMJ清洗→兆声波水洗(可选)→空气风刀干燥→红外干燥→EUV清洗→USC清洗(可选)→冷却→出料。

5 结论

综上所述，在液晶显示器的配向膜涂布前清洗过程中，选择何种清洗方法及不同清洗模组之间如何搭配，必须以产品的定位为基础，根据产品的工

表1 各种清洗方法比较表

序号	项目	功能说明	作用
1	刷洗	物理摩擦去除大颗粒颗粒物	去除颗粒物 (>5 μm)，一般用作喷射清洗之前，漂洗之后，加入洗涤剂后性能明显改善
2	化学清洗	药液清洗(加热到一定温度，多 <40 °C)	多量有机污染物的去除，需根据污染物选择溶剂
3	喷嘴式喷射装置	气水混合形成的微颗粒对基板表面进行物理冲刷，扇形喷嘴类型分布	去除颗粒物(1~5 μm，集中点1~3 μm)，小微颗粒物去除能力略高于高压清洗，大颗粒物去除能力略低高压清洗
4	狭缝式喷射装置	气水混合形成的微颗粒对基板表面进行物理冲刷，条缝类型分布	去除颗粒物(1~5 μm，集中点1~3 μm)，性能高于喷嘴式喷射装置，但成本也明显增高
5	超高压清洗	物理冲刷(5~15 MPa)	去除颗粒物(1~10 μm)，性能卓越，远优于喷射清洗与高压清洗，但成本很高
6	超声波清洗(湿法)	利用超声波的空化效果进行颗粒物玻璃	去除颗粒物(0.1~10 μm)，针对不用大小颗粒物有不同型号选择(平板显示行业主要频率为950 kHz，适用 <1 μm)
7	准分子紫外清洗(EUV)	利用172 nm紫外光对O ₂ 进行分解形成O离子，对基板表面有机物进行去除	有机去除；降低表面张力角
8	超声波干法清洗(USC)	利用高速气流与超声波共同作用，对清洗件亚微米级别的污染物进行清洗	去除表面吸附的异物粒子(1.6~3μm)

艺指标管控来选择合适的设备配套，并且配合相关的工艺参数，才能在保证产品质量的基础上兼顾投资经济性的要求，任何过高或过低的配置要么影响经济性要么影响产品质量。

参考文献

- [1] 郑圣德. 第五代TFT-LCD的制屏工艺[J]. 现代显示, 2005(8): 34-35.
- [2] 陈文博. 配向膜涂布机的洁净度改善研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- [3] 王海成, 董天松, 马亮, 等. TFT-LCD制程中成盒工艺段常见不良浅析[J]. 电子世界, 2018(23): 12-15.
- [4] 刘承桓. 液晶显示器的清洗技术[J]. 洗净技术, 2004(3): 38-47.
- [5] 刘锋, 于凯, 李相津, 等. TFT-LCD生产中毛刷清洗工艺的研究[J]. 现代显示, 2007(10): 54-56.
- [6] 詹前贤, 吴永俊. 液晶显示器电极图形制作中的ITO基板清洗技术[J]. 洗净技术, 2004(4): 16-21.
- [7] TSUJI M, KAWAHARA T, KAWAHARA M, et al. Photochemical Removal of SO₂ and CO₂ by 172 nm Xe₂ and 146 nm Kr₂ Excimer Lamps in N₂ or Air at Atmospheric Pressure[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2008, 47(12): 8943-8949.
- [8] 郑承辉, 王雪刚. 清洗装置及其清洗头: CN208592213U[P]. 2019-03-1.
- [9] 苏宜鹏, 洗健威, 李南杰. 一种干式超声除尘器: CN214918850U[P]. 2021-11-30.

Cleaning Technology before Coating the Alignment Film in the Production of LCD Panels

ZHANG Fan, SONG Jinlin, SHI Lijun, HU Lei
Suzhou Kzone Equipment Technology Co., Ltd, Suzhou, Jiangsu 215000, China

Abstract: The main defects generated in the coating process of the directional film include missed printing, uneven film thickness, detachment, foreign objects, scratches, etc. The foreign objects, scratches, and poor detachment mainly come from incomplete cleaning of the substrate in the upper process. Therefore, higher requirements have been put forward for the cleaning process before coating the directional film. By introducing the cleaning methods involved in the existing pre coating cleaning process of the directional film, this article explains the role of different cleaning methods in substrate cleaning and their importance for the directional film coating process.

Keywords: two-fluid cleaning; HPMJ cleaning; high pressure cleaning; EUV cleaning; USC cleaning

天然的 低泡沫性能



NatraSense™ LF8

NatraSense LF8 是一款100%来源天然的泡沫抑制剂，容许配方师在应用像烷基聚葡萄糖苷一类高泡沫多功能表面活性剂的时候，既实现其洗涤功能，又能兼顾到具低泡要求的配方应用。

NatraSense LF8 能减少水在多种厨房表面上的接触角，例如：玻璃、陶瓷、不锈钢和塑料，从而达致更快的干燥。

Eurofins公司所进行的独立自动洗碗机测试结果显示，**NatraSense LF8** 的性能与提炼自传统石化类的低泡烷氧基产品的性能相同。作为一款冲洗助剂，它减少残留和油膜，令餐具展露闪亮光泽。

禾大中国

网址：www.homecare.crodadirect.com

上海：86 21 2315 9399 北京：86 10 6486 2705

广州：86 20 8502 9599 香港：852 2559 3856

Innovation you can build on™

特性 / 益处

- 出众的泡沫控制
- 优良的冲洗特性
- 100%天然来源

建议应用

- 自动洗碗机洗涤
- 低泡沫硬表面清洗
- 家居和工业用清洗



CRODA

《中国洗涤用品工业》杂志稿约

1 《中国洗涤用品工业》杂志简介

《中国洗涤用品工业》杂志创刊于1984年，是中国洗涤用品工业协会的会刊。杂志经科技部和新闻出版总署批准出版，国内外公开发行人，目前为月刊。其中，单月刊报道工业与公共设施清洁，双月刊报道个人与家居清洁护理。经过创刊30多年来的不懈努力，《中国洗涤用品工业》已发展成为向行业内外全面展示中国洗涤用品工业发展状况的权威媒体，分别被美国化学文摘（CA）、《中国知网》和《万方数据-数字化期刊群》收录，并在中国知识资源总库和中国核心期刊（遴选）数据库全文上网。

本刊主要栏目有：行业报道、综述、科技创新、研究与应用、技术与市场、政策法规、消费者教育、全球视野。为了满足读者需求、紧跟时代步伐、把脉行业趋势、引领行业发展，更好地促进行业交流，2023年，《中国洗涤用品工业》计划推出一系列专题：“表面活性剂”“洗护香氛”“新剂型洗涤产品”“适老产品”“宠物清洁护理”“母婴童洗护用品技术与市场”“家用及商用洗碗机专用洗涤剂技术与市场”“工业与公共设施清洁”“个人与家居清洁护理”“商业布草的清洗与消毒”“消毒杀菌技术”“洗衣凝珠”。

本刊致力于宣传国家有关行业发展政策，密切关注洗涤用品行业及相关行业的技术进展，追踪行业发展中的热点问题和焦点问题并提供深度分析，反映整个行业的发展方向，反映企业和企业家的声音。同时，介绍会员企业最新生产情况和经营管理经验，为会员之间的信息沟通和技术交流服务。《中国洗涤用品工业》与行业共同成长、共同发展，在中国日化行业特别是洗涤用品行业内外具有很高的影响力。此外，本刊也报道洗涤用品消费的科普知识，引导消费

者安全、合理地使用洗涤用品。

2 《中国洗涤用品工业》投稿须知

2.1 稿件内文顺序

稿件的组成部分和排列顺序为：中文题名、作者署名、作者单位、摘要（100~300字）和关键词；中图分类号和文献标识码；正文；参考文献；英文摘要（英文题名、英文作者署名、英文作者单位、英文摘要、英文关键词）。

2.2 题名

题名一般不超过20个汉字，必要时可加副题名。题名应避免使用缩写词、字符、代号、标点符号。英文题名一般不宜超过10个实词。

2.3 作者署名

包括作者姓名、工作单位、所在省市名称及邮政编码，不同单位的作者应在姓名右上角及工作单位前用阿拉伯数字标明。外国作者的姓名应遵从国际惯例。英文的作者署名应与中文的一一对应。

2.4 摘要

包括研究的目的、方法、结果和结论，宜用“介绍了……、探讨了……、对……进行了……、结果表明……”等表述方式，而不用“本文、本作者”等第一人称。摘要以100~300个汉字为宜。英文摘要与中文摘要要文意一致，一般不宜超过250个实词。

2.5 关键词

关键词对文献索引和检索起着重要作用，应选取能反映文章主题内容的词或词组，一般选3~5个关键词，每个关键词间以“；”分隔，最后一个关键词后不加标点符号。英文关键词与中文关键词要一致。

2.6 中图分类号

在中文关键词的下方，按《中国图书分类法》

给出本篇文章的“中图分类号：”。

2.7 基金项目

获得基金资助产出的文章，要有基金项目名称，并在圆括号内注明该项目批准文号。如：基金项目：国家自然科学基金资助项目（29373110）；“九五”国家科技攻关项目（96-553-03-02）。

2.8 正文

正文的标题应控制在三级或四级以内；一级标题按1、2、3…排序，二级标题按1.1、1.2…、2.1、2.2…排序，三级标题按1.1.1、1.1.2…排序，依此类推，前言不排序。正文总字数一般不超过6000字，最多不超过8000字（包括图、表）；图表均应编排序号。图、表及正文中的字母变量均用斜体表示。文中应使用国家标准法定计量单位。

2.9 参考文献

采用顺序编码制著录。文献作者3名以内全部列出；4名以上列前3名，后加等；姓名之间用“，”分隔。著录格式如下：

a. 专著 [序号] 作者.书名[M]. 出版地：出版者，出版年：起止页码。

b. 期刊 [序号] 作者.文题名 [J] .刊名，年，卷（期）：起止页码。

c. 论文集 [序号] 作者. 文题名[C]// 责任者.论文集名. 出版地：出版者，出版年：起止页码。

d. 专利 [序号] 专利所有者.题名：专利国别，专利号 [P] . 公告日期或公开日期[引用日期].获取和访问路径。

e. 学位论文 [序号] 作者.题名[D].保存地：保存单位，年份：起止页码。

f. 技术标准 [序号] 主要责任者.标准代号 标准顺序号—发布年 标准名称 [S] . 出版地：出版者，出版年：起止页码。

2.10 对表的要求

(1) 表应以易于理解的方式提供信息，每张表在正文中都应明确提及，如“表1给出”或“见表1”等。

(2) 表应从1开始的阿拉伯数字编号，该编号应独立于章和任何图的编号。

如果只有一张表，则应标明“表1”。

(3) 每张表都应有表题，表题应放在表的上面，居中排。

(4) 按国标和国内科技编辑界的作法，表格统一采用三线表。

(5) 表要随文排，先见文字后见表。

2.11 对图的要求

(1) 论文对每幅图在正文中都应明确提及。

(2) 图应该用从1开始的阿拉伯数字编号，该编号应独立于文章和任何表的编号，如只有一幅图，则应标明“图1”。

(3) 每幅图都应有图题，图题应放在图的下面居中排。图序与图题间空一字符，如果有分图应在每一幅分图的正下方标注分图图序a、b、c……。如图1a、图1b。

2.12 联系方式

电话：(010) 65262961-8002 张丽莉

(010) 65262961-8013 吕秀媛

E-mail: linda@ccia-cleaning.org

claralv@ccia-cleaning.org

本刊所发表的论文均属作者观点，编辑部对来稿有修改权。来稿文责自负，文章、图片所涉侵犯他人版权和其他权利，本刊恕不承担任何连带责任。论文一经刊登，版权归《中国洗涤用品工业》杂志社所有，未经版权所有人书面许可不得以任何形式转载或复制。作者著作权使用费已与本刊稿酬一次性给付，本刊可以授权有关合作单位使用。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意我社上述声明。如有异议，请来稿说明，本刊将做适当处理。来稿请尽量使用电子邮件，请写清第一作者的姓名、单位、职称、邮编、地址、电话等联系方式。来稿时请注明投稿《中国洗涤用品工业》，欢迎提出宝贵意见和建议。

欢迎赐稿！谢谢合作！



赞宇科技集团股份有限公司
ZANYU TECHNOLOGY GROUP CO.,LTD.

赞宇科技

启迪未来

股票代码：002637
股票简称：赞宇科技

公司简介 | COMPANY PROFILE |

赞宇科技集团股份有限公司是专业从事表面活性剂、油脂化学品研发制造和洗护用品代加工的高新技术企业。前身是浙江省轻工业研究所，2000年改制，依托领先的技术优势与科学的管理模式实现快速发展，2011年11月在深交所成功上市。公司先后承担或完成国家创新基金、国家重点新产品、省重大科技专项、省自然科学基金等等一大批科研项目，在科研开发、科技成果转化方面有着相当优势，多次被评为轻工百强、轻工科技百强、日化百强企业。

公司总部位于杭州，在杭州钱塘区、浙江嘉兴、四川眉山、河南鹤壁、广东江门、印尼雅加达等地建有工业化生产基地，磺化表面活性剂年产能110万吨、油脂化学品年产100万吨，洗护用品OEM年产能60万吨。已通过质量、环境、健康、测量管理四体系认证，表面活性剂、洗涤剂生产获欧盟化妆品GMP认证，主要产品销量连续十多年稳居国内前列。公司以“产品的质量和用户的需求是企业的永恒追求”为宗旨，将一如既往地为客户提供优质的产品和服务。

[HTTP://WWW.ZANYU.COM](http://www.zanyu.com)

公司日化主要产品 | PRODUCTS |

- AES: 脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠
- AOS: α -烯基磺酸盐
- AESA: 脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸铵
- LSA: 脂肪醇硫酸铵
- K_{12} : 脂肪醇硫酸钠
- LAS: 烷基苯磺酸
- 6501: 脂肪酸二乙醇酰胺
- CMEA: 脂肪酸单乙醇酰胺
- CAB-30: 椰油酰胺丙基甜菜碱
- APG: 烷基糖苷
- 氨基酸表面活性剂

洗化产品OEM/ODM :

- 提供洗衣粉、洗衣液、洗洁精、洗衣皂、洗手液、衣物消毒液、沐浴露等日化洗护产品代加工服务。



电话 0571-87830926 87830830
传真 0571-87830813 87830847



杭州市西湖区古墩路702号 邮编 P.C.: 310030
Add: No.702 Gudun Road, Hangzhou, China.



sales001@zanyu.com
office@zanyu.com



一站式解决方案 TURNKEY SOLUTION

水溶包装整体解决方案是博维公司提供的一项水溶薄膜应用服务，是企业量身定做的凝珠剂型产品从开发到生产落地的专项包装服务，为客户开展凝珠项目节省时间与资金投入。

- 制造支持
- 装备支持
- 配方支持

水溶包装 一站式解决方案





德国AB酶

专业酶制剂研发制造及应用推广
匠心经营 百年德企

高品质洗涤剂酶
增强洗涤效能
降低碳排放



全系列洗涤剂酶 BIOTOUCH®

甘露聚糖酶 BIOTOUCH® M9

- 分解甘露聚糖，去除增稠剂基污渍
- 卓越去污性能，抗污渍再沉积
- 稳定性优异，兼容各种配方，耐受高温条件

英联酶制剂贸易(上海)有限公司

地址：上海市长宁路1189号长宁来福士广场T2座2802室

电话：+86 21 60676888

传真：+86 21 60676884

网站：www.abenzymes.com/cn/

邮箱：abechina@abenzymes.com

