

# CHINA

ISSN 1672-2701

CN 11-3366/TS

# CLEANING INDUSTRY

# 中国洗涤用品工业



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

## 工业与公共设施清洁

# 泰和科技

山东泰和水处理科技股份有限公司

— 洗涤助剂专业生产商 —

有机磷酸类  
螯合剂

绿色螯合剂

高分子  
聚羧酸类  
分散剂

地址：山东省枣庄市市中区十里泉东路1号 电话：0632-5113088 网址：www.thwater.com

ISSN 1672-2701



9 771672 270121



第 **7** 期  
**2020**



日光號

# “日光”与您 共成长



日光企业官方订阅号



洗衣人官方订阅号

北京日光精细（集团）公司

北京日光旭升精细化工技术研究所

地址：北京市大兴区安定工业区日光精细产业园

[北京市大兴区安定镇安福路1号（102607）]

电话：010-80217113 / 80217123 / 80235911

传真：010-87918078

网址：www.bjrg59.com

邮箱：bjrgjx@163.com

## 我们能为您提供：

洗衣房系列清洁用品；

客房系列清洁用品；

餐饮系列清洁用品；

民用系列清洁用品；

民用系列化妆品；

消毒感控系列产品；

各种清洁剂、化妆品OEM、ODM加工服务；

各种表面活性剂、添加剂、香精等日化原料；

中、高级洗衣师，洗衣技师职业技能培训；

搭建洗染业、日化业人才交流平台；

洗衣质量事故鉴定及救治服务；

搭建洗染业、日化业的原料、设备、技术、

包装、设计等一站式采购服务平台；

每年举办日光杯书法、摄影比赛；

每年举办日光杯洗衣事故案例及救治比赛；

承接宾馆、饭店、客衣、医院布草洗涤服务。





泰华施是全球知名的清洁、卫生和维护方案供应商，高效地整合化学品、设备和可持续发展项目。不断追求创新的清洁和卫生技术，为我们全球各领域的客户带来充足的信心。我们以客户的需求为核心，坚信清洁和卫生是美好生活的基础。凭借近百年的历史，泰华施帮助客户显著提高生产力、降低总体运营成本并保护其品牌。

**保护和关爱**  
人们的日常生活  
to protect and care  
for people every day



**我们是**  
**美好生活的推动者**  
We are facilitators for life

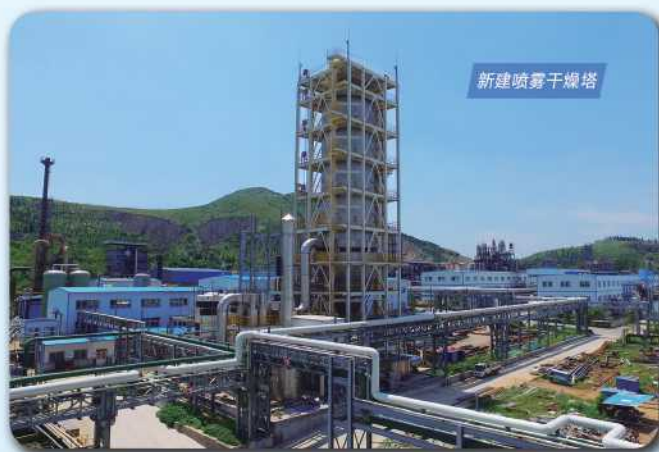




# 山东泰和水处理科技股份有限公司

——洗涤助剂专业生产商

产 品	功能和应用
羟基乙叉二磷酸 HEDP 2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸 PBTCA 羟基乙叉二磷酸二钠 固体 HEDP·Na2 羟基乙叉二磷酸四钠 固体 HEDP·Na4 乙二胺四甲叉磷酸五钠 EDTMP·Na5 二乙烯三胺五甲叉磷酸七钠 DTPMP·Na7	螯合各类金属离子。用于家用洗涤剂、工业清洁剂、化妆品、个人护理品、电子化学清洗剂等。
聚丙烯酸钠盐 PAAS 聚环氧琥珀酸(钠) PESA 聚天冬氨酸(钠) PASP 马来酸-丙烯酸共聚物钠盐 MA-AA·Na	水溶性高分子聚合物分散剂，具有良好的螯合分散和污垢抗沉积能力，用于家用洗涤剂和商业洗涤剂。
谷氨酸二乙酸四钠 GLDA·Na4 甲基甘氨酸二乙酸三钠 MGDA·Na3 亚氨基二琥珀酸四钠盐 IDS 十二烷基二甲基苄基氯化铵 1227	环境友好型金属离子螯合剂，可替代EDTA、NTA使用。 阳离子表面活性剂，用于洗涤剂和日用化学品。



电话：0632-5113088

传真：0632-5113155

邮箱：th@th-water.com

地址：山东省枣庄市市中区十里泉东路1号

网址：www.thwater.com



# 技术 + 人 = 安全的食品

覆盖全球 贯穿整个供应链

抗菌技术 专业咨询 自动加药和监测设备 培训 水资源管理 现场服务 可持续的解决方案



25,200名销售及服务代表

19个全球技术中心

47,000 名员工

艺康大中华区

1975年进驻  
3000名员工  
5家生产基地  
1所世界性研发中心

140亿美金销售额

6,500多项专利

171个国家/地区

## 艺康专注于水、卫生、公众健康、能源技术和服领域

致力于保护与生命息息相关的重要资源——清洁的水、安全的食品、丰富的能源和健康的环境。艺康集团为餐饮服务业、食品加工工业、酒店业、轻重工业、石油天然气的矿物开采加工业等客户提供全方位的解决方案和服务，旨在创造更清洁、更安全、更健康的世界。

**SWIPE 藍威寶**

# 工业去油污专家



机器设备



汽车引擎



酒店物业



**·不伤物件 ·不伤皮肤 ·环保配方 ·除菌防锈**

\*产品通过国际实验室SGS、ROHS等测试

如您对我们产品感兴趣,欢迎随时联系我们

威寶(香港)有限公司

電話: +85222926688

广州威宝日用品有限公司

电话: 020-83030289

**SWIPE** - 畅销香港40余年



扫一扫 加入我们



观看使用效果演示







# Unicap<sup>®</sup> 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



# 抗击❤️+疫情 我们在行动

众志成城·共渡难关





Milliken

# 美利肯 蓝光去黄 迅白如新



正常程序清洗



添加 Liquitint®  
聚合物型增白剂清洗



## 美利肯 Liquitint® 聚合物型增白剂粒子

Liquitint® 聚合物型增白剂粒子是美利肯公司基于独特的分子接枝技术开发出的新型增白剂，通过控制聚合物增白剂在织物上的沉积，利用互补色光的吸收原理，明显改善织物表面由于氧化和老旧引起的泛黄现象，达到使白色织物“增白返新”的效果，适用于各种面料的纺织品。



欲询详情或需技术支持，请洽美利肯 Milliken® 电话：+86-21-6145-5555，邮箱：asiachem@milliken.com

© 版权所有 2015 Milliken & Company. Liquitint® 是 Milliken & Company 的注册商标。Milliken™ 是 Milliken & Company 的商标。

请注意：由于使用我们产品的客户需求可能各不相同，我们提供的信息，包括但不限于建议、测试结果、样品、注意/标签/处理指导或营销建议，均以诚信的方式提供，但我们不提供任何保证，也不承担任何责任/义务。各客户必须根据自身特定用途、继续处理、标签、营销等目的进行测试并承担相关责任。除非以签署的书面形式明确另行议定，否则所有销售行为均仅受 [www.milliken.com/terms](http://www.milliken.com/terms) 上刊载的标准销售条款的规限（拒绝所有额外的/不同的条款）。





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**



# Excellence in Oleochemicals

## 油化领域的佼佼者

**保美丽**  
分馏甲酯

**保美极**  
生物柴油

**保美禄**  
脂肪醇

**保美德**  
脂肪酯

**保富乐**  
脂肪酸甲酯磺酸盐

**保摩威**  
乙烯基双硬脂酰胺

**保摩可**  
烷醇酰胺

**保美乐**  
脂肪酸  
甘油

**保美舒**  
皂基

**保乐康**  
消泡/除气

**远东**  
酯

**五岭**  
苄基季铵盐

**双鲸**  
阴离子表面活性剂  
阳离子表面活性剂  
非离子表面活性剂  
两性离子表面活性剂  
叔胺  
二甲基乙酰胺



中国洗涤用品工业协会  
《中国洗涤用品工业》杂志社

# 2020特刊及年会论坛 抢先预告

## 聚焦市场热点 推动消费升级 家用及商用洗碗机专用洗涤剂技术与市场特刊

自动洗碗机作为日常厨房电器，在欧美家庭普及率已超过60%，酒店餐馆覆盖率基本达到了95%以上。而在国内市场，近几年才开始受到市场的追捧。根据产业在线的数据统计，2019年1-11月，洗碗机产品销量为539万台，已超过2018年全年销量。其中国内销量为147万台，超2018年销量12.2%，出口392万台，为2018年出口总量的97.5%。从数据来看，洗碗机产品国内零售额增速趋势有所放缓，但仍保持两位数增长，领先其他家电品类，显示出洗碗机行业蕴含巨大的发展潜力，仍是最具发展潜力的新兴厨电品类之一。而在大型餐饮、连锁餐饮、高档酒店等市场中，商用洗碗机经过10多年发展，已经展现出良好的发展态势。2018年，我国商用洗碗机市场规模达到7.58亿元，其中，大型商用洗碗机规模为2.71亿元，中小型商用洗碗机规模为4.87亿元。应运而生，洗碗机用洗涤剂在发达国家的销售额占全球的90%。在中国，自2009年开始，家用和商用洗碗机用洗涤剂的销量增幅一直高于20%，并且增幅逐年增加。

洗碗机分为家用洗碗机和商用洗碗机两大类，主要包括机械设备、自动分配器、洗涤剂、洗涤片剂、洗涤凝珠、催干剂、除垢剂等产品。为了满足国内市场消费升级需求，推动国内企业向全新领域布局和行业高质量发展，《中国洗涤用品工业》杂志社特别组织推出“家用及商用洗碗机专用洗涤剂技术与市场特刊”。

特刊将邀约行业内专家学者、领军企业、市场总监，围绕洗碗机和机用洗涤剂，就配方创新、产品细分、标准制定、品质提升、安全管控、消费体验、市场布局等方面发表论著。特刊将为推动行业科技创新、强化品牌建设、满足消费升级起到重要引领作用。

2020年第40届中国洗涤用品行业年会将设家用及商用洗碗机专用洗涤剂技术与市场论坛，敬请关注并积极参与。

特刊将于2020年9月面向国内外出版发行，欢迎投稿及刊登广告，截稿日期2020年7月30日。

投稿请至主编邮箱：[zhaojing@ccia-cleaning.org](mailto:zhaojing@ccia-cleaning.org)；[songdandan@ccia-cleaning.org](mailto:songdandan@ccia-cleaning.org)

广告垂询请至王皓：15601169243，13264086824





《中国洗涤用品工业》

CHINA CLEANING INDUSTRY



2020

# 征订启事

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

- 中国洗涤用品工业协会会刊
- 美国《化学文摘》(CA)收录期刊
- 《中国知网》收录期刊
- 《维普网》全文收录期刊
- 《万方数据-数字化期刊群》收录期刊
- 《中国学术期刊(光盘版)》收录期刊
- 《超星》“域出版”数字图书馆收录期刊
- 美国《EBSCO》收录期刊
- 《中国知识资源总库》收录期刊
- 中国核心期刊(遴选)数据库全文收录期刊

《中国洗涤用品工业》杂志为月刊

单月刊“工业与公共设施清洁”

双月刊“个人与家居清洁护理”



## 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 (胡军)

邮箱：hujun@ccia-cleaning.org

《中国洗涤用品工业》每月25号出版发行，50元/期，全年订阅价格600元。



## 《中国洗涤用品工业》编委会

主任：汪敏燕 中国洗涤用品工业协会 理事长  
副主任：赵旻宇 《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	蒋伟民	金陵石化公司烷基苯厂 厂长
陈建斌	广州市浪奇实业股份有限公司 总经理	瞿 巍	联合利华北亚区家庭护理品类 副总裁
崔新宇	丰益油脂科技有限公司 董事长兼总经理	潘 东	广州蓝月亮实业有限公司 集团董事会主席
狄永红	山西焦煤运城盐化有限责任公司 常务副总经理	秦东言	宝洁（中国）有限公司 研发总经理
董万田	中轻日化科技有限公司 总经理	任林松	中国石油抚顺石化公司洗涤剂化工厂 厂长兼党委书记
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 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 董事长/总经理	王万绪	中国日用化学研究院有限公司 院长
方 云	江南大学化学与材料工程学院 教授	魏建华	北京绿伞化学股份有限公司 董事长/总经理
何丽明	纳爱斯集团有限公司 董事长/总裁	徐宝财	北京工商大学轻工科学技术学院 院长
胡克勤	洛娃科技实业集团有限公司 董事长	徐昌诚	南京佳和日化有限公司 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	于 文	西安开米股份有限公司 董事长/总经理
黄有为	上海制皂（集团）有限公司 董事长	朱涤飞	杭州传化日用品有限公司 总经理
贾齐正	湖南丽臣实业股份有限公司 董事长		

### 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
孔 纤	广州蓝月亮实业有限公司 工程师	杨连开	安徽省华凯轻工科技有限公司 董事长
李丽丹	丰益油脂科技有限公司 日化供应链总监	姚永丽	上海康跃化工科技有限公司 技术经理
李 英	山东大学化学与化工学院 教授、博士	张志国	诺力昂化学品（博兴）有限公司
李道重	林斯特龙（上海）洗涤服务有限公司 质量经理	张惠文	上海康跃化工科技有限公司 副总经理
李军翔	北京汇诚骏景科技有限公司 总经理	张仁里	核工业化工冶金研究院 教授级高工
刘 保	广州市浪奇实业股份有限公司 研究所副所长	张永民	江南大学化学与材料工程学院 副教授
刘 洋	诺维信（中国）投资有限公司 家居护理技术专家	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
孟 玲	中万恩科技有限公司 技术主管	赵建利	洛娃科技实业集团有限公司 执行董事
牟建海	陶氏化学（中国）投资有限公司 研发总监	赵洪涛	北京翰林潮化工有限公司 工程师
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	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》

CHINA CLEANING INDUSTRY

1984年创刊 月刊

2020年第7期 总第232期



中国洗协  
微信二维码



中国洗协网站  
手机版二维码



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：赵阳宇  
主 编：赵阳宇  
执行主编：赵 静  
编 辑：宋丹丹 张丽莉 边 峰  
美 编：姚 硕  
广告经理：王 皓  
发 行 部：胡 军

封面图片：山东泰和水处理科技股份有限公司

编辑出版：《中国洗涤用品工业》杂志社

出版日期：每月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) 65262961-8005、8007、8009

传 真：(010) 65121880

广告热线：13264086824, 18611745310

订阅热线：(010)65262961-8015, 13501351567

E-mail: songdandan@ccia-cleaning.org

(个人与家居清洁护理)

zhaojing@ccia-cleaning.org

(工业与公共设施清洁)

网 址：www.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：北京博海升彩色印刷有限公司

国内定价：50元/期

国外定价：15美元/期

## 17 技术圆桌 | Technology Round Table

### 土壤污染的治理以及表面活性剂的应用

对土壤污染的类别和现状，以及土壤污染的部分修复机理做了简要介绍。文章从表面活性剂类别入手，对阳离子、阴离子、非离子、两性离子表面活性剂，以及一些新型的双子、可逆、混合、生物表面活性剂在土壤修复应用中的研究进展做了详细综述。

#### 技术圆桌 | Technology Round Table

- P26 聚合物在运动织物洗涤中的应用研究
- P31 用亲油亲水偏差方法设计延展型表面活性剂的微乳配方
- P37 Tween80/甘油酯/水/丙醇微乳体系研究
- P45 国内市场沐浴露产品评测
- P50 十二烷基聚氧丙烯醚-9硫酸钠@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>新型吸附剂对阿伏苯宗的吸附增溶
- P56 脂肪酸甲酯磺酸盐——一种能减少洗涤剂中助剂剂量的高性能表面活性剂
- P64 纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶——一种可应用于洗涤剂配方的酶





# 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<sup>®</sup> GREENAPG HC<sup>®</sup> GREENAPG IC<sup>®</sup>

### 产品种类及性能

品名	GREENAPG PC <sup>®</sup> 0810	GREENAPG PC <sup>®</sup> 0814	GREENAPG PC <sup>®</sup> 1214	GREENAPG IC <sup>®</sup> 06	GREENAPG IC <sup>®</sup> 08	GREENAPG IC <sup>®</sup> 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值 (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
粘度 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	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	26.2	27.1	27.1	27.4	31.7	27.9	24.6	28.2

GREENAPG PC<sup>®</sup> 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<sup>®</sup> 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。



- ✿ 中国洗涤用品工业协会会刊
- ✿ 美国《化学文摘》(CA) 收录期刊
- ✿ 《中国知网》收录期刊
- ✿ 《维普网》全文收录期刊
- ✿ 《万方数据-数字化期刊群》收录期刊
- ✿ 《中国学术期刊(光盘版)》收录期刊
- ✿ 《超星》“域出版”数字图书馆收录期刊
- ✿ 美国《EBSCO》收录期刊
- ✿ 《中国知识资源总库》收录期刊
- ✿ 中国核心期刊(遴选)数据库全文收录期刊

## 73 酒店与公共设施清洁专栏 | Hotel and Institutional Cleaning Column

### 酒店用床品洗涤过程力学性能变化的探讨

在新兴酒店床品租赁式洗涤模式下, 面料的洗涤寿命变得尤为重要, 为此探讨了不同材质、纱支、密度、织物组织的酒店用床品面料在工业化洗涤中力学性能的变化及耐洗涤次数。

#### 酒店与公共设施清洁专栏 | Hotel and Institutional Cleaning Column

P79 国内宾馆、酒店洗衣房用清洁剂的技术进展及发展趋势

#### 商业布草清洗专栏 | Business Linen Cleaning Column

P86 一种双氧水催化剂在商业洗涤中的应用性能研究

#### 宠物清洁专题 | Special Focus Pet Cleaning & Care

P94 功能性成分在宠物香波中的应用

#### 简报 | Brief Report

P98 机洗浓缩型洗衣液的配制及性能研究

P103 一种皮革脱脂剂的开发

#### 专利文摘 | Patent

P108 一种脂肪酶型水基油墨清洗剂及其制备方法等13则

## 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、油脂化工及相关产业的企事业、科研设计、教育等单位 and 地方协会组成。

**分支机构:** 肥皂分会; 洗涤剂分会; 表面活性剂专业委员会; 助剂分会; 科学技术委员会; 油脂化工分会; 工业与公共设施清洁分会; 技术装备专业委员会; 专家委员会。

**信息服务平台:** 中国洗涤用品行业信息网 ([www.ccia-cleaning.org](http://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》; 《中国洗涤用品工业简讯》; 《行业统计信息资料汇编》; 《行业年度研究报告》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); 中国工业与公共设施清洁行业年会; 中国国际日化产品原料及设备包装展览会; 亚洲大洋洲肥皂和洗涤剂协会会议; 国际表面活性剂和洗涤剂研讨会等。

入会热线: 010-65271583

#### 版权声明:

本刊刊载论文的版权归《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。如作者不同意将文章编入上述数据库, 请在来稿时声明, 本刊将作适当处理。

部分图片提供: <http://699pic.com/>摄图网、  
<https://www.hellorf.com/>站酷海洛





**Technology Round Table**

- 17 Treatment of Soil Pollution and Application of Surfactants
- 26 Research on Application of Polymer in Sports Fabrics Washing
- 31 Using Hydrophilic-lipophilic Deviation Method to Design Microemulsion Formulation of Extended Surfactants
- 37 Tween80/Glyceride/Water/Propyl Alcohol Microemulsion
- 45 Test of Shower Products in Domestic Market
- 50 Adsorbilization of Avobenzone by a Novel Extended Surfactant-modified Adsorbent of  $C_{12}P_9S@Al_2O_3$
- 56 Methyl Ester Sulfonate: A High-Performance Surfactant Capable of Reducing Builders Dosage in Detergents
- 64 Detergent Compatible Extracellular Lipase from *Streptomyces cellulosae* AU-10: A Green Alternative for the Detergent Industry

**Hotel and Institutional Cleaning Column**

- 73 Discussion on the Change of Mechanical Properties in Washing Process of Hotel Bed Products
- 79 Technical Progress and Development Trend of Detergents for Hotel Laundry in China

**Business Linen Cleaning Column**

- 86 Study on Application Performance of a Hydrogen Peroxide Catalyst in the Washing Industry

**Special Focus Pet Cleaning & Care**

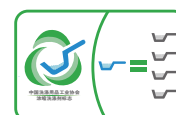
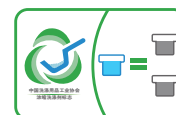
- 94 The Application of Functional Ingredients in Pet Shampoo

**Brief Report**

- 98 Preparation and Properties of Concentrated Laundry Detergen for Machine Washing
- 103 Development of a Leather Degreasing Agent

**Patent**

- 108 A Fatty Enzyme Water-base Oil and Ink Cleaning Agent and Its Preparation Method, and more



**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) 65262961-8005 / 8007 / 8009  
**Fax:** (010) 65121880  
**E-mail:** zhaojing@ccia-cleaning.org  
**ISSN 1672-2701**  
**Price:** USD 15



## 土壤污染的治理以及表面活性剂的应用

张明瑞 张蓉 张晓艺 张永民\*

(江南大学化学与材料工程学院, 江苏无锡, 214122)

**摘要:** 对土壤污染的类别和现状, 以及土壤污染的部分修复机理做了简要介绍。文章从表面活性剂类别入手, 对阳离子、阴离子、非离子、两性离子表面活性剂, 以及一些新型的双子、可逆、混合、生物表面活性剂在土壤修复应用中的研究进展做了详细综述。在使用表面活性剂修复土壤过程中, 对表面活性剂残留导致的二次毒性也有所提及, 并对表面活性剂在土壤修复领域的发展方向进行了展望, 以期土壤污染修复技术的开发和应用提供参考。

**关键词:** 土壤污染; 表面活性剂; 增效修复; 联合修复技术; 二次污染

**中图分类号:** TQ423 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701 (2020) 07-17-09

现如今, 绿色环保已经成了全世界人民都在倡议的口号, 从第一次工业革命开始, 世界就在一步步进入工业社会, 随着经济高速发展而来的是严重的环境问题。大气污染、水资源污染、土壤污染, 每一个都是当前的难题和亟待解决的麻烦, 其中土壤污染又与水资源污染、微生物降解之间息息

相关, 过度的矿石开采, 大量农药和化肥的使用, 以及垃圾的不正确填埋处理, 都对土壤是近乎毁灭性的打击。土壤污染越发严重, 耕地面积就越发减少。污染物会在土壤中长期残留, 甚至在生物体内富集, 改变土壤结构, 进一步污染地下水源, 危害人类健康。

从之前的化工生产到如今的绿色化学, 研究人员一直都在力争找到生态和生产之间的平衡。表面

\* 为通讯作者。



活性剂具有亲水亲油的特性，在吸附于土壤的同时可以改变土壤的性质，进而影响到污染物的迁移转化<sup>[1]</sup>，因此将表面活性剂作为主体或辅助手段应用在各类土壤修复技术中的想法受到了广泛关注，现有研究表明表面活性剂对于土壤污染的治理具有较大的应用潜力。

## 1 土壤污染类型

### 1.1 有机污染

在人类工业化进程中，原油的泄漏、有机废水的排放、煤气管道泄漏、农药使用、地下输油管道破裂、生活污水下渗以及地下储油箱突发事故等都会导致地下水的有机污染。有机污染物，如挥发性氯化物溶剂、多氯联苯和石油产品等，因其毒性和流动性成为大家普遍关注的问题，这些有机污染物在土壤中几乎不会降解，并通过动植物体内的毒性富集对人类和环境造成破坏。

### 1.2 重金属污染

由于人类活动，土壤中微量金属元素远超标准值，金属元素的大量沉积以至对动植物、人类以及环境造成的巨大危害，即为重金属土壤污染。

近代农业生产过程中化肥和农药的不合理使用、污水灌溉等，会导致土壤中重金属的污染；工业生产过程中，企业违规排放的未经处理的废水废气中往往含有大量的重金属物质，这会使周边的土壤沉积大量的重金属；甚至于一些金属矿山开采中，企业随意堆放未经处理的冶炼矿渣，使重金属以漏斗状、辐射状进一步向更广的范围迁移扩散，造成更严重的危害<sup>[2]</sup>；同时随着交通运输业发展，我国道路覆盖率不断增加，由铅汽油、润滑油的燃烧，汽车轮胎、刹车里衬的机械磨损等引起的土壤重金属污染也在不断加重<sup>[3]</sup>。

### 1.3 重金属-有机物复合污染

土壤重金属-有机物复合污染，是指由重金属与疏水性有机物(HOCs)(如PAHs、PCBs、有机氯农药及石油烃类等)形成的复合污染<sup>[4]</sup>。其中，重金属和PAHs是常见的共存于土壤中的两种典型污染物，重金属-PAHs复合土壤污染是当前国内外广泛研究的热点，对人类生产、生活以及植物生长造成了很大威胁，还可能通过生物链进入生态系统，危及人类生命健康和整个生态系统的安全。进入土壤的重金属和有机物由于交互作用会产生复合污染效应，从而使复合污染的形成机理更加复杂，也极大程度上增加了对其进行控制治理的难度。

复合污染并不简单地等同于“污染物+污染物”，与单一污染相比，复合污染体系更为复杂，污染物之间、污染物与生物体之间都会发生交互作用，产生复合污染效应。土壤中重金属和有机污染物的交互作用主要包括：吸附行为交互作用，化学过程交互作用，微生物过程交互作用。污染物的交互作用会显著影响其在生物体内的积累以及生物学层次上的毒性效应<sup>[5-7]</sup>。复合污染效应的产生机理主要包括竞争土壤结合位点、影响土壤酶活性、干扰土壤生物生理过程、改变生物细胞结构与功能、络合及沉淀作用干扰生物大分子功能等。

## 2 土壤修复方法

### 2.1 农业生态修复——表面活性剂与植物联合修复技术

利用活化剂转换土壤中重金属的有效态，与植物提取技术联合，移除土壤重金属，从而达到土壤修复的目的。

表面活性剂同时具有疏水基和亲水基，亲水基可以增加植物的根与重金属离子之间的接触，疏水

基则通过溶解植物细胞的膜脂以增加通透性，从而促进植物对重金属离子的吸收。表面活性剂对土壤中微量的重金属阳离子可起到增溶作用，且效果随表面活性剂的链增长而增加<sup>[8]</sup>。

已有的研究表明，表面活性剂修复土壤重金属污染的作用机理如下：表面活性剂分子先附着在重金属与土壤颗粒物表层的结合物上，当重金属从土壤颗粒物解析进入土壤溶液时，会与表面活性剂的亲水基发生络合反应，进入表面活性剂胶束中，从而降低表面张力，使重金属从土壤解离到溶液中。

## 2.2 增效修复

增效修复是通过表面活性的增溶作用使吸附在土壤中的有机污染物脱附至水相中，再进行处理的一种修复方法。

当表面活性单体在土壤-污染物和土壤-水界面聚集时，它们增加了土壤胶体和污染物之间的接触<sup>[9]</sup>，并通过增加土壤和疏水污染物之间的接触角来改变系统的润湿性<sup>[10]</sup>。此外，吸附在污染物表面的表面活性剂分子会引起表面活性剂分子的亲水头部和胶体颗粒之间的排斥，从而促进污染物与土壤颗粒的分离。这种再生剂降低了油-水和油-土界面张力，从而使原油和土壤的毛细作用降低。因此，随着土壤溶液中表面活性剂浓度的增加，它们对土壤胶体的吸附会达到饱和，从而显著增加有机污染物的溶解度。在吸附达到饱和后，多余表面活性剂分子开始聚集在溶液中形成胶束，污染物通过疏水力被捕获在胶束的疏水核心内，因此，它们在水相中的溶解度会随之增加。胶束结构如图1所示。

对于使用表面活性剂水溶液的非原位洗涤<sup>[10]</sup>，一般是将挖出的污染土壤进行预处理，与含有表面活性剂的水溶液混合、搅拌、洗涤，使黏土颗粒沉

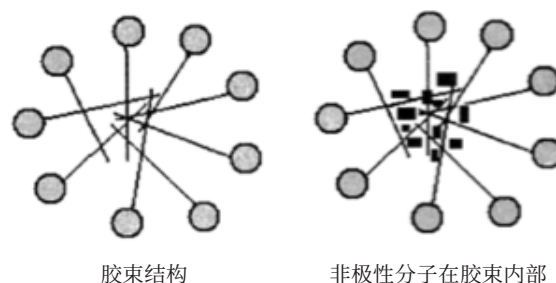


图1 胶束结构

降，洗脱液（即洗涤溶液）可以分离再利用；异位土壤清洗可以处理各种各样的污染物，以相对低的成本将清洁后的粗糙土壤部分移回现场。将含有表面活性剂的液体，通过注入并注入到污染区域，然后通过溶解（如借助于漂浮溶液形成胶束）或化学相互作用来驱动土壤污染物。在通过污染区后，收集带有污染物的流体并将其带到地面进行处置，再循环或现场处理及再注入。

一些学者已经研究了表面活性剂增强修复对疏水性有机物污染土壤的应用，包括土壤清洗应用和生物修复<sup>[11]</sup>。促进土壤-水系统中HOCs修复的机制包括降低界面张力、溶解胶束和从土壤到假水相的相转移。

## 2.3 用于土壤修复中的表面活性剂

基于原料的来源，表面活性剂被归类为合成表面活性剂或生物表面活性剂。根据亲水性头基的性质，合成表面活性剂分为四种类型：阳离子、阴离子、非离子和两性离子表面活性剂。除了这些常用的表面活性剂外，双子表面活性剂、生物表面活性剂、可逆表面活性剂和混合表面活性剂也被用于土壤修复。

### 2.3.1 阳离子表面活性剂

阳离子表面活性剂具有带正电荷的头部基团，倾向于通过静电相互作用强烈地吸附在带负电荷的



表面，如织物、毛发、细菌细胞膜、土壤和沉积物上。最常见的阳离子表面活性剂是季铵化合物。阳离子表面活性剂在化学上稳定且对pH和电解质变化稳定。阳离子表面活性剂不适用于治理土壤污染，因为它们对吸附土壤颗粒具有很高的倾向，并且环境相容性较差。与阴离子和非离子表面活性剂相比，阳离子头基与带负电荷的土壤表面之间的牢固相互作用导致表面活性剂损失，并导致溶液中胶束形成的浓度更高。

### 2.3.2 阴离子表面活性剂

阴离子表面活性剂通常具有较低的界面张力和较高的增溶能力，因此成为洗涤的优选表面活性剂。但同时，阴离子型表面活性剂通常具有更高的CMC值，并且在多价阳离子（ $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ ）的存在下更容易产生沉淀，这大大降低了表面活性剂的溶解和冲洗效率。

Sanchez Camazano等<sup>[12]</sup>研究了十二烷基硫酸钠(SDS)对四种土壤中莠去津(有机质含量为1%、4%、10%、3%)的增溶洗脱作用，探讨了表面活性剂浓度和土壤有机质含量的影响。当表面活性剂浓度低于CMC时，SDS仅能增强有机质含量高的土壤中有机的去除；当表面活性剂浓度大于CMC时，所有土壤中莠去津的脱附作用都有所增强，其增强幅度决定于土壤中有机质含量的多少。

刘宏等<sup>[13]</sup>研究了羟丙基-B-环糊精溶液(HPCD)和十二烷基硫酸钠(SDS)对多氯联苯(Aroclor1242)污染土壤的洗脱增效修复作用，如图2所示。分别采取不同浓度的HPCD和SDS，通过柱淋洗-洗脱实验，对污染土壤中多氯联苯(Aroclor1242)进行洗脱，蒸馏水、5 g/L SDS以及10 g/L SDS对污染土壤中Aroclor1242的洗脱率分别0.51%、2.93%、25.9%；而相同浓度的HPCD对污染土壤

中Aroclor1242的洗脱率分别为0.62%、8.42%、18.3%，效果较SDS有所增强。此外，研究还发现，HPCD在土壤中的滞留相对SDS较少，二次污染更少。

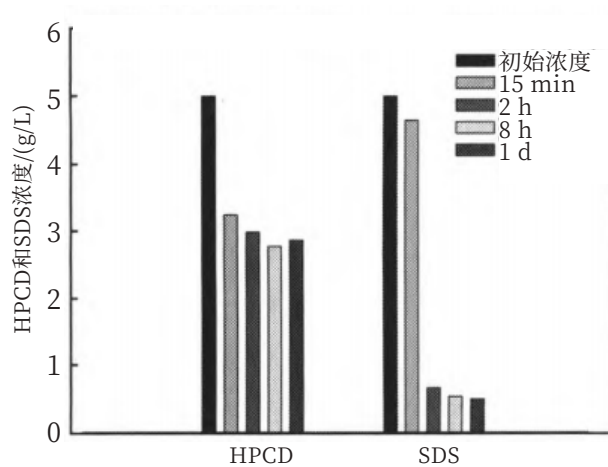


图2 HPCD和SDS在土壤上的吸附对比<sup>[13]</sup>

### 2.3.3 非离子表面活性剂

非离子表面活性剂的亲水基与水分子之间会形成分子间氢键从而溶解在水相中。相对于其他类型表面活性剂，非离子表面活性剂通常具有低CMC值。由于非离子表面活性剂对电解质和二价阳离子的存在不太敏感，与阴离子表面活性剂相比，其在盐度和硬水的极端条件下都是有效的。非离子表面活性剂即使在非常稀的溶液中也具有高增溶能力、较小的CMC、较低的絮凝黏土颗粒倾向、高生物降解性、较强的增溶和乳化能力，使得非离子表面活性剂成为土壤增效修复中优选的表面活性剂，见图3。

对于相似的非极性链长，表面活性剂对HOCs溶解的数量级为：非离子>阴离子>阳离子。

朱玫等<sup>[14]</sup>比较了平平加O-15、AEO-9、SA-20和OP-10等9种非离子表面活性剂对油和苯等污染物乳化增溶能力及对土壤的分散能力，优选出AEO-9

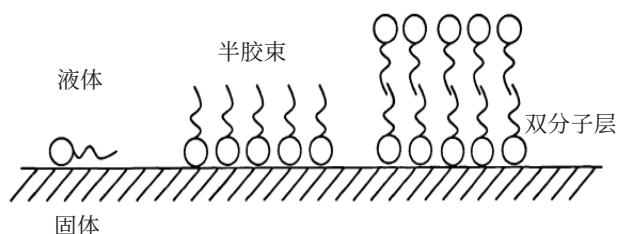


图3 非离子表面活性剂在固体表面的吸附

和SA-20两种脂肪醇聚氧乙烯醚类表面活性剂，最佳除油浓度分别为1.0%和2.0%，一次清洗率可高达94%。

### 2.3.4 两性离子表面活性剂

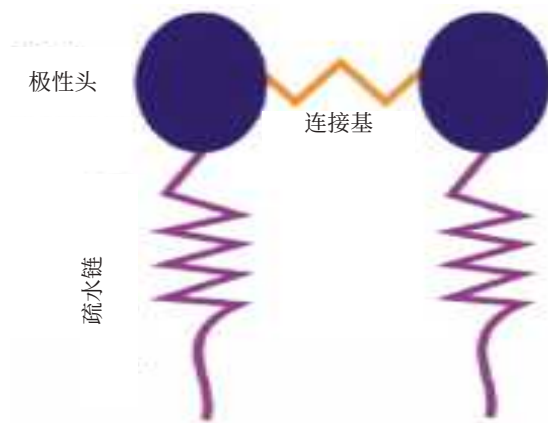
这类表面活性剂中的亲水极性头包含正电荷和负电荷，在同一头部基团上存在双电荷使这类表面活性剂呈中性。两性离子表面活性剂通常具有pH依赖性，在酸性溶液条件下更多呈现出阳离子特征，在强碱性条件下则呈现出阴离子特征。它们仅在较窄的pH范围内同时携带正电荷和负电荷，并且在等电点处具有最大的表面活性。

两性离子表面活性剂与其他类型的表面活性剂高度相容，易于生物降解，形成稳定的泡沫，并且对温度和盐度变化不太敏感。它们的高生物降解性和与其他各类表面活性剂的高度相容性表明，它们在未来的应用中可能更加重要。

### 2.3.5 双子表面活性剂

与常用的表面活性剂相比，双子表面活性剂（结构如图4所示）具有一些独特的性能：非常低的CMC值，更高的表面活性，更高的降低表面张力的效率，更强的生物活性，更好的润湿能力，更好的发泡能力和增溶能力。但是，双子表面活性剂的合成工艺通常较为复杂，生产成本较高，已成为其在土壤修复过程中广泛使用的主要障碍。由于对该表面活性剂类别进行的研究数量有限，双子表面活

性剂的性能仍不清楚，但其优异的性能给我们提供了一个研究的方向。

图4 双子表面活性剂的基本结构<sup>[9]</sup>

### 2.3.6 可逆表面活性剂

可通过外部刺激如pH、二氧化碳、温度、磁场、光照射和氧化还原条件可逆地打开和关闭的表面活性剂被称为可逆表面活性剂。已知表面活性剂增强的土壤修复产生稳定的污染物水包油乳液，这使得油、表面活性剂和水难以分离。考虑到表面活性剂带来的成本和环境污染，寻找回收和再利用表面活性剂的方法具有经济和生态优势。

可逆表面活性剂增强的修复技术，根据操作者的指令打开和关闭可逆表面活性剂，将油和表面活性剂与在土壤洗涤流出物中形成的水包油乳液分离。基本程序是用可逆表面活性剂洗涤污染的土壤后，关闭流出物中的表面活性剂，从乳液状态释放烃污染物漂浮在水的表面上。通过从表面活性剂水混合物的顶部除去烃，可以通过使用其特定的刺激物切换表面活性剂来重复使用洗涤溶液<sup>[15]</sup>，如图5所示。在所有上述环境触发因素中，二氧化碳似乎是油性表面活性剂回收的理想选择，因为二氧化碳来源丰富，生物相容，易于去除，且成本相对较低<sup>[16]</sup>。



这类表面活性剂尚未广泛用于土壤修复，因为大多数可逆表面活性剂是阳离子的，容易吸附在带负电荷的土壤颗粒上。为了减少它们的吸附，可逆表面活性剂与非离子表面活性剂混合，能降低其在土壤上的吸附程度<sup>[17]</sup>。

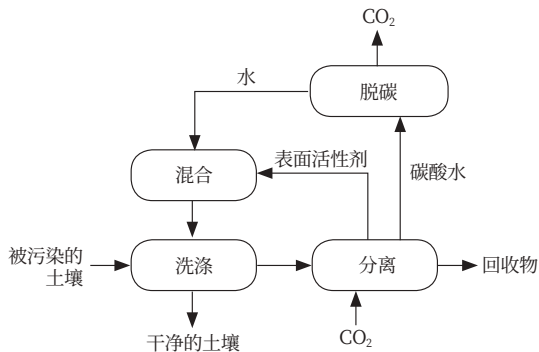


图5 开关型表面活性剂进行土壤清洗的方案

通过添加和去除 $\text{CO}_2$ 来打开和关闭的 $\text{CO}_2$ 响应性可逆表面活性剂可以轻松破乳，但所有报道的实例是阳离子表面活性剂。由于土壤清洗需要阴离子表面活性剂，Ceschia等<sup>[15]</sup>做了以苯酚盐、苯甲酸盐和羧酸盐作为可逆阴离子表面活性剂的研究，这些表面活性剂确实可以用 $\text{CO}_2$ 打开和关闭。采用三种可逆阴离子表面活性剂和两种商业上不可逆表面活性剂（SDS和Triton X-100）洗涤人工污染北海原油的渥太华砂，如图5，发现可逆开关表面活性剂和TX-100能够从受污染的渥太华砂中移动90%以上的油。此外，用 $\text{CO}_2$ 处理洗涤溶液能够破坏90%的乳液并回收99.5%的可转换表面活性剂。阴离子可逆表面活性剂的使用具有潜力，因为它们具有比阳离子表面活性剂更低的吸附性。尽管可逆表面活性剂具有巨大的土壤清洗潜力，但合成它们很复杂。因此，需要进一步研究环保型可逆表面活性剂的合成和测试，以去除不同类型的有机污染物。

### 2.3.7 混合表面活性剂

混合表面活性剂具有更好的增溶能力，原因在于混合后表面活性剂的CMC降低以及胶束相-水相间的分配系数增大。在水中混合两种或多种表面活性剂即可形成混合胶束，其中研究最多的为离子型-非离子型表面活性剂形成的混合胶束<sup>[18]</sup>。一些表面活性剂组合表现出协同作用，导致特定应用中使用的表面活性剂总量减少，从而提高效率，降低成本和环境影响。

向阴离子表面活性剂溶液中加入非离子表面活性剂可以减少阴离子表面活性剂与多价电解质如 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 的沉淀，这相应地减少了阴离子表面活性剂的吸附损失。非离子表面活性剂的吸附也可以通过阴离子表面活性剂来抑制，这是由于静电吸引力减弱，导致更多胶束形成，因此污染物去除更多。对两种单链表面活性剂混合物的研究发现，协同作用按顺序降低：阴离子-阳离子>离子-两性离子>离子-非离子<sup>[19]</sup>。然而，在实践中，离子-非离子混合物对土壤的吸附性较低，污染物去除效率较高，因此比阴离子-阳离子或阳离子-非离子混合物具有更广泛使用<sup>[20]</sup>。

卢媛<sup>[21]</sup>等在处理重度石油污染土壤中，为了优化表面活性剂清洗处理重度石油污染土壤的方法和具体洗脱条件参数，采集山东省东营市胜利油田污染土壤，研究了阴离子-非离子混合表面活性剂对该土壤中石油类污染物的去除效果。应用化学热洗原理，主要考查了表面活性剂配比、投加量、清洗温度及清洗助剂对去除效果的影响。选择最佳条件下，清洗后土壤含油量从20%下降到4.6%，去除率达到76.9%。废水回用实验表明，如图6所示，清洗处理的废水对土壤中石油烃类物质仍有一定的去除效果。废水回用比从30%到100%时，对土壤中石

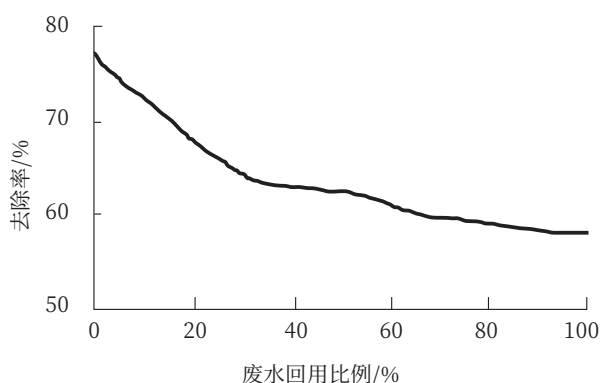


图6 清洗废水对土壤中石油烃类物质去除效果

油烃的去除率都可达到55%以上。对废水进行二次回用时仍能去除18.8%的污染物<sup>[21]</sup>。

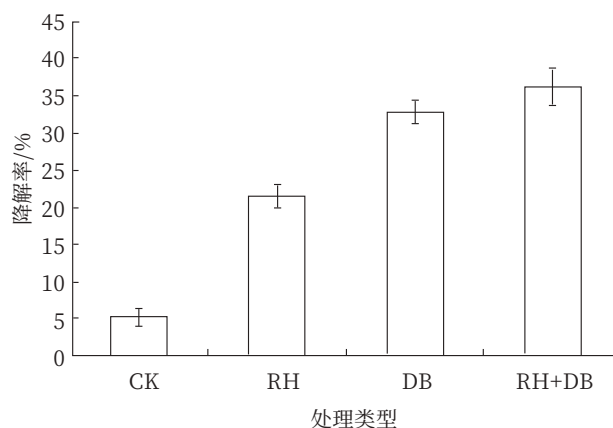
### 2.3.8 生物表面活性剂

生物表面活性剂是生物来源的表面活性化合物。它们主要由细菌、真菌和酵母等微生物产生。它们本质上是两亲性的，其亲水性部分由氨基酸、碳水化合物、肽和多糖组成。它们的疏水末端是长链脂肪酸、羟基脂肪酸或 $\alpha$ -烷基- $\beta$ -羟基脂肪酸。大多数生物活性因子是阴离子或非离子的，只有少数是阳离子的，例如含有胺基。由于合成表面活性剂通过沉淀/吸附或相变会受到相应的损失，对微生物有毒，并且在较高的CMC下具有较低的生物降解性，会引起二次污染并抑制生物降解过程。生物表面活性剂可能是污染土壤清理中有前景的选择<sup>[22]</sup>，与合成表面活性剂相比，生物表面活性剂具有明显的优势，包括毒性较低、生物降解性和生物相容性较高、多功能特性、对极端环境条件的敏感性较低，因此可以更有效地修复污染土壤。

通常用于土壤修复的生物表面活性剂包括糖脂（例如鼠李糖脂、果糖和槐糖脂）、脂肽组合物（例如表面活性素和多粘菌素）和腐殖质物质。鼠李糖脂是最经常研究的生物表面活性剂之一，用于

修复受HOCs和重金属污染的土壤。它们主要由铜绿假单胞菌产生，由一个或二甲醇分子作为亲水部分和最多三个羟基脂肪酸分子（ $C_{8-14}$ ）作为疏水部分组成。刘魏魏等<sup>[23]</sup>的研究表明，生物表面活性剂鼠李糖(RH)可以强化微生物（土著细菌芽孢杆菌和黄杆菌）修复多环芳烃长期污染土壤的效果，经过90 d培养，在多环芳烃专性降解菌(DB)和鼠李糖脂共同作用下，能够使PAHs的降解率达到36.0%，而空白对照组(CK)的降解率仅有5%，如图7所示。

除了对土壤污染物的溶解和解吸的积极影响外，生物表面活性剂还会刺激微生物分解污染物，有利于土壤污染物的原位生物修复。然而，目前影响其使用的主要问题是因其成本问题，它们在经济上的大规模生产具有挑战性。对新生物表面活性剂的探索、新发酵和回收过程的发现（或现有工艺的改进）以及廉价材料的使用意味着将来可以提供更便宜的生物表面活性剂用于修复过程<sup>[22]</sup>。

图7 不同处理土壤中PAHs的降解率<sup>[23]</sup>

## 3 表面活性剂的毒性

表面活性剂作为主体或辅助手段在各类土壤修复技术中的应用受到了广泛关注，并且进行了大量现场实验，但不可忽略的是，表面活性剂也会对土



壤造成污染。表面活性剂毒性的循环从其合成、处置和随后暴露于环境开始<sup>[23]</sup>。基于石油化学或有机化学的表面活性剂生产都会导致大气排放( $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , 碳氢化合物)、水生废物和能够引起河流与湖泊富营养化和酸化的固体废物,可以破坏生物体内的几种重要功能,包括酯酶和磷酸酶等重要酶的失活,通过改变膜通透性破坏正常细胞功能,细胞呼吸中断或膜裂解。不同类别的表面活性剂或混合物有不同程度的毒性,阳离子毒性最大,其次是阴离子,两性离子和非离子毒性较低。用表面活性剂修复土壤之后,在陆地土壤和栽培食品中留下表面活性剂残留物,即使在低浓度下,表面活性剂也会显著改变土壤的物理、化学和生物学性质。

在土壤修复中如何规范化使用表面活性剂和降低其毒性已成为急需解决的问题。研究发现使用臭氧、过氧化氢、紫外线照射等可有效地降解顽固表面活性剂(包括LAS、烷基酚乙氧基化物和季铵盐表面活性剂)的毒性。此外,通过使用电絮凝、纳米过滤、超声化学降解、泡沫分馏和湿空气氧化等各种其他技术也可降低表面活性剂在土壤中的残留。近年来,一些绿色表面活性剂受到土壤修复行业的广泛关注。这种新型可生物降解和生物相容性产品是对“绿色”“温和”和“高效”产品日益增长的需求的回应。

#### 4 结语

综上所述,通过表面活性剂的增溶作用,可以将吸附于土壤的污染物洗脱,进而实现富集分离。目前,各种表面活性剂均可应用于土壤修复,但是单一类型表面活性剂对土壤的修复能力往往不如多种表面活性剂的混合体系。其次,因表面活性剂在土壤中的残留而产生的环境问题也是不容忽视的,

急需开发更加绿色、环保、易生物降解的替代品。总之,土壤修复是一项非常复杂的工程,需要综合考虑污染物的类型、来源、成本、后处理等各个方面,谨慎选择所使用的表面活性剂。

#### 参考文献

- [1] Wang H, Chen J. Enhanced flushing of polychlorinated biphenyls contaminated sand using surfactant foam: effect of partition coefficient and sweep efficiency[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(7): 1270-1277.
- [2] 李俊翔. 电动修复土壤重金属(Pb)污染的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2016.
- [3] 郭广慧, 雷梅, 陈同斌, 等. 交通活动对公路两侧土壤和灰尘中重金属含量的影响[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(10): 1937-1945.
- [4] 周东美, 王慎强, 陈怀满. 土壤中有有机污染物-重金属复合污染的交互作用[J]. *土壤与环境*, 2000, 9(2): 143-145.
- [5] Ribeyre F, Triquet CA, Boudou A. Experimental study of interactions between five trace elements Cu, Ag, Se, Zn and Hg toward their bioaccumulation by fish (*Brachydanio rerio*) from the direct route[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 1995, 32(1): 1-11.
- [6] 何勇田, 熊先哲. 复合污染研究进展[J]. *环境科学*, 1994, 15(6): 79-82.
- [7] 孔繁翔, 尹大强, 严国安. *环境生物学*[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000.
- [8] Bucheli-Witschel M, Egli T. Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids[J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 2001, 25(1): 69-106.
- [9] Befkade AA, Chen QY. Surfactant-Enhanced Soil Washing for Removal of Petroleum Hydrocarbons from Contaminated Soils: A Review [J]. *Pedosphere*, 2018, 28(3): 383-410.
- [10] Mao XH, Jiang R, Xiao W, et al. Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015(285): 419-435.
- [11] Laha S, Tansel B, Ussawarujikulchai A. Surfactant-soil interactions during surfactant-amended remediation of contaminated soils by hydrophobic organic compounds: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(1): 95-100.
- [12] Sanchez-Camazano M, Sacchez-Martin MJ, Rodriguez-Cruz MS. Sodium dodecyl sulphate-enhanced desorption of atrazine: effect of surfactant concentration and of organic matter content of soils [J]. *Chemosphere*, 2000, 41(8): 1310-1305.
- [13] 刘宏, 刘迅. 环糊精和表面活性剂对多氯联苯污染土壤的洗脱增效修复对比研究[J]. *四川环境*, 2018, 37(2): 1-6.

- [14] 朱玫, 许嘉琳, 田洪海. 应用表面活性剂治理包气带石油污染的研究[J]. 环境科学, 1996, 17(4): 21-24.
- [15] Ceschia E, Harjani JR, Liang C, et al. Switchable anionic surfactants for the remediation of oil-contaminated sand by soil washing[J]. RSC Adv, 2014, 4 (9): 4638-4645.
- [16] Liu HB, Yin HY, Feng YJ. A CO<sub>2</sub>-switchable amidinemonomer: synthesis and characterization[J]. Designed Monomers and Polymers, 2017, 20(1): 363-367.
- [17] Hu XJ, Tian SL, Zhan SJ, et al. Adsorption of switchable surfactant mixed with common nonionic surfactant on montmorillonite: Mechanisms and arrangement models[J]. Applied Clay Science, 2017(146):140-146.
- [18] Parekh P, Varade D, Parikh J, et al. Anionic-cationic mixed surfactant systems: Micellar interaction of sodium dodecyl trioxyethylene sulfate with cationic gemini surfactants[J]. Colloid Surf A Physicochem Eng Asp, 2011, 385(1-3): 11-12.
- [19] Liu Z, Fan YX, Tian MZ, et al. Surfactant selection principle for reducing critical micelle concentration in mixtures of oppositely charged gemini surfactants[J]. Langmuir, 2014, 30(27): 7968-7976.
- [20] Xu J, Yuan X, Dai SG. Effect of surfactants on desorption of aldicarb from spiked soil[J]. Chemosphere, 2006, 62(10): 1630-1635.
- [21] 卢媛. 表面活性剂清洗处理重度石油污染土壤[D]. 天津: 南开大学, 2009.
- [22] Chaprao MJ, Ferreira INS, Correa PF, et al. Application of bacterial and yeast biosurfactants for enhanced removal and biodegradation of motor oil from contaminated sand[J]. Electron J Biotechnol, 2015, 18(6): 471-479.
- [23] 刘魏魏, 尹睿, 林先贵, 等. 生物表面活性剂强化微生物修复多环芳烃污染土壤的初探[J]. 土壤学报, 2010, 47(6):1118-1125.



## Treatment of Soil Pollution and Application of Surfactants

Zhang Mingrui, Zhang Rong, Zhang Xiaoyi, Zhang Yongmin\*

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu Province)

**Abstract:** The types and status of soil pollution and the partial repair mechanism of soil pollution are briefly introduced. In the repair of soil pollution, surfactants have great potential as a main or auxiliary means in various types of repair techniques. This article starts with surfactants, cationic, anionic, nonionic, amphoteric, nonionic surfactants, and some new types of Gemini, reversible, mixed, biosurfactants in soil remediation research progress at home and abroad have been reviewed in detail. In the end, the secondary toxicity caused by surfactant residues is also mentioned to provide reference for the development and application of soil pollution remediation technology, and the prospects for the development of surfactants in the field of soil remediation are explored.

**Keywords:** soil pollution; surfactant; synergistic repair; joint repair technology; secondary pollution





## 聚合物在运动织物洗涤中的应用

张培培 石荣莹

(上海和黄白猫有限公司, 上海, 200231)

**摘要:** 采用循环洗涤方法, 通过向洗衣液中添加不同类型的聚合物, 研究了聚合物对速干衣面料涤纶和锦纶织物的白度保持性能的影响, 筛选出性能最好的聚酯类聚合物P3。研究表明, 含聚合物P3的洗衣液白度保持能力优于市场样。在此基础上, 研究了聚合物P3对速干织物的亲水性影响, 证实了聚合物P3可提高速干织物的亲水性和穿着舒适性。最后, 测试了聚合物P3的使用对冲锋衣织物的防水性和透湿性的影响, 结果显示, 聚合物P3的应用不影响冲锋衣的防水性和透湿性。

**关键词:** 聚合物; 运动织物; 白度保持; 亲水性

**中图分类号:** TQ649.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701 (2020) 07-26-05

随着社会经济的高速发展和消费者追求健康理念的不断深化, 健身和户外运动已经变成当下的热门时尚, 随之而来的运动装备、运动服饰等需求也迎来了较好的发展机遇。运动服饰按功能主要分为快干吸湿型, 防风、防雨、高透湿型和弹性型<sup>[1]</sup>。吸湿速干衣物面料主要为聚酰胺纤维、聚酯纤维等, 但这些纤维本身的亲水性较差, 运动时吸湿差, 影响排汗, 纺织上通常采用纤维共聚等改性技术改善

疏水性和舒适性<sup>[2]</sup>, 这势必会增加衣物成本; 防风防水型服饰主要用于户外运动, 主要由涂层和合成纤维组成, 注重透湿性<sup>[3]</sup>; 弹性型面料主要采用聚氨酯成分来改善织物弹性。

运动服饰的护理和功能维护需要合适的洗涤剂, 目前市场上针对运动衣物的洗涤剂品类不多, 且针对运动织物特点的功能性不强, 如何高效地洗涤运动衣物且能改善运动织物功能性的研究目前较

少，高分子聚合物是近年来洗涤剂功能化的应用热点。文章将从功能聚合物角度出发，研究聚合物在洗衣液中的应用，以及对运动织物洗涤时的白度保持、亲水性、防水性和透湿性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

洗衣液基料，自配；运动衣物洗衣液的市场样品：洗衣液1（L1，国内样）、洗衣液2（L2，国内样）、洗衣液3（L3，进口样）、洗衣液4（L4，进口样）、洗衣液5（L5，国内样）；标准炭黑污水。

聚合物：聚合物P1（聚丙烯酸类）、聚合物P2（改性聚丙烯酸类）、聚合物P3（聚酯类）、聚合物P4（聚酯类）、聚合物P5（聚酯类），均为市售。

运动织物：运动速干衣用白色涤纶（含10%氨纶）织物、白色锦纶（含13%氨纶）织物，市售；冲锋衣（面料100%聚酰胺纤维），迪卡侬店内购买。

仪器：RHLQ-III型立式去污机、色差仪。

### 1.2 实验条件

#### 1.2.1 白度保持测试

参考GB/T13174-2008《衣料用洗涤剂去污力及循环洗涤性能的测定》中循环洗涤与白度保持的测试方法，即水温（30±1）℃，250 mg/kg（以CaCO<sub>3</sub>计）硬水，转速120 r/min；洗涤剂的质量分数为0.2%，洗涤时间20 min，炭黑污水加入量为3 mL，8 cm×8 cm白布6片（涤纶织物、锦纶织物各3片）。

利用色差仪测量织物洗涤前和洗涤后的ISO白

度值并记录，织物的白度差值等于洗涤前白度减去洗涤后白度，白度差值越小，白度保持越好。

#### 1.2.2 亲水性测试

参考AATCC 79: 2010《纺织品的吸水性》测试方法，用橡皮筋将5次洗涤后的织物固定在烧杯口，使用微型进样器吸取50 μL的蒸馏水，把固定的织物放在微型进样器下面（10±1）mm处，快速推动进样器到底使水滴落在织物上，并立即按下秒表，测量水滴镜面反射光消失所需要的时间，即润湿时间。润湿时间越短，则织物亲水性（吸水性）越好。选取织物表面5个点测试，取其平均值。

#### 1.2.3 防水性测试

用橡皮筋将织物固定在烧杯口，使织物表面保持平整，在织物表面滴上一定量的水，放置一段时间。观察水滴是否润湿织物表面，将水滴从织物表面倒掉，观察是否有润湿和残留现象。

#### 1.2.4 透湿性测试

参照GB/T12704-2009《纺织品 织物透湿性试验方法 第1部分：吸湿法》，在烧杯中放入一定温度的热水，将织物用橡皮筋固定在烧杯口上，尽可能箍紧密封，将直径稍大于烧杯口径的培养皿倒扣在烧杯上，观察培养皿底部的蒸汽。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合物对织物白度保持的影响

实验测试的织物为速干衣用涤纶和锦纶。向洗衣液基料中分别加入1%的聚合物P1、P2、P3、P4和P5，配方编号如表1。将涤纶织物和锦纶织物布

表1 实验配方

配方编号	F1	F2	F3	F4	F5	F6
配方组成	基料+1%P1	基料+1%P2	基料+1%P3	基料+1%P4	基料+1%P5	基料



片混洗并连续5次循环洗涤，分别测试洗涤前、第1次洗涤、第3次洗涤和第5次洗涤后的白度值，并分别计算出洗涤前与第1次、第3次、第5次洗涤后的白度差值，结果见图1。

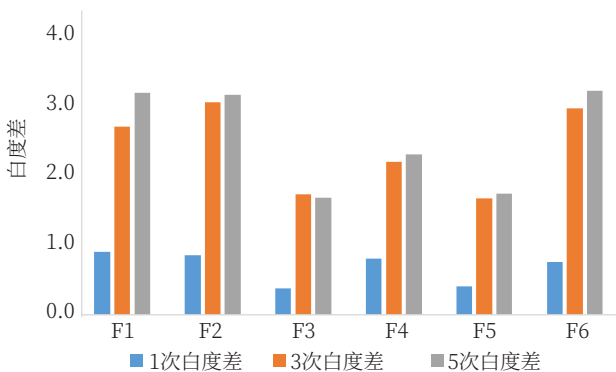


图1 不同配方下，涤纶织物循环洗涤的白度差值

由图1可知，对于涤纶织物，配方F3、F4和F5洗涤后的白度差值较小，白度较高，说明聚合物P3、P4和P5对涤纶织物有较好的白度保持效果，抗沾污性能好。其中F3洗涤的织物三次测试白度差值均较小，且第5次洗涤后白度差值比第三次洗涤后白度差值小，说明聚合物P3不仅使涤纶面料的抗沾污性能好，且抗沾污能力随洗涤次数的增加而累计提高；配方F5洗涤的白度差值与其相当，稍次之。第5次循环洗涤后白度差值： $F3 < F5 < F4 < F2 < F1 < F6$ ，说明添加聚合物有利于涤纶织物的白度保持，抗沾污效果  $P3 > P5 > P4 > P2 > P1$ 。

由图2可知，对于锦纶织物，配方F3、F4和F5洗涤的织物白度差值较小，白度高，说明聚合物P3、P4和P5对锦纶织物也有较好的抗沾污效果，其中F3洗涤的织物3次测试白度差值均较小，说明聚合物P3对锦纶织物的抗沾污能力最好。第5次循环洗涤后白度差值： $F3 < F5 < F4 < F2 < F6 < F1$ ，说明

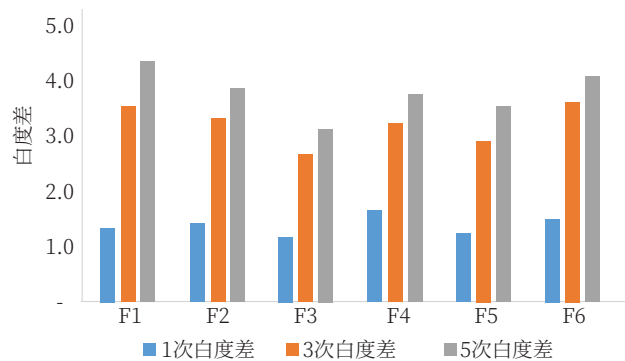


图2 不同配方下，锦纶织物循环洗涤的白度差值

聚合物除了P1外均对锦纶织物有白度保持效果，抗沾污效果  $P3 > P5 > P4 > P2 > P1$ 。

将白度保持效果最好的配方F3与5个市场样品进行对比测试，涤纶和锦纶织物的洗涤效果如图3。由于部分市场样品含荧光增白剂，所以白度值均在0 UV条件下读取。从图3(a)和(b)中看出，配方F3洗涤后的涤纶和锦纶织物的白度差，均较小，且小于5个市场样品，说明配方F3对涤纶和锦纶织物的白度保持效果最好，聚合物P3的抗沾污效果明显。图3中配方F3对涤纶和锦纶织物的作用效果与图1图2的结果基本保持一致，如对涤纶织物的5次洗涤后的白度差值小于3次洗涤的。

综上，聚合物对涤纶和锦纶的白度保持有较好效果，尤其是聚酯类。这是因为它可改善织物表面的润湿性，有利于洗衣液对污渍的去除，并能在织物表面成膜，阻止污渍再次吸附在织物上或渗透到织物纤维内部。添加聚合物P3的配方F3对涤纶和锦纶织物的白度保持效果最好，且优于市场样品。

## 2.2 织物亲水性

表2为涤纶和锦纶织物经不同配方洗涤后的润湿时间，由表2可以看出，经配方F3洗涤的润湿时间最短，用F6洗涤的润湿时间次之，用水洗涤的润湿时间最长。说明加入聚合物P3能明显改善涤纶和锦纶

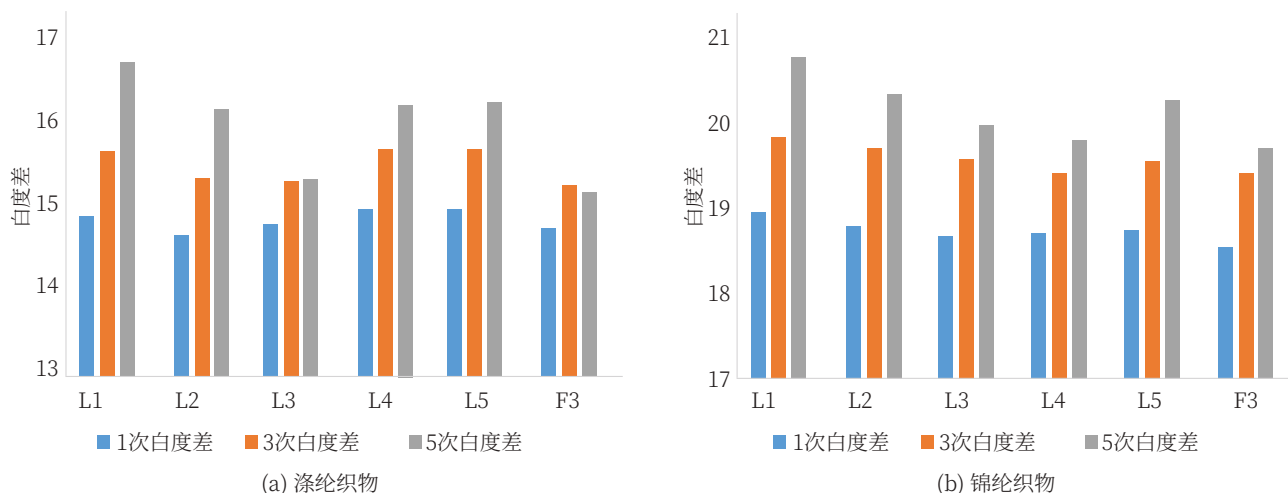


图3 配方F3与市场样品对运动织物循环洗涤的白度差值

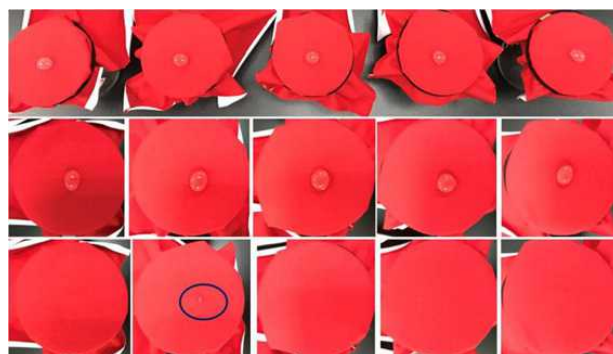
表2 不同织物经不同洗涤条件后的润湿时间

洗涤织物	润湿时间/s		
	F3洗涤	F6洗涤	水洗涤
涤纶	0.8	1.46	3.66
锦纶	7.44	9.42	25.08

织物的亲水性，可使涤纶织物的润湿时间小于1 s，与2.1的实验结论一致。对于运动织物来说，良好的吸湿排汗性能非常重要，聚合物P3的应用能显著提高织物的吸湿排汗，提高运动衣物的舒适性。

## 2.3 织物防水性

实验选用迪卡侬市售冲锋衣面料，剪取相同尺寸并用不同的洗衣液洗涤，漂洗后晾干，如此重复洗涤5次，测试不同洗涤条件对冲锋衣防水性的影响，如图4所示。图中上排为滴水起始阶段，中间为滴水10 min后，下排为滴水15 min后抖落水滴。图中显示织物上的水滴都成椭球状，目测接触角大于180°，几个测试样上水滴均未润湿或渗透到织物里面。抖落水滴后，只有洗衣液L1洗涤的织物上残留少量水滴且较难抖落，如图4圈中所示，但织物表面并未见润湿，其他均无水滴残留。综上



注 从左至右依次为市售样L5、L1、F3、F6和水。

图4 不同洗衣液洗涤的织物抗水性效果

所述，洗衣液洗涤冲锋衣织物对防水涂层影响不大，洗衣液中加入聚合物P3并未影响冲锋衣洗涤后的防水性。

## 2.4 织物透湿性

实验选用的织物和处理方法同2.3，测试不同条件洗涤的冲锋衣的透湿性，如图5所示，图中上排为水蒸气透过1 min，中间为水蒸气透过5 min，下排水蒸气透过10 min后的培养皿表面，F3、F6和水洗涤的织物透湿性目测差别不大，尤其F3与水洗涤的织物透湿性目测差别不大，尤其F3与水洗涤的织物的蒸汽成雾状态相似，说明聚合物P3的使用不会影响冲锋衣洗涤后的透湿性。





注 从左到右依次为F3、F6和水。

图5 不同洗衣液洗涤的织物透湿性效果

### 3 结论

(1) 洗衣液中加入聚合物能提高运动织物涤纶和锦纶洗涤后的白度并能长期保持, 聚酯类聚合物P3对织物的白度保持效果最好, 优于市场样。

(2) 洗衣液中应用聚合物F3能改善速干衣面料涤纶和锦纶的亲水性, 从而改善衣物穿着的舒适度。

(3) 聚合物F3的应用不影响冲锋衣面料洗涤后的防水性和透湿性。

### 参考文献

- [1] 虞冰清, 张佩华. 我国运动与功能针织面料的开发现状与发展趋势[J]. 针织导报, 2009(11): 68-70.
- [2] 王锐, 张大省. 吸湿速干舒适性纤维及织物[J]. 合成纤维工业, 2002(5): 44-46.
- [3] 张占浩, 雍海波, 廖漫. 户外运动服的发展趋势[J]. 专题与论述, 2014(5): 65-66.

## Research on Application of Polymer in Sports Fabrics Washing

Zhang Peipei, Shi Rongying

( Shanghai Hutchison Whitecat Co., Ltd., Shanghai 200231, China )

**Abstract:** The effect of different polymers on the whiteness retention properties of polyester and nylon fabrics was studied by using a circular washing method, polyester polymer P3 was selected for the best performance. The result showed that the whiteness retention ability of the washing liquid containing polymer P3 was better than the market samples. On this basis, the effect of polymer P3 on the hydrophilicity of sports fabrics was studied, and polymer F3 can improve the hydrophilicity and wearing comfort of sports fabrics. Finally, waterproof and moisture permeability tests showed that the application of polymer P3 in laundry did not affect the waterproof and moisture permeability of the outdoor jacket.

**Keywords:** polymer; sports fabric; whiteness retention; hydrophilicity



## 用亲油亲水偏差方法设计延展型表面活性剂的微乳配方

丛玺祝 夏昭昕 黄琦 向志诚 陈卓恒 胡学一 方云\*  
(江南大学化学与材料工程学院, 江苏无锡, 214122)

**摘要:** 亲水亲油偏差 (HLD) 方法可以作为微乳配方的预测手段, 通过常数测定、最佳盐度测定、表面活性剂质量分数测定、UTCHEM模拟等成功设计出延展型表面活性剂 (e-表面活性剂) 的最佳微乳液配方。该配方在油藏温度为46°C时, 储层水及原油之间的静态界面张力 (IFT) 为0.004 mN/m, 达到超低范围 ( $<10^{-2}$  mN/m)。

**关键词:** 延展型表面活性剂; 亲水亲油偏差; 微乳; 界面张力

**中图分类号:** TQ423 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701 (2020) 07-31-06

两种或两种以上互不相溶液体在表面活性剂辅助下混合, 形成分散液滴直径在5~100 nm之间且透明的热力学稳定体系被称为微乳, 由于其易于制备、高溶解能力并产生超低界面张力 (IFT) 等优点, 已被广泛应用于强化采油 (EOR) 等领

域<sup>[1]</sup>。由于采油过程在储层中显示出了总溶解固体 (TDS) 较高的问题, 因而导致富表面活性剂相出现高黏度以及储层中传播缓慢的缺点, 进而造成与油层的接触受限并造成采油困难<sup>[2]</sup>。研究发现, 向地下注入延展型表面活性剂 (e-表面活性剂) 可以克服高TDS引起的表面活性剂溶解度损失<sup>[3]</sup>。所谓的e-表面活性剂是一类在传统表面活性剂的亲水头

基金项目: 江南大学大学生创新训练计划资助项目 (2019242Y)

\*为通讯作者。



基和亲油尾部间插入聚氧丙烯 (PPO) 链特殊结构的新型表面活性剂, 分子中插入聚氧乙烯 (PEO) 链会使表面活性剂对水的亲和力更高, 而插入聚氧丙烯 (PPO) 链可使表面活性剂对油的亲和力更高, 因而e-表面活性剂容易与油相和水相产生更强的相互作用, 可以获得比传统表面活性剂更低的IFT值, 同时提供有利于EOR的优异的耐硬水性。因此, 设计含e-表面活性剂的微乳液配方在EOR中显得尤为重要。

通过简单的物理化学方法来量化指导乳液配方是学界和业界的不懈追求。Griffin<sup>[4]</sup>最先提出利用亲水亲油平衡 (hydrophilic-lipophilic balance, HLB) 参数描述表面活性剂分子的亲水亲油性。后期发现乳状液在临界温度下会发生相转变, 仅使用HLB衡量其性能不够准确, 而应用相转变温度 (phase inversion temperature, PIT) 概念则可以将温度因素考虑在内。由于传统的HLB和PIT理论均未考虑电解质种类与浓度等的影响, 因而无法处理影响微乳液相行为的主要参数 (盐度、油相组成和助表面活性剂效应), 因此Salager课题组<sup>[5-7]</sup>引入了新的亲水亲油偏差 (hydrophilic-lipophilic deviation, HLD) 概念, 对于含有离子型表面活性剂、油相为烷烃、水相电解质为食盐的简单表面活性剂/油/水(SOW)体系, 其HLD值的计算式为:

$$HLD = \ln(S) - K \times EACN - \alpha_T \times \Delta T + Cc - f(A) \quad (1)$$

式中,  $S$  为盐浓度 (NaCl g/100 mL),  $EACN$

为油相分子的等效烷烃碳数,  $K$  为最佳盐度对数-烷烃碳数曲线的斜率,  $\alpha_T$  是以  $\ln(S)/^\circ\text{C}$  为单位的最佳盐度温度系数,  $\Delta T$  为配方使用温度与参考温度 ( $25^\circ\text{C}$ ) 之差,  $Cc$  为表面活性剂的特性参数,  $f(A)$  为醇种类和浓度的函数。

当  $HLD=0$  时, 表面活性剂对油、水相的亲合性互相平衡, 此时的配方为最佳配方, 其油水界面张力最低。界面张力降低之后, 分散相的尺寸缩小, 可以稳定存在的表面积就越大, 实用性能就越好,  $HLD$  的负值、正值和零值分别表示微乳在 Winsor I 型、II 型和 III 型间转变<sup>[8-10]</sup>。该方法为形成微乳提供了很强的配方指导作用, 作为一种预测工具对合理设计微乳配方有重要意义。该课题组<sup>[11]</sup>还利用  $HLD$  方法作为估测工具, 通过测定上述公式常数、最佳盐度等设计出在特定条件下的最佳微乳配方, 并且将其思路用于实际油储温度下进行模拟, 测定了所需表面活性剂的最佳用量, 利用 UTCHEM 模拟、沙芯水驱、实际油层渗透率的测定等获得的实验结果, 证实了  $HLD$  理论的合理性和实用性。该研究共使用了四种表面活性剂, 其中包含两种 e-表面活性剂: 脂肪醇聚氧丙烯基硫酸钠 (APS,  $C_{12-13}(\text{PO})_4\text{SO}_4\text{Na}$ ) 和脂肪醇聚氧丙烯聚氧乙烯基硫酸钠 (APES,  $C_8(\text{PO})_4(\text{EO})\text{SO}_4\text{Na}$ ); 以及两种传统阴离子表面活性剂: 脂肪醇聚氧乙烯基硫酸盐 (AES,  $C_{11-12}(\text{EO})_3\text{SO}_4\text{Na}$ ) 和磺基琥珀酸二己酯 (AMA), 其主要分子结构信息如表 1 所示。相

表1 表面活性剂的分子结构信息

商品名	缩写	活性物含量/%	摩尔质量/(g/mol)	EO加成数	PO	加成数	烷基
Alforerra 8-41s	APES	32.2	32.2	507	1	4	8
Alfoterra 123-4s	APS	83 ± 8	83 ± 8	528	—	4	12~13
Daclor 70-3-23 AL	AES	69 ± 1	69 ± 1	430	3	—	11~12
AMA	AMA	80	80	288	—	—	2 × 6

行为实验主要在15 mL平底玻璃反应器(小瓶)中进行,借助涡旋混合器混合5 mL油和含5 mL表面活性剂的盐水溶液15~30 s,在预设温度下平衡一周以上。再将测试样品在室温(25℃)下平衡后确定油相特性和表面活性剂特性,然后升高至油储温度(46℃)下进一步评估和平衡。通过用不同的方法有效调节上述HLD方程中的各项参数,可以形成中相微乳(Winsor III型),对于e-表面活性剂,可以通过盐度扫描或调节二元表面活性剂的混合比例进行表面活性剂浓度扫描而获得中相微乳。选择所有接近最佳配方的样品与预期的最佳系统一起采用旋转液滴张力仪(M6500型,GRACE仪器公司)进行IFT测量,用达到最低IFT来验证最佳配方的有效性。

## 1 油相特性

当使用离子表面活性剂时,通过改变体系中盐浓度,可以在最佳盐度( $S^*$ )下获得最佳微乳液配方,即Winsor III型微乳。将 $HLD=0$ 代入等式(1)可得到:

$$\ln(S^*)=K \times EACN + a_T \times \Delta T - Cc + f(A) \quad (2)$$

如果在室温(25℃)下研究微乳且不添加助溶剂(醇),则可以忽略方程中温度和醇的相关项,查阅文献可得所研究的APES的 $K$ 和 $Cc$ 值分别为0.0478和2.4075<sup>[12]</sup>。因此,描述APES体系的HLD方程为:

$$\ln(S^*)=0.0478 \times EACN + 2.4075 \quad (3)$$

通过室温下微乳相行为的研究可以确定针对现场原油的最佳盐度。盐度扫描分两步进行,首先在质量分数为2.5%的表面活性剂浓度下,用 $\omega(\text{NaCl})=1\%$ 间隔初步扫描,以定位中相微乳区域;然后在相区内细分为 $\omega(\text{NaCl})=0.1\%$ 间隔观察Winsor III型微乳的最佳盐度。在图1所示的十

个精细扫描样品中,含 $\omega(\text{NaCl})=14.3\%$ 样品的聚结速率最快(13 min),且相应的中相微乳溶解的油和水量相等。而在相似条件下,其余低盐和高盐样品需要30 min甚至24 h才能达到平衡。将该最佳盐度代入方程(3),求得EACN为5.3,处于文献报告的原油的EACN的合理范围内(6~11.3),证明HLD方法预测效果较强大。

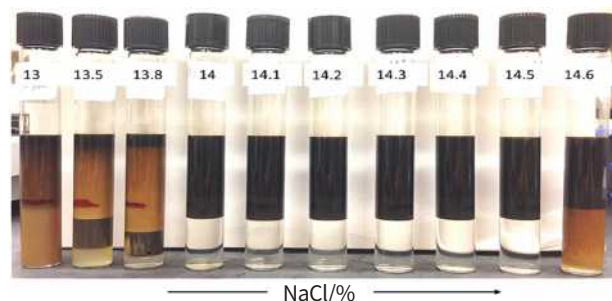


图1 为确定EACN目的而进行的精细盐窗扫描(样品混合2 h后)

## 2 表面活性剂特性

表面活性剂的结构会在很大程度上决定其HLD参数(即 $K$ 和 $Cc$ )。 $K$ 值是指示表面活性剂头基团亲水性的经验参数, $Cc$ 参数则对应表面活性剂尾部的疏水性<sup>[13-14]</sup>。如果一种表面活性剂能够在不同烷烃碳数的油相中形成中相微乳,则基于Winsor I-III-II型微乳的转变及III型配方和行为的特征,通过一系列盐度扫描实验可以容易地确定其 $K$ 和 $Cc$ 的值。然而有些目标表面活性剂往往会与油形成凝胶、黏性乳液和液晶,如AES自身便难以形成微乳液,因此就需要与已知 $K$ 和 $Cc$ 值、易与各种油形成中相微乳的参考表面活性剂混合<sup>[15]</sup>,在二元表面活性剂混合体系中进行表征。在室温和无醇条件下,二元混合表面活性剂体系的HLD方程为:

$$\ln(S^*_{\text{mix}}) = K_1 \times EACN - Cc_1 + [(K_2 - K_1)EACN - (Cc_2 - Cc_1)]X_2 \quad (4)$$



对于二元表面活性剂体系，如果在相行为研究中对混合物中的目标表面活性剂（组分2）进行表面活性剂扫描，目标表面活性剂摩尔分数与 $\ln(S^*_{mix})$ 之间存在线性关系，其 $Cc_2$ 参数可以通过曲线的斜率来计算。在该实验中选取AMA作为参考表面活性剂（组分1）<sup>[15]</sup>。 $K_2$ 可能对测量的 $Cc_2$ 有很大影响<sup>[16]</sup>，该实验借用 $C_{12-15}(EO)_2SO_4Na$ 单独与烷烃形成凝胶时测得的 $K$ （0.06）<sup>[13]</sup>作为保守性估值。针对参考和目标表面活性剂不同摩尔比重复进行相行为实验，测量平衡IFT确定最佳盐度，其混合组成对总盐度的影响如图2所示，求得 $Cc_2$ 为3.003。

### 3 配方设计

获得上述HLD方法所需常数后，便可以针对油储层进行实际的应用配方设计，用于配方设计的HLD方程为：

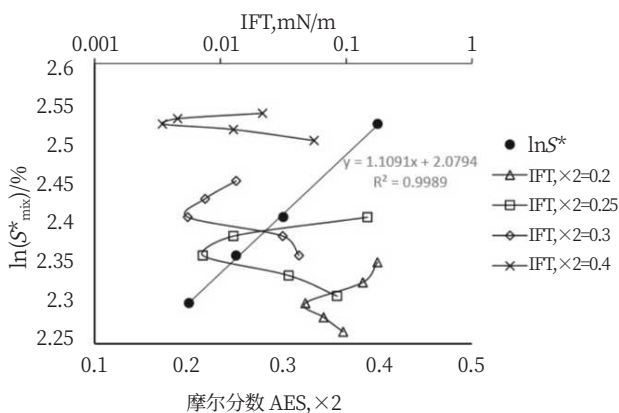


图2 表面活性剂混合(AMA和AES)组成对辛烷中最适总盐度的影响

$$\ln(S^*) = K \times EACN + \alpha_T \times \Delta T - Cc \quad (5)$$

根据从文献中获得的HLD参数（见表2），便可以确定二元表面活性剂混合物在油储条件下相应系统最佳点的 $Cc$ 值。

用原油EACN、储层盐水TDS和表面活性剂混合物在油储温度下进行实验，计算出该状态下的常数 $Cc_{mix}$ 为2.564。用上述二次盐度扫描方法来搜寻最佳盐度。图3展示出了配方设计的相行为研究实例，此处记录了一次有效的配方。由于AES的亲水性更强，因此AES浓度从左向右增加时HLD值从正(Winsor II)向负(Winsor I型)转变。由于所有实验样品均由未经任何处理的储层盐水配制，中相微乳的体积及其相对位置（如图3中红线所示）都与图1有所差异，且发现该储层盐水系统的聚结速率小于30 min，故需要使用IFT测量，进一步确定最佳配方。图4中IFT结果证实最佳配方为质量分数为0.625%的AES和质量分数为0.2%的APS混合物，其IFT为 $3.46 \times 10^{-4} \text{ mN/m}$ ，已达超低范围( $< 10^{-2} \text{ mN/m}$ )。这

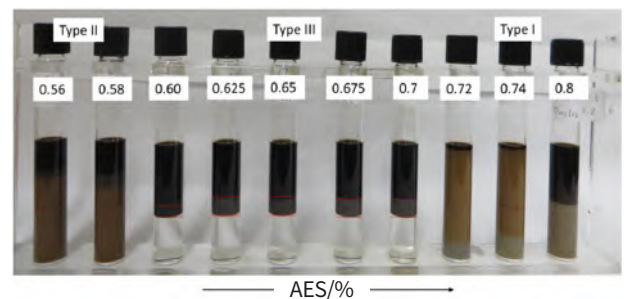


图3 AES浓度窗口精细扫描(储层原油和卤水，46°C，APS质量分数0.2%改变AES浓度)

表2 表面活性剂相关的HLD参数

商品名	缩写	$K$	$Cc$	$\alpha_T$
Alforerra 8-41s	APES	0.048 <sup>[12]</sup>	-2.408 <sup>[12]</sup>	—
Alfoterra 123-4s	APS	0.049 <sup>[17]</sup>	-1.550 <sup>[17]</sup>	-0.006 <sup>[17]</sup>
Daclor 70-3-23 AL	AES	0.060	-3.003	0.010 <sup>[17]</sup>
AMA	AMA	0.170 <sup>[14]</sup>	-0.933 <sup>[14]</sup>	—

一结果表明, HLD理论可以合理准确地预测初始实验的最佳配方。该结果还表明, 通过确定并利用待考察表面活性剂的各项HLD参数, 对中相微乳的模拟设计过程将比采用传统的试错法快得多。

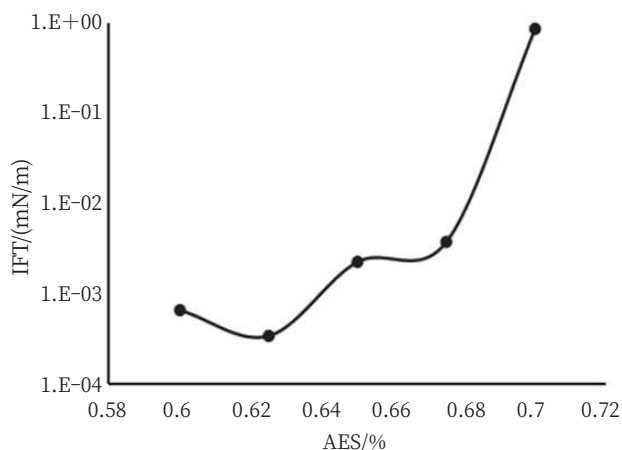


图4 二元混合表面活性剂的IFT测定(储层原油和卤水, 46°C, APS浓度维持质量分数0.2%, 改变AES浓度)

此外, 该研究还在图5所示的动态填砂驱油装置中考察了上述优化配方的采油能力, 这是一个为EOR模拟而设计的非等温化学组成模拟仪, 它能够模拟表面活性剂驱油中的物理过程, 即表面活性剂

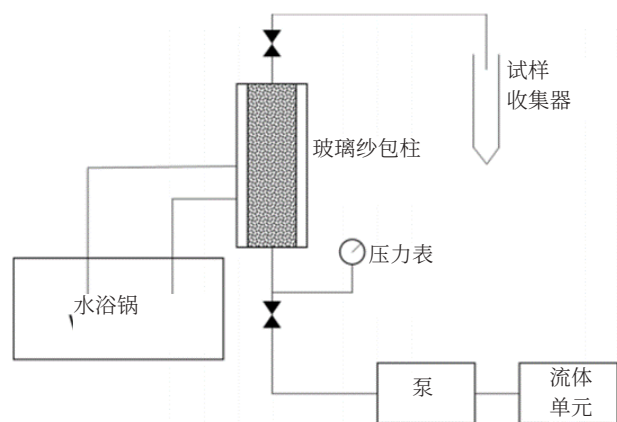


图5 填砂驱油装置示意图并用于UTCHEM模拟

相行为、毛细管捕集和表面活性剂吸附等, 并利用UTCHEM进行模拟, 进一步证实了HLD理论预测最佳配方的合理性。

## 4 结论

在HLD框架下表征的油相和表面活性剂参数可用于在该条件下的微乳配方预测。配方设计确定了一种EACN原油和一种或两种表面活性剂形成微乳液的合理配方, 预测公式与相态实验结果吻合良好。通过确定并利用目标表面活性剂的HLD参数, 使微乳配方设计比传统方法快得多。同时通过一系列相态和砂层驱油实验也证明了e-表面活性剂是针对特高盐度油藏有前途的无醇、无聚合物辅助三次采油用表面活性剂。

## 参考文献

- [1] 杨许召, 张盈盈, 邹文苑, 等. 离子液体表面活性剂的合成与应用(XII)——微乳液[J]. 日用化学工业, 2017, 47(12): 668-672, 688.
- [2] Cacace M, Landau E, Ramsden J. The Hofmeister series: salt and solvent effects on interfacial phenomena[J]. Rev Biophys, 1997, 30(3):241-277.
- [3] 王玉伟. 三次采油用表面活性剂的合成与应用[J]. 化工设计通讯, 2019, 45(04):89-90.
- [4] Griffin W C. Classification of Surface-Active Agents by HLB [J]. The Journal of the society of cosmetic chemists, 1949(1):311-326.
- [5] Salager JL, Morgan JC, Schechter RS, et al. Optimum formulation of surfactant/water/oil systems for minimum interfacial tension or phase behavior[J]. Society of Petroleum Engineers Journal, 1979, 19(2):107-105.
- [6] Salager JL, Marquez N, Graciaa A, et al. Partitioning of ethoxylated octylphenol surfactants in microemulsion—oil—water systems: Influence of temperature and relation between partitioning coefficient and physicochemical formulation[J]. Langmuir, 2000, 16(13): 5534-5539.
- [7] Salager JL, Márquez L, Peña AA, et al. Current phenomenological know-how and modeling of emulsion inversion[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2000, 39(8): 2665-2676.
- [8] Jin L, Budhathoki M, Jamili A, et al. Predicting microemulsion



- phase behavior using physicsbased HLD-NAC equation of state for surfactant flooding[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017(151): 213–223.
- [9] Dang C, Nghiem L, Nguyen N, et al. Modeling and optimization of alkaline surfactant polymer flooding and hybrid enhanced oil recovery processes[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018(169): 578–601.
- [10] Chang L, Pope GA, Jang SH, et al. Prediction of microemulsion phase behavior from surfactant and co-solvent structures[J]. *Fuel*, 2019(237): 494–514.
- [11] Wang S, Chen C, Yuan N, et al. Design of extended surfactant-only EOR formulations for an ultrahigh salinity oil field by using hydrophilic lipophilic deviation (HLD) approach: From laboratory screening to simulation[J]. *Fuel*, 2019(254):115698.1-115698.11.
- [12] Wan W, Zhao J, Harwell JH, et al. Characterization of crude oil equivalent alkane carbon number(EACN) for surfactant flooding design[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2016, 37(2): 280–287.
- [13] Witthayapanyanon A, Harwell J, Sabatini D. Hydrophilic-lipophilic deviation (HLD) method for characterizing conventional and extended surfactants[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 325(1): 259–266.
- [14] Acosta EJ, Yuan JS, Bhakta AS. The characteristic curvature of ionic surfactants[J].*Journal of Surfactants and Detergents*, 2008, 11(2): 145–158.
- [15] Budhathoki M, Hsu TP, Lohateeraparp P, et al. Design of an optimal middle phase microemulsion for ultra high saline brine using hydrophilic lipophilic deviation (HLD) method[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016(488): 36–45.
- [16] Salager JL, Forgiarini AM, Marquez L, et al. How to attain ultralow interfacial tension and three-phase behavior with surfactant formulation for enhanced oil recovery: a review. Part 1. Optimum formulation for simple surfactant-oil-water ternary systems[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2013, 16(4): 449–472.
- [17] Hammond CE, Acosta EJ. On the characteristic curvature of alkyl-polypropylene oxide sulfate extended surfactants[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2012, 15(2):157–165.

## Using Hydrophilic-lipophilic Deviation Method to Design Microemulsion Formulation of Extended Surfactants

Cong Xizhu, Xia Zhaoxin, Huang Qi, Xiang Zhicheng, Chen Zhuoheng, Hu Xueyi, Fang Yun<sup>\*</sup>  
( School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu Province )

**Abstract:** The hydrophilic-lipophilic deviation(HLD) method is a prediction tool for the formation of microemulsion formulation of extended surfactants. The best microemulsion formulation of extended surfactants is successfully designed by means of constant determination, optimum salinity determination, surfactant mass fraction determination and UTCHEM simulation. At reservoir temperature of 46°C, the static interfacial tension (IFT) between the optimal surfactant brine mixture and the field crude oil is 0.004 mN/m, which is in the ultra-low range( $<10^{-2}$  mN/m).

**Keywords:** extended surfactant; hydrophilic-lipophilic deviation; microemulsion; interfacial tension



## Tween80/甘油酯/水/丙醇微乳体系研究

郭爽 龙晓欢 张永民\*

(江南大学化学与材料工程学院, 江苏无锡, 214122)

**摘要:** 利用Tween80、甘油酯、水和丙醇构筑得到微乳, 并探究各组分性质和含量对微乳的影响。研究发现, 油相和助表面活性剂对微乳液相区面积影响较大, 且随着醇羟基个数的增多, 助表面活性剂形成微乳液的能力下降。

**关键词:** 微乳; 表面活性剂; 助剂; 组分

**中图分类号:** TQ423 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701 (2020) 07-37-08

微乳这个概念最早在1943年由Hoar和Schulman<sup>[1]</sup>在乳液中滴加己醇制得一种澄清透明的单一相溶液所引出。随后, Schulman等<sup>[2]</sup>将该体系命名为“微乳液”。但直到1981年, Danielsson等<sup>[3]</sup>才将“微乳”定义为由水、油和两亲物质构成的单一的光学各向同性且热力学稳定的体系。微乳和乳液最大的差别在于它们的热力学稳定性不一样, 微乳是热力学稳定体系, 而乳液是

热力学不稳定体系。另外, 微乳和乳液在外观上也存在明显的差别, 乳液是不透明的, 但微乳是透明或半透明。微乳液的特殊优点使得它在化妆品、食品、药品、纳米材料制备、制革工业等领域<sup>[4-8]</sup>都有重要的应用。

Tween80生物毒性低, 安全性高<sup>[9]</sup>。甘油酯和丙醇更是化妆品中的常用组分。因此, 本文利用Tween80、甘油酯、水和丙醇构筑得到微乳液, 并

\* 为通讯作者。

且使用单一变量分析法考察了油相种类、混和表面活性剂HLB值、主表面活性剂种类及混和表面活性剂组成比例等因素对微乳相区面积的影响,找到了Tween80/甘油酯/水/丙醇微乳体系的最优配方。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器与试剂

实验所需的仪器与试剂见表1。

### 1.2 微乳相图构建方法

采用Shah法配制微乳液,按表面活性剂和油相质量比4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4精确称取,然后将体系置于涡旋振荡仪振荡5 min混合均匀,然后往复合乳化剂和油相的混合体系中逐滴滴加去离子水并振荡5 min,超声15 min溶解消泡,置于

(25±1)°C水浴锅中恒温15 min,观察体系是否澄清透明,记下此时加入的去离子水的质量。继续往体系中滴加去离子水,直至透明体系再次浑浊,记下此时加入的去离子水的质量。分别计算混合表面活性剂、油相和水相在两个临界点的质量分数,在(拟)三元相图上标记记录各点,绘制拟三元相图,采用AutoCAD(2004)计算各微乳区域的面积占总面积的比例。

### 1.3 各组分性质对微乳形成面积的影响

#### 1.3.1 油相的选择

固定表面活性剂为Tween80,助表面活性剂为1, 3-丙二醇,其中二者的质量比( $K$ )为2:1,分别以油酸、液体石蜡、三辛酸甘油酯和辛癸酸甘油酯为油相,按照1.2所述方法制备微乳并绘制(拟)三元

表1 实验仪器与试剂

仪器/试剂	型号/规格	产地/厂家
涡旋振荡器	JHX3X	北京京汇凯业科技有限公司
激光光散射系统	ALV/DLS/SLS-5022F	德国Hosic Limited公司
电热恒温水浴槽	HWS12型	上海一恒科学仪器有限公司
电子天平	BSA124S-CW	德国sartorius集团
Tween80	AR	国药集团化学试剂有限公司
Span80	AR	国药集团化学试剂有限公司
1, 3-丙二醇	AR	国药集团化学试剂有限公司
正丙醇	AR	国药集团化学试剂有限公司
丙三醇	AR	国药集团化学试剂有限公司
三乙醇胺	AR	国药集团化学试剂有限公司
油酸	AR	国药集团化学试剂有限公司
液体石蜡	AR	国药集团化学试剂有限公司
辛癸酸甘油酯	RG	阿达玛斯试剂有限公司
三辛酸甘油酯	RG	阿达玛斯试剂有限公司
丙酮	AR	国药集团化学试剂有限公司
亚甲基蓝	HGB 3394-60	上海试剂三厂
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30%	国药集团化学试剂有限公司
超纯水	电阻率18.2 MΩ·cm	实验室自制



相图，计算不同油相形成的微乳面积比例，根据微乳区面积大小选出最合适的油相。

### 1.3.2 混合表面活性剂HLB值的选择

固定助表面活性剂为1,3-丙二醇， $K$ 为2:1，油相为1.3.1筛选的结果，分别以表面活性剂Tween80 (HLB=15)，Tween80:Span80=4:1 (质量比，下同) (HLB=12.86)，Tween80:Span80=1:1 (HLB=9.68)，Tween80:Span80=1:4 (HLB=6.44) 和Span80 (HLB=4.3)，按照1.2所述方法制备微乳并绘制(拟)三元相图，计算不同HLB值形成的微乳面积比例，确定何种比例最适合形成微乳。

混合表面活性剂的HLB计算公式如下，其中

$$\text{HLB} = \frac{m_1(\text{HLB}_1) + m_2(\text{HLB}_2)}{m_1 + m_2}$$

HLB<sub>1</sub>、HLB<sub>2</sub>分别为Tween80表面活性剂和Span80的HLB值， $m_1$ 、 $m_2$ 分别为其质量分数。

### 1.3.3 助表面活性剂的影响

固定油相为1.3.1筛选的结果，混合表面活性剂为1.3.2筛选的结果， $K$ 为2:1，分别以助表面活性剂正丙醇、1,3-丙二醇、丙三醇和三乙醇胺，按照1.2所述方法制备微乳并绘制(拟)三元相图，计算不同助表面活性剂形成的微乳面积比例，确定何种助表面活性剂最适合形成微乳。

### 1.3.4 $K$ 的影响

固定油相为1.3.1筛选的结果，表面活性剂为1.3.2筛选的结果，助表面活性剂为1.3.3筛选的结果，分别以 $K=4:1$ ， $3:1$ ， $2:1$ ，和 $1:1$ ，按照1.2所述方法制备微乳并绘制(拟)三元相图，计算不同 $K$ 形成的微乳面积比例，确定何种比例最适合形成微乳。

## 2 结果与讨论

微乳四种组分的性质是微乳能否形成以及决定所形成微乳性质的重要因素，构建各组分在形成微乳过程中的关联关系能为微乳化纳米技术的广泛应用提供理论和应用基础。

为了能进一步将微乳体系应用于食品工业和化妆品工业中，需构筑食品级或化妆品级微乳液，但由于食品级和化妆品级原料的局限性，很大程度上限制了实验微乳液组分的选择。能用于食品和化妆品中的表面活性剂十分有限，特别是在食品工业中受到的限制更大，且部分表面活性剂和助表面活性剂在食品中的用量需在一定范围内<sup>[10]</sup>。相比于离子型表面活性剂，非离子表面活性剂毒性普遍较低。Tween80的HLB值较大，HLB=15，适用于制备水包油型微乳液，可作食品乳化剂。Span80的HLB值较小 HLB=4.3，常用作油包水型乳化剂，在食品工业中用做乳化剂<sup>[11]</sup>。选用Tween80和Span80复配可得到HLB范围为4.3~15的混合表面活性剂，且两种表面活性剂都可用于食品工业中。辛酸甘油酯的半致死量为25~30 g/kg，其安全性极高<sup>[12]</sup>；三辛酸甘油酯可用于化妆品中；油酸是一种单不饱和Omega-9脂肪酸，存在于动植物体内；液体石蜡也可用于食品和化妆品。故选用这四种原料作为微乳配方的油相。助表面活性剂也选用可用于食品工业或化妆品工业的原料：正丙醇、1,3-丙二醇、丙三醇和三乙醇胺。

通过考察不同油相、不同 $K$ 比、不同HLB值的混合表面活性剂以及不同助表面活性剂对微乳区面积大小的影响，选出合适的组分配制微乳配方进行进一步考察。因为对多种组分的组合以及不同比例下体系相行为的研究需要大量数据和时间，因此在本实验中，采用单因素实验进行考察。

## 2.1 油相对微乳形成面积的影响

选用三辛酸甘油酯、辛癸酸甘油酯、油酸和液体石蜡四种不同的油相对体系进行考察。其中, 选用1,3-丙二醇为助表面活性剂, 固定 $K$ 为2:1。各油相形成的微乳液(拟)三元相图如图1所示。

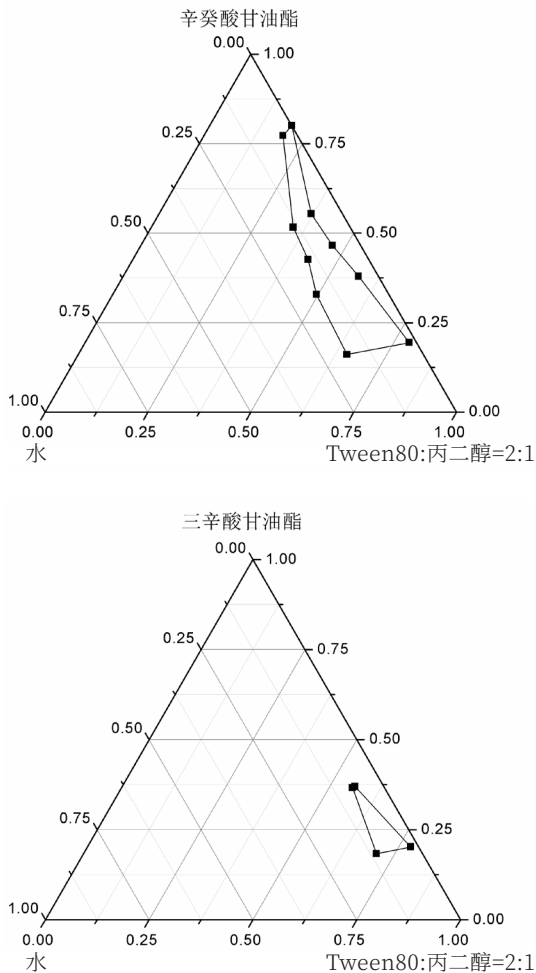


图1 [Tweent80-1,3-丙二醇,  $K=2:1$ ]-辛癸酸甘油酯-水体系和 [Tweent80-1,3-丙二醇,  $K=2:1$ ]-三辛酸甘油酯-水体系的(拟)三元相图

从图1和表2中数据可以看出, 液体石蜡和油酸在该条件下无法形成微乳, 三辛酸甘油酯所形成的微乳区面积较小, 辛癸酸甘油酯的微乳区面积达到10%以上, 故选用辛癸酸甘油酯为油相进行进一步的配方筛选。

## 2.2 混合表面活性剂HLB值对微乳区面积的影响

选用表面活性剂Tween80, Tween80:Span80=4:1, Tween80:Span80=1:1, Tween80:Span80=1:4和Span80这五种混合表面活性剂对体系进行考察。其中, 选用辛癸酸甘油酯为油相, 1,3-丙二醇为助表面活性剂,  $K$ 为2:1。各混合表面活性剂形成的微乳液(拟)三元相图如图2所示。

表面活性剂Tween80, Tween80:Span80=4:1, Tween80:Span80=1:1, Tween80:Span80=1:4和Span80的HLB值分别为15, 12.83, 9.68, 6.44和4.3。由表3可知, 以辛癸酸甘油酯为油相时, 不同HLB值表面活性剂微乳区面积为 $15 > 12.83 > 9.68$ 。且混合表面活性剂HLB值为6.44和4.3的配方下无法形成微乳液, 可以看出对于辛癸酸甘油酯这种油相, HLB值较高更容易形成微乳液。

## 2.3 助表面活性剂的影响

选用正丙醇、1,3-丙二醇、丙三醇这三种助表面活性剂对体系进行考察。其中, 选用辛癸酸甘油酯为油相, 质量比为4:1的Tween80:Span80为表面活性剂,  $K$ 为2:1。各助表面活性剂形成的微乳液(拟)三元相图如图3所示。

由图3及表4所示, 采用不同羟基个数的醇其形

表2 油相对微乳区面积的影响

混合表面活性剂	不同油相微乳区面积百分比/%			
	辛癸酸甘油酯	三辛酸甘油酯	液体石蜡	油酸
Tween80:1,3-丙二醇=2:1	10.82	1.53	—	—

注 “—”表示不存在微乳区。

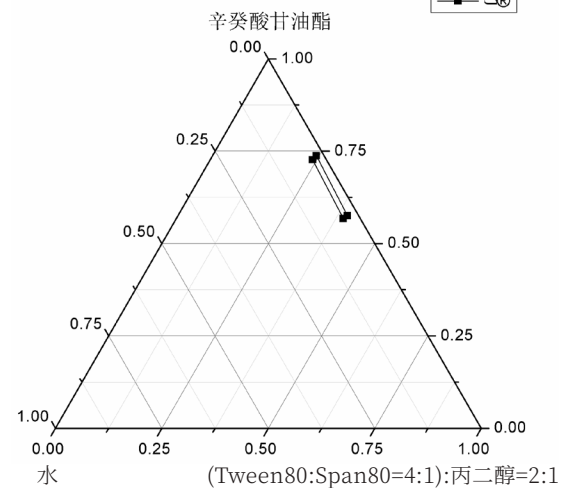
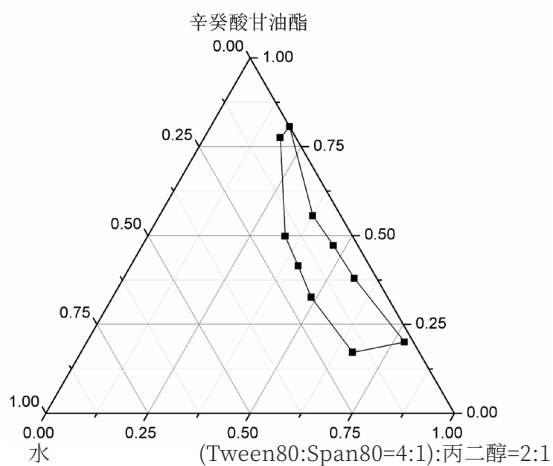
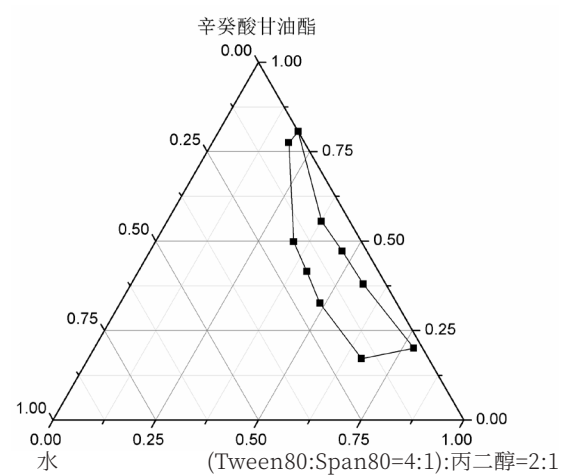
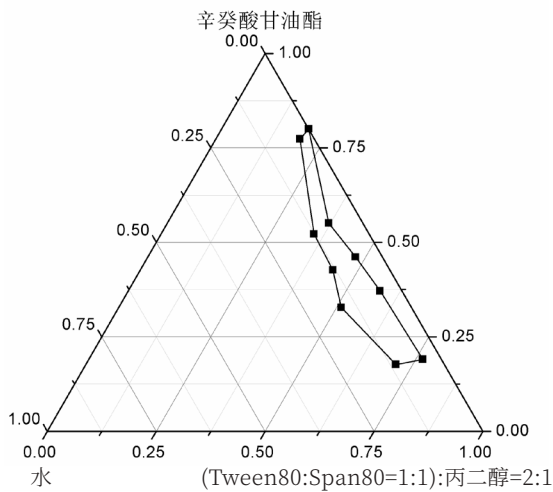
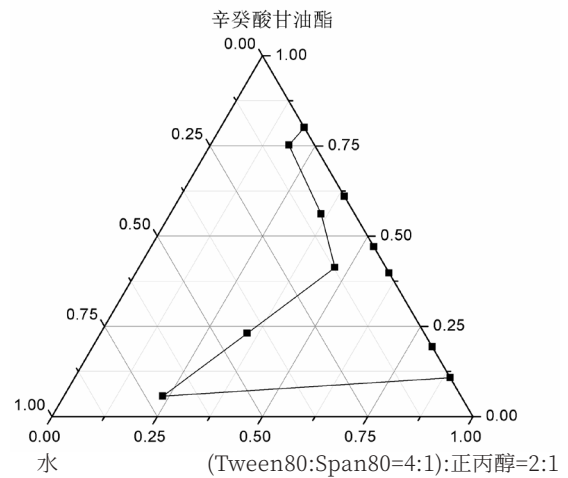
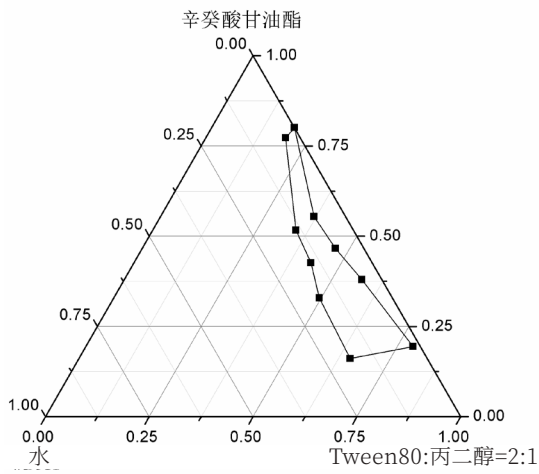


图2 [Tween80-1,3-丙二醇, K=2:1]-辛癸酸甘油酯-水体系、[(Tween80:Span80=1:1)-1,3-丙二醇, K=2:1]-辛癸酸甘油酯-水体系和[(Tween80:Span80=4:1)-1,3-丙二醇, K=2:1]-辛癸酸甘油酯-水体系的(拟)三元相图

图3 [(Tween80:Span80=4:1)-正丙醇, K=2:1]-辛癸酸甘油酯-水体系、[(Tween80:Span80=4:1)-丙二醇, K=2:1]-辛癸酸甘油酯-水体系、[(Tween80:Span80=4:1)-丙三醇, K=2:1]-辛癸酸甘油酯-水体系的(拟)三元相图



成的微乳区面积有很大的区别。随着助表面活性剂羟基数增多，体系的微乳区面积大幅减小，可以看出羟基数对微乳区面积影响很大，这是由于羟基数增大，水溶性增强，分布在水相中的醇分子较多，促进了表面活性剂分子在水相中的溶解，分配到界面上的表面活性剂则较少，故应选用羟基数最少的正丙醇为助表面活性剂作进一步的研究。

## 2.4 表面活性剂与助剂质量对微乳区面积的影响

适宜的质量比有助于微乳液的形成。选用4:1,3:1,2:1和1:1这四种比例对体系进行考察。其

中，选用辛癸酸甘油酯为油相，质量比为4:1的Tween80:Span80为表面活性剂，正丙醇为助表面活性剂。各K值形成的微乳液(拟)三元相图如图4所示。

由图4和表5数据可知，随着K值增大，微乳区面积先增大，在K=2:1时，微乳区面积达到最大，32.33%，但随着K值继续增大，微乳区面积开始减少。考虑到将配方应用于食品/化妆品工业中，后续的实验中还需用硒醇替代一部分的助表面活性剂，而人体摄入硒的含量不易过高，故宜选用助表面活性剂占比较少的K值。且当K值为4:1时，由于表面

表3 混合表面活性剂HLB值对微乳区面积的影响

油相	助表面活性剂	K	不同HLB值混合表面活性剂微乳区面积百分比/%				
			Tween80	Tween80:Span80=4:1	Tween80:Span80=1:1	Tween80:Span80=1:4	Span80
辛癸酸甘油酯	1,3-丙二醇	2:1	10.82	11.41	7.59	—	—

注 “—”表示不存在微乳区。

表4 不同助表面活性剂对微乳区面积的影响

油相	表面活性剂	K	不同助表面活性剂的微乳区面积百分比/%		
			正丙醇	丙二醇	丙三醇
辛癸酸甘油酯	Tween80:Span80=4:1	2:1	32.33	11.41	0.37



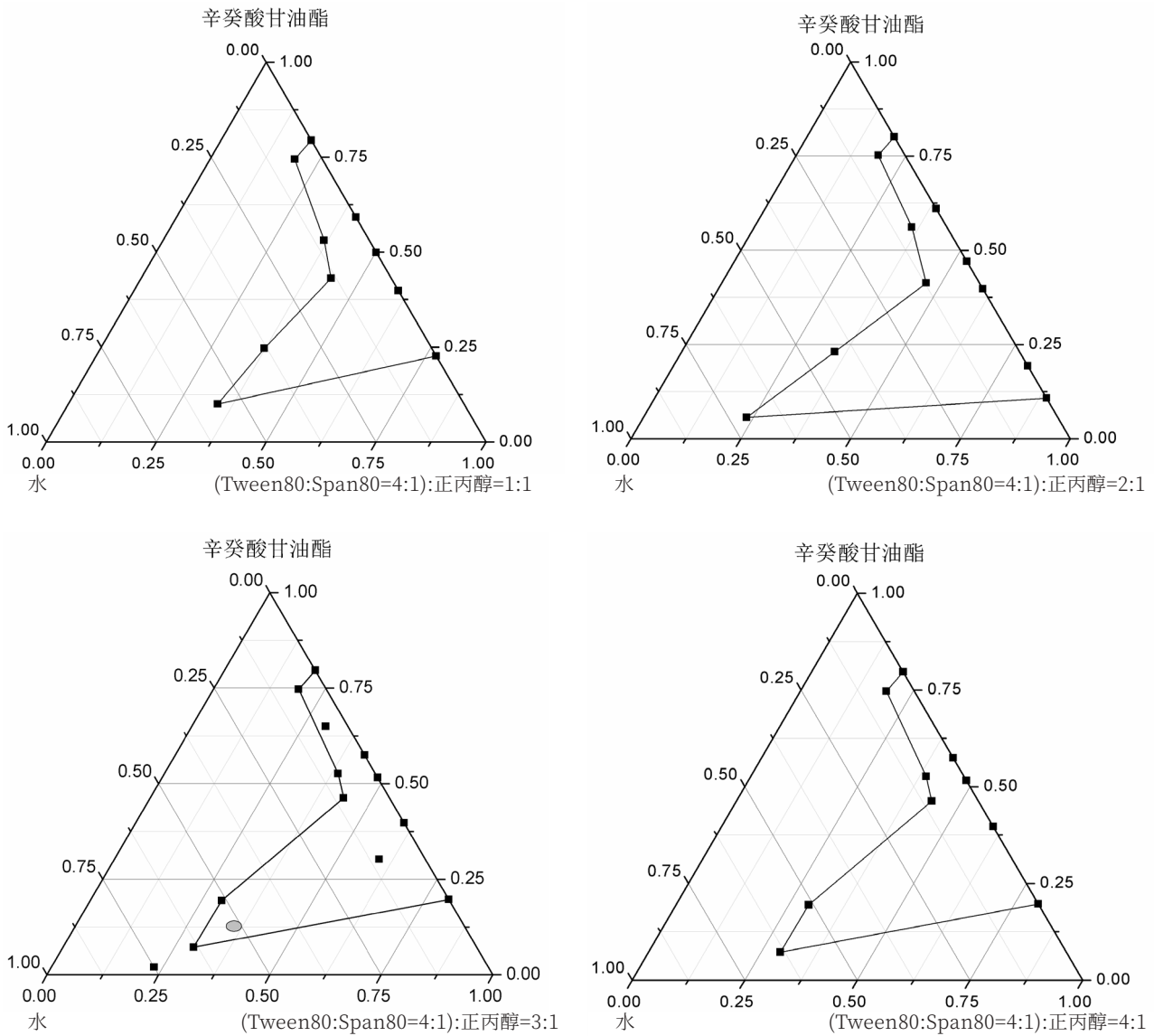


图4 [(Tween80:Span80=4:1)-正丙醇, K=4:1]-辛癸酸甘油酯-水体系、[(Tween80:Span80=4:1)-正丙醇, K=3:1]-辛癸酸甘油酯-水体系、[(Tween80:Span80=4:1)-正丙醇, K=2:1]-辛癸酸甘油酯-水体系和[(Tween80:Span80=4:1)-正丙醇, K=1:1]-辛癸酸甘油酯-水体系的(拟)三元相图

表5 不同K值对微乳区面积的影响

油相	表面 活性剂	助表面 活性剂	不同K值的微乳区面积百分比/%			
			4:1	3:1	2:1	1:1
辛癸酸 甘油酯	Tween80:Span80=4:1	正丙醇	22.32	27.89	32.33	22.79

活性剂浓度较大，易形成凝胶区。综合考虑后，选定 $K=3:1$ 继续进行后续实验。

### 3 结论

微乳液的构筑受到四种构成组分的影响，本文通过单一变量法分析四种组分对微乳液相区面积的影响，其中油相为辛癸酸甘油酯，表面活性剂为Tween80和Span80质量比4:1复配的混合表面活性剂，助表面活性剂为正丙醇， $K$ 为3:1构筑得到的微乳液相区面积最大。研究发现，油相和助表面活性剂对微乳液相区面积影响较大，且对于助表面活性剂，随着醇的羟基个数的增多，形成微乳液的能力下降。

#### 参考文献

- [1] Hoar TP, Schulman JH. Transparent Water-in-Oil Dispersions: the Oleopathic Hydro-Micelle[J]. *Nature*, 1943, 152(3847):102-103.
- [2] Schulman JH, Stoeckenius W, Prince LM. Mechanism of Formation and Structure of Micro Emulsions by Electron Microscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1958, 63(10):1677-1680.
- [3] Danielsson I, Lindman B. The definition of microemulsion[J]. *Colloids & Surfaces*, 1981, 3(4): 391-392.
- [4] Rangarajan M, Zatz JL. Effect of formulation on the topical delivery of  $\alpha$ -tocopherol[J]. *Journal of Cosmetic Science*, 2003, 54(2):161-174.
- [5] 郭静, 张龙, 汤瑶, 等. 氨基酸在吐温80-乙醇-甘油-水微乳化妆水中的稳定性[J]. *扬州大学学报(自然科学版)*, 2014(3):32-35.
- [6] 劳嘉倩. 微乳液制备纳米粒子及其应用综述[J]. *广东化工*, 2016, 43(19):110.
- [7] Debuigne F, Jeunieu L, Wiame M, et al. Synthesis of Organic Nanoparticles in Different W/O Microemulsions[J]. *Langmuir*, 2000, 16(20):405-410.
- [8] 陈光艳, 龙沁, 谢克难, 等. 半连续微乳液法制备纳米铜粉的研究[J]. *功能材料*, 2016, 47(3):227-231.
- [9] 王庆利, 彭健. 吐温80的安全性研究进展[J]. *毒理学杂志*, 2006, 20(4):262-264.
- [10] Garti N, Yagmur A, Leser ME, et al. Improved oil solubilization in oil/water food grade microemulsions in the presence of polyols and ethanol[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2001, 49(5): 2552-2562.
- [11] 方云, 夏咏梅. 表面活性剂的安全性和温和性[J]. *日用化学工业*, 1998(6):22-27.
- [12] 周曙光, 欧阳静. 辛癸酸甘油酯及其在日化中的应用[J]. *四川日化*, 1996(4):12-13.

## Tween80/Glyceride/Water/Propyl Alcohol Microemulsion

Guo Shuang, Long Xiaohuan, Zhang Yongmin\*

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu Province)

**Abstract:** Microemulsion is a thermo dynamically stable system which was prepared from surfactant, oil phase, water phase and co-surfactant. They have a broad range of technological applications, such as those in formulation of pharmaceutical and cosmetics, drug delivery systems, organic synthesis, and soft-templates for nanoparticles. This microemulsion was constructed by Tween80, glyceride, water and propanol. In addition, the effects of the properties and contents of each component on microemulsion were explored. The research showed that oil phase and co-surfactant had a comparatively bigger effect on microemulsion phase area, and the ability of co-surfactant to form micromulsion weakened with the increasing numbers of alcohol hydroxyl.

**Keywords:** microemulsion; surfactant; co-surfactant; component





## 国内市场沐浴露产品评测

顾先宇

(纳爱斯浙江科技有限公司, 浙江杭州, 310051)

**摘要:** 介绍了沐浴露的发展概况, 对国内市场上主流沐浴露产品的理化指标、安全卫生指标、价格、执行标准和宣传卖点进行了横向对比测评, 并结合相关数据探讨了沐浴露的技术发展趋势。

**关键词:** 沐浴露; 标准; 测评; 发展趋势

**中图分类号:** TQ658.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701 (2020) 07-45-05

随着经济的发展和水平的提高, 人们对沐浴产品的数量和质量需求也在快速提升。沐浴产品, 作为个人护理产品中的一大类, 早已成为人们生活的必需品。研究公司Technoavio的数据显示, 2015年全球沐浴产品零售总额127.6亿美元, 其中中国销售额41.4亿美元, 仅次于欧洲, 位居全球第二。另有决策狗大数据平台数据显示, 仅沐浴露产品线上的市场, 2018年总销售额(淘宝、天猫)约6.81亿元<sup>[1]</sup>。近年来, 不断增长的沐浴产品市场, 尤其是男性专用产品、抗菌产品、去角质产

品及针对不同年龄专门设计的产品对市场增长贡献最大<sup>[2-3]</sup>。这表明, 在市场不断增长的同时, 人们的需求也在不断升级变化。为了满足市场需求, 沐浴露生产商快速开发新产品以实现对新产品的更新换代, 市场前景一路向好。

笔者收集了2019年市面常见、知名度较高的10款沐浴露, 分别从理化指标、安全卫生指标、价格、执行标准和宣传卖点进行了横向对比测评, 并结合相关数据对沐浴露的技术发展趋势进行了探讨。

## 1 理化指标

### 1.1 总有效物

GB/T 34857-2017《沐浴剂》中规定普通型成人产品总有效物 $\geq 7\%$ ，浓缩型成人产品总有效物 $\geq 14\%$ 。本次测评产品总有效物含量（见图1）均值为19.6%，最小值为10.1%，最大值为33.9%，大部分产品的总有效物达到了成人沐浴剂浓缩型产品的指标要求。

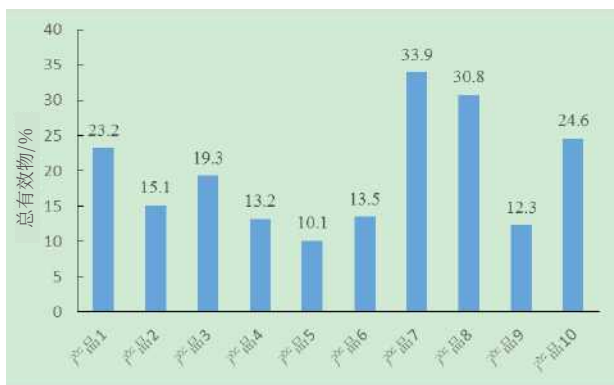


图1 总有效物含量

### 1.2 黏度

GB/T 34857-2017《沐浴剂》中没有黏度指标要求，但产品黏度对消费者的使用感受影响较大，一般生产厂家都会对产品黏度进行控制，以保障不同批次黏度的稳定性。本次测评在25℃下进行（见图2），测评产品的黏度在1060~10500 MPa·s之

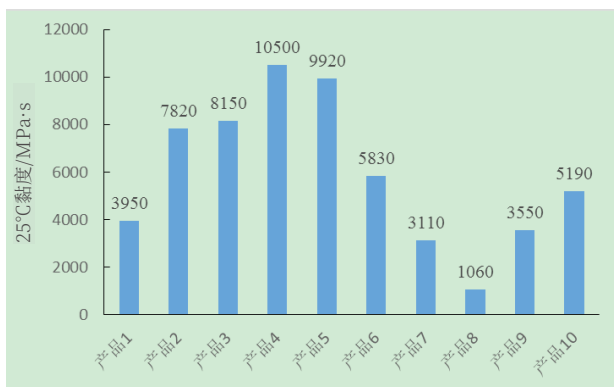


图2 产品黏度 (25℃)

间，平均为5908 MPa·s，可以看出，不同品牌对黏度指标的控制差异较大。

实验还同步测评了15℃和35℃时的黏度，并计算了15℃黏度与35℃黏度的比值（15℃/35℃），结果见图3。黏度比值越小，说明黏度受温度的影响越小，黏度越稳定。数据表明，不同品牌产品的黏度比值差异较大。黏度的稳定性与产品黏度的高低没有相关性，黏度低的（如产品8）稳定性不一定好，黏度高的（如产品3）稳定性不一定差。



图3 黏度比值 (15℃/35℃)

### 1.3 pH

作为辨别物质酸碱度的标准，pH一直是消费者对产品安全性、温和性做判断的一个重要指标。GB/T 34857-2017《沐浴剂》中规定pH范围为4.0~10.0。产品pH高低与配方结构有关，通常皂基型沐浴露pH都比较高，而非皂基型配方可以做到中性或弱酸性。图4中的数据表明，目前市场上两类配方都普遍存在。

### 1.4 泡沫量

泡沫量反映的是产品的泡沫性能，是消费者可以直观感受到的一个指标。根据GB/T 13173-2008《表面活性剂 洗涤剂试验方法》中罗氏泡沫法测定产品的泡沫量（5 min时），结果见图5。可以发现，使用的表面活性剂体系不同，泡沫差异明

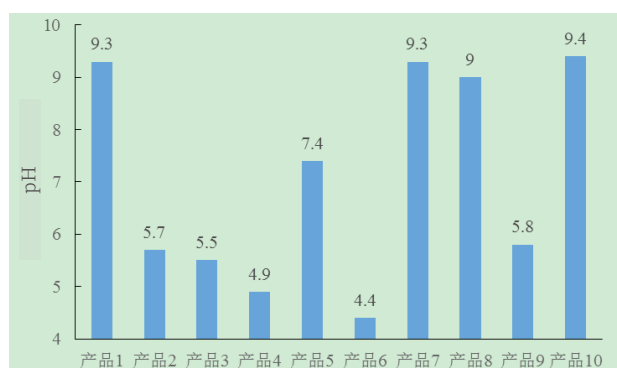


图4 产品pH

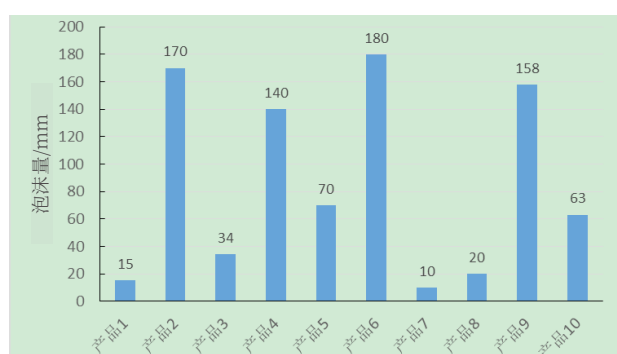


图5 产品泡沫量

显，pH较高的皂基型配方，如产品1、7、8的泡沫都较低，非皂基型产品的泡沫相对更高。国家标准对沐浴产品没有明确的泡沫量要求，不同的人有不同的偏好，消费者可以自由选择。

### 1.5 稳定性

在48℃条件下，考察30 d内产品的外观、气味变化情况，结果见表1。可以看到，7号产品出现了分层现象，10号产品颜色变黄，其他8款产品均正常，总体来说，市售主流产品的稳定性较好。

## 2 安全卫生指标

### 2.1 甲醛

GB/T 34857-2017《沐浴剂》中要求甲醛含

量不大于500 mg/kg。本次测评10款产品中只有1款产品含有甲醛，大部分产品不含甲醛，见图6。沐浴露中的甲醛主要是甲醛释放体类防腐剂（如DMDMH）所致。可能是由于消费者和媒体对产品的甲醛含量非常敏感，厂家为了规避风险，大部分都取消使用此类防腐剂。

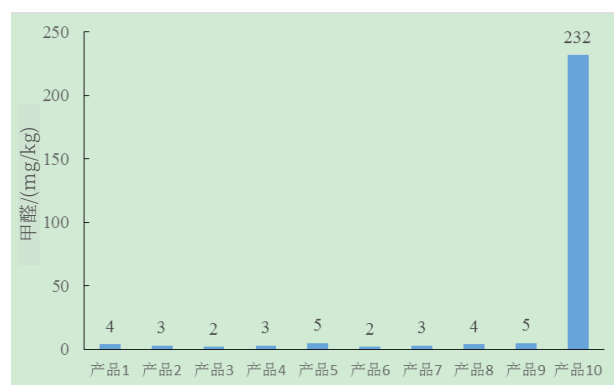


图6 产品甲醛含量

### 2.2 卡松

10款产品中氯甲基异噻唑啉酮（CMIT）和甲基异噻唑啉酮（MIT）含量检测结果见图7。可以看出，6款产品不含卡松类防腐剂，1款产品仅含MIT，3款产

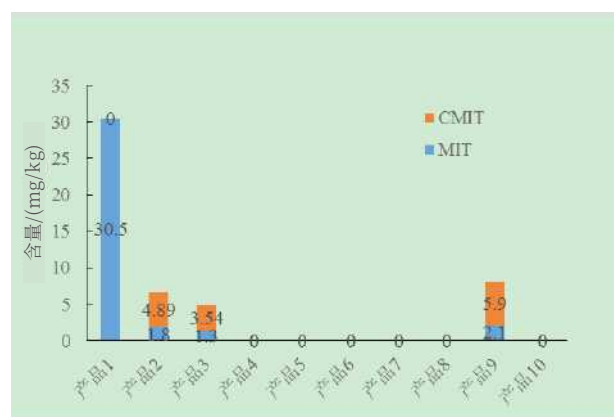


图7 产品卡松含量

表1 产品稳定性

编号	产品1	产品2	产品3	产品4	产品5	产品6	产品7	产品8	产品9	产品10
稳定性	正常	正常	正常	正常	正常	正常	分层	正常	正常	颜色变黄



品含有卡松（CMIT:MIT=3:1）防腐剂。《化妆品安全技术规范》要求卡松（CMIT:MIT=3:1）的最大允许使用浓度为15 mg/kg，MIT最大允许使用浓度为100 mg/kg，本次测评的产品全部符合要求。同时可以发现，使用DMDMH、卡松防腐剂的产品比较少，说明为了让产品更安全、温和，很多沐浴露厂商使用了其他类型防腐剂。

### 2.3 重金属

对产品中重金属含量进行检测，结果见表2。

《化妆品安全技术规范》中对有害物质限值要求为铅10 mg/kg、砷2 mg/kg、汞1 mg/kg。可以看到，本次产品的铅、砷、汞指标均远低于《化妆品安全技术规范》的要求，说明各个品牌产品对重金属限量指标控制较好。

### 2.4 二噁烷

对产品中的二噁烷含量进行检测，结果见图8。《化妆品安全技术规范》中规定二噁烷含量不

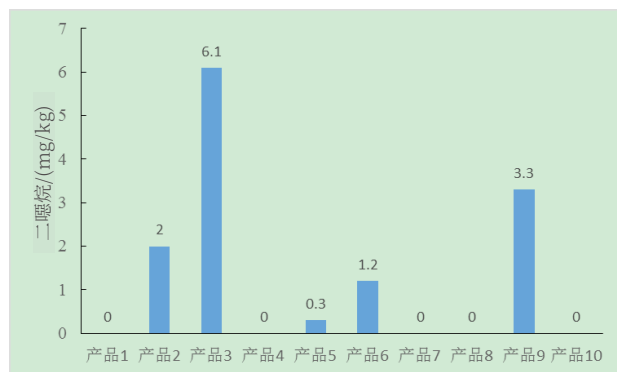


图8 产品二噁烷含量

得超过30 mg/kg，所测全部产品均符合要求，反映出市场主流厂家对二噁烷控制的重视。

### 3 价格

价格是影响消费者购买产品的一个重要因素，不同品牌沐浴露的价格存在较大差异。本次产品的沐浴露包装规格不一，计算了每100 mL的价格，见图9。可以看到，最低3.5元/100 mL，最高12.5元/100 mL，其中4~7元/100 mL最为常见。

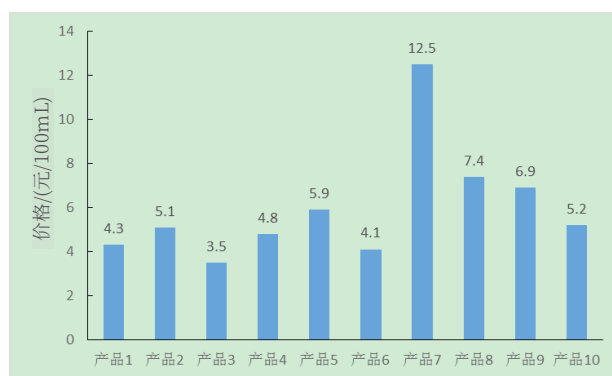


图9 产品价格

### 4 产品执行标准和宣传卖点

10款沐浴露的基本信息如表3所示。从产品宣传卖点看，目前国内主流的沐浴露主要从“草本”“植物”“中性”“温和”“香氛”“润肤”“补水”等角度对产品进行宣传和推广。其中“植物”“润肤”是最常见的卖点，厂家以“植物”来宣称产品安全、温和和绿色，以“润肤”来强调产品的功效。从产品现有的执行标准情况看，

表2 产品的重金属含量

编号	产品1	产品2	产品3	产品4	产品5	产品6	产品7	产品8	产品9	产品10
铅/(mg/kg)	0.03	0.05	0.04	0.06	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05	未检出
砷/(mg/kg)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
汞/(mg/kg)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	0.01	0.01	0.04	0.06

表3 2019年市售10款沐浴露的基本信息

产品编号	执行标准	宣传卖点
产品1	GB/T 34857	植物草本、洁肤润肤
产品2	企标	pH温和、健康配方
产品3	企标	深润滋养、改善肌肤状态
产品4	企标	主打香氛概念
产品5	企标	植物精华、为肌肤补水
产品6	GB/T 34857	主打男士概念，控油配方，植物精华、持久清新
产品7	企标	滋养水润、泡沫丰富、香氛
产品8	QB/T1994	海盐、滋润美肌、补水
产品9	GB/T 34857	润滑美肌、植物精华、0硅油
产品10	GB/T 34857	精油香氛、补水、植物精华

由于目前沐浴露既有国家标准又有行业标准，因此给厂家的选择空间较大，但仍有一半产品选择了企业标准。从上述测评结果看，虽然不同厂家执行标准存在差异，但产品质量整体较好，没有因执行企业标准而降低产品质量。

### 参考文献

- [1] 朱少君. L公司沐浴露新品研发质量控制研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2019.
- [2] 华丽志. 研究报告: 2017年全球沐浴产品市场展望. 亚太区潜力最大 [EB/OL]. [http://www.sohu.com/a/124184959\\_487885](http://www.sohu.com/a/124184959_487885), 2017-01-12.
- [3] 潘华. 全球沐浴露市场趋势[J]. 日用化学科学, 2006(9): 11-12.



## Test of Shower Products in Domestic Market

Gu Xianyu

(Nice Zhejiang Technology Company, Ltd., Hangzhou 310051, Zhejiang Province)

**Abstract:** The paper introduced the development of shower products, made a horizontal comparison test on the physical and chemical indicators, safety and health indicators, prices, standards and selling points of major shower products in the market. The technical development trend of shower products was explored based on related data.

**Keywords:** shower products; standard; test; development trend



## 十二烷基聚氧丙烯醚-9硫酸钠@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 新型吸附剂对阿伏苯宗的吸附增溶

韩璐璐 胡学一 方云\*

(江南大学化学与材料工程学院, 江苏无锡, 214122)

**摘要:** 延展型表面活性剂的吸附增溶特性在日用化学品及药物传送体系中具有应用潜能。研究合成了一种e-表面活性剂十二烷基聚氧丙烯醚-9硫酸钠(C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S)并用FTIR和<sup>1</sup>H NMR表征其结构。测得其表面张力为32 mN·m<sup>-1</sup>, CMC为0.18 mmol·L<sup>-1</sup>, 饱和吸附量为0.95 μmol·m<sup>-2</sup>以及表面最小分子吸附面积为174Å<sup>2</sup>, 因此比十二烷基硫酸钠(SDS)具有更高的表面活性, 且因其PPO链而在各种界面上占据更大的分子吸附面积。以微米级Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为吸附剂, 通过吸附法分别制备了C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和SDS@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>两种改性吸附剂, 测得C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S和SDS在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上的吸附量分别为0.168 mmol·g<sup>-1</sup>和0.218 mmol·g<sup>-1</sup>; 对化妆品中常用防晒剂阿伏苯宗(Ab)进行吸附增溶对比, 结果表明C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上Ab的吸附增溶量达到1223 g·mol<sup>-1</sup>, 显著高于SDS@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的874 g·mol<sup>-1</sup>, 表明C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S分子中PPO链有独特的吸附增溶贡献, 因此e-表面活性剂具有在防晒产品中应用的潜能。

**关键词:** 延展型表面活性剂; 十二烷基聚氧丙烯醚硫酸钠; 吸附增溶; 阿伏苯宗; 防晒产品

**中图分类号:** TQ423.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701 (2020) 07-50-06

在传统表面活性剂的疏水烷基和亲水头基之间嵌入中等极性的聚氧丙烯(PPO)链, 改造成的新表面活性剂被称为延展型表面活性剂(简称e-表面活性剂)<sup>[1]</sup>, 研究表明该PPO链对分子同时有疏水

性和亲水性贡献<sup>[2]</sup>, 促使分子在表面或聚集体中呈现“橄榄球”形状<sup>[3]</sup>, 并因此导致e-表面活性剂表现出更低的临界胶束浓度<sup>[2-5]</sup>、临界微乳液浓度<sup>[6-8]</sup>、表面张力<sup>[2-3, 9]</sup>和油/水界面张力<sup>[6-7, 9-10]</sup>, 以及更好的增溶

\*为通讯作者。



性能<sup>[11-13]</sup>等。吸附增溶是表面活性剂吸附在固体吸附剂上对水相中难溶小分子的复合增溶特性,已被用于吸附胶束增强液相色谱<sup>[14]</sup>、胶束电动毛细管色谱<sup>[15]</sup>、吸附胶束聚合<sup>[16]</sup>以及废水处理<sup>[17]</sup>等方面。Cursino课题组<sup>[18]</sup>用SDS@层状氢氧化锌吸附增溶二苯甲酮类防晒剂,发现在全波段均表现出良好的吸收性,并且避免了直接使用化学防晒剂导致的皮肤刺激性。Khaodhiar课题组考察了硫酸盐型<sup>[19-20]</sup>和羧酸盐型<sup>[21]</sup>e-表面活性剂在电性相反的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上形成的吸附胶束,发现其对苯乙醇和苯乙烯的吸附增溶量均比十二烷基硫酸钠(SDS)大,且随PPO链延长而增加。本研究合成了十二烷基聚氧丙烯醚-9硫酸钠(C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S),并将C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S吸附在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上形成新型吸附剂C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,初步探索其对化妆品中常用化学防晒剂阿伏苯宗的吸附增溶能力,并与SDS@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>进行比较。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

十二醇(分析纯);环氧丙烷(分析纯),氯磺酸(化学纯);其他化学试剂(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;阿伏苯宗(Ab, 98%),阿拉丁科技(中国)有限公司;十二烷基硫酸钠(SDS, 99%),美国Acros Organics公司;氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 150目,比表面积为155 m<sup>2</sup>/g,等电点为9.1),美国Aldrich 化学公司。

Nicolet 6700 型傅里叶变换全反射红外光谱仪,美国Thermo Fisher Scientific公司;Avance III HD 400 MHz 型核磁共振波谱仪,美国Bruker公司;1100SF型热重分析仪,瑞士Mettler Toledo公司;1525u型液相色谱仪,美国Waters公司。

### 1.2 C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S的合成

参考文献[3]自制十二烷基聚氧丙烯醚9

(C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>)。在带有冰水浴、机械搅拌和尾气吸收装置的四口烧瓶中加入10 g的C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>和8.1 mL的1,2-二氯乙烷,混匀后缓慢滴加1.8 g氯磺酸,然后用氢氧化钠乙醇溶液中和至pH=8;旋转蒸发除去溶剂后用无水乙醇溶解并经过滤去除少量无机盐,再经旋转蒸发和柱层析纯化得到目标产物C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S。用FTIR和<sup>1</sup>H NMR表征其结构。

### 1.3 表面张力法实验

采用滴体积法测定25℃下不同浓度C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S水溶液的表面张力( $\gamma$ ),由 $\gamma$ -lgc曲线得C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S的临界胶束浓度(CMC)和CMC处的表面张力( $\gamma_{\text{CMC}}$ ),并参考文献[2]计算饱和吸附量( $\Gamma_{\text{m}}$ )和最小吸附面积( $a_{\text{m}}$ )。

### 1.4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的表面活性剂吸附量

在50 mL浓度为0.08 mmol·L<sup>-1</sup>的C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S或SDS水溶液中加入15 mg的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,在32℃摇床中以150 r·min<sup>-1</sup>速率振摇24 h使达到吸附平衡,离心分离除去上清液并干燥制得新型吸附剂C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和SDS@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。对上述改性吸附剂进行热重分析,在N<sub>2</sub>中以20℃·min<sup>-1</sup>的升温速率从室温升温至600℃,测定热失重结果;通过公式(1)计算表面活性剂在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上的吸附量 $\Gamma_{\text{ads}}$ (mmol·g<sup>-1</sup>)

$$\Gamma_{\text{ads}} = \frac{\frac{1-w}{m} \times 1000}{w} \quad (1)$$

其中, $\omega$ 为热失重后残余物的质量分数(%); $m$ 为C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S或SDS的摩尔分子质量(g·mol<sup>-1</sup>)。

### 1.5 吸附增溶量

将15 mg的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(记为 $\omega$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)投入50 mL浓度为0.08 mmol·L<sup>-1</sup>的C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S或SDS水溶液(NaCl浓度为1.0 mmol·L<sup>-1</sup>)中,在32℃摇床中以150 r·min<sup>-1</sup>速率振摇24 h使达到吸附平衡;离心后将上清液替

换为50 mL (记为 $v$ ) 浓度为 $44 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (记为吸附增溶前溶液中Ab浓度 $c_0$ ) 的Ab水溶液后, 继续在摇床中振摇24 h使达到吸附增溶平衡; 离心分离除去 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒后, 用高效液相色谱法测定吸附增溶后上清液中Ab的浓度 (记为吸附增溶后溶液中Ab浓度 $c_1$ ); 根据增溶前后的Ab浓度差, 用公式 (2) 计算以每摩尔表面活性剂为基准的Ab (g) 在 $\text{C}_{12}\text{P}_9\text{S}$ @ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{SDS}@ \text{Al}_2\text{O}_3$ 上的吸附增溶量 $Q_e$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), 或转化为 ( $\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 的表达方式。

$$Q_e = \frac{(c_0 - c_1) \times v}{w_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times \Gamma_{\text{ads}}} \quad (2)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{C}_{12}\text{P}_9\text{S}$ 的结构表征

$\text{C}_{12}\text{P}_9\text{S}$ 的FTIR如图1所示:  $1099 \text{ cm}^{-1}$ 处强而宽的峰为 C—O—C 键的伸缩振动吸收;  $1255 \text{ cm}^{-1}$ 处短而尖的峰为C—O—S 的伸缩振动吸收, 指纹区 $780 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰可能是硫酸基中S=O的特征吸收, 结合FTIR图中无原料 $\text{C}_{12}\text{P}_9\text{S}$ 的羟基吸收峰推断 $\text{C}_{12}\text{P}_9$ 已经被硫酸酯化。由图2中 $^1\text{H NMR}$ 的积分值推算合成产品中环氧丙烷加成数为9.0, 图中化学位移和积分值与 $\text{C}_{12}\text{P}_9\text{S}$ 吻合, 进一步证实合成产品为 $\text{C}_{12}\text{P}_9\text{S}$ 。

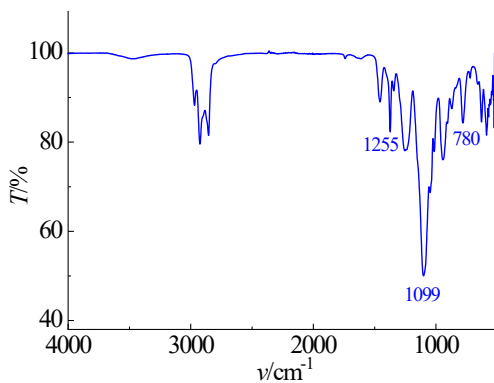


图1  $\text{C}_{12}\text{P}_9\text{S}$ 的FTIR图

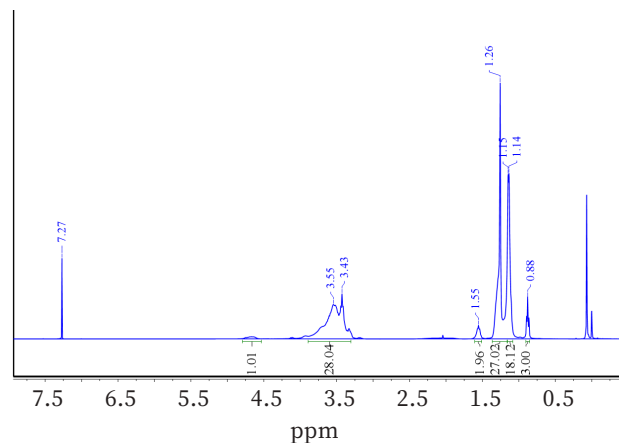


图2  $\text{C}_{12}\text{P}_9\text{S}$ 的 $^1\text{H NMR}$ 图

### 2.2 $\text{C}_{12}\text{P}_9\text{S}$ 的表面化学性质

图3为 $\text{C}_{12}\text{P}_9\text{S}$ 水溶液在  $25^\circ\text{C}$ 时的 $\gamma$ -lgc曲线, 由图3得到的相关表面活性参数见表1。由表1可知,  $\text{C}_{12}\text{P}_9\text{S}$ 的 $\gamma_{\text{CMC}}$ 低于SDS, 表明 $\text{C}_{12}\text{P}_9\text{S}$ 中PPO链具有与延长烷基链相似的作用, 能提高表面活性剂分子的疏水性;  $\text{C}_{12}\text{P}_9\text{S}$ 的CMC远低于SDS, 也说明PPO链为分子提供了疏水性使得 $\text{C}_{12}\text{P}_9\text{S}$ 更易于胶束化<sup>[2]</sup>。 $\text{C}_{12}\text{P}_9\text{S}$ 的 $\Gamma_m$ 和 $\gamma_{\text{CMC}}$ 均低于SDS, 表明引入PPO链后 $\text{C}_{12}\text{P}_9\text{S}$ 分子降低表面张力的能力远优于SDS。 $\text{C}_{12}\text{P}_9\text{S}$ 的 $\Gamma_m$ 比SDS小或 $a_m$ 比SDS大 (约为SDS的2.5倍), 表明 $\text{C}_{12}\text{P}_9\text{S}$ 的PPO链在溶液表面占据更大的吸附面积, 因而推断其在固液界面上占据的分子吸附面积也可能比SDS大。

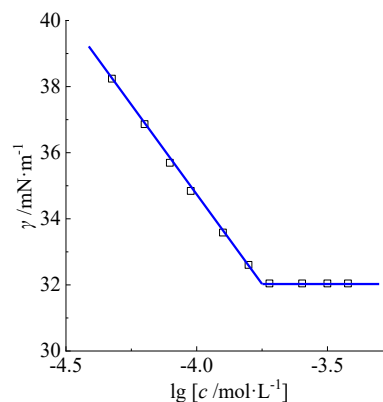


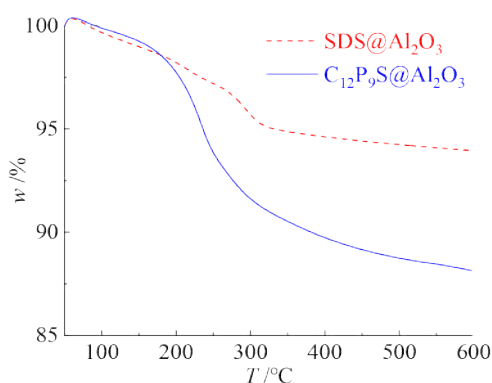
图3  $\text{C}_{12}\text{P}_9\text{S}$ 的 $\gamma$ -lgc曲线

表1 C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S的表面活性参数

	$\gamma_{\text{CMC}}$ /mN·m <sup>-1</sup>	CMC /mmol·L <sup>-1</sup>	$\Gamma_m$ /μmol·m <sup>-2</sup>	$a_m$ /Å <sup>2</sup>
C <sub>12</sub> P <sub>9</sub> S	32.0	0.18	0.95	174
SDS <sup>[2]</sup>	35.0	8.00	2.40	69.2

## 2.3 C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面的吸附量

C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和SDS@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的热重分析结果如图4所示, 两者的热失重率分别为12.02%和5.98%, 说明单位质量Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上吸附的C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S量比SDS更大。由热失重率推算C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S和SDS在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上的 $\Gamma_{\text{ads}}$ 分别为0.168 mmol·g<sup>-1</sup>和0.218 mmol·g<sup>-1</sup>, 表明在单位质量Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上吸附的C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S摩尔数反而小于SDS, 原因与其在溶液界面上的摩尔吸附量小于SDS一样, 缘于PPO链使其具有较大的分子吸附面积。

图4 C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和SDS@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的TG图

## 2.4 C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对Ab的吸附增溶量

用HPLC法建立了定量分析溶液中Ab含量的方法。在C<sub>18</sub>柱, 0.7 mL·min<sup>-1</sup>甲醇流动相和363 nm紫外检测条件下分析Ab, 其工作曲线(图5)的线性回归方程为 $A \times 10^{-6} = 0.124c_{\text{Ab}} - 0.069$ ,  $R^2 = 0.997$ , 表明在0.22~220 mg·L<sup>-1</sup>浓度范围内Ab的浓度 $c_{\text{Ab}}$ 与HPLC峰面积 $A$ 均保持良好线性关系, 满足定量分析溶液中Ab含量的要求。表2中考察了用C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

和SDS@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附增溶化学防晒剂Ab的吸附增溶量 $Q_e$ , C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的结果达到1223 g·mol<sup>-1</sup>, 显著高于SDS@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的874 g·mol<sup>-1</sup>; 换算成Ab的摩尔吸附增溶量后的结果仍然是C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3.94 mol·mol<sup>-1</sup>)大于SDS@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2.82 mol·mol<sup>-1</sup>), 说明e-表面活性剂中PPO链确实显示了独特的吸附增溶难溶防晒剂Ab的能力, 因此具有在防晒类产品及其他日用化学品配方中应用的潜能。

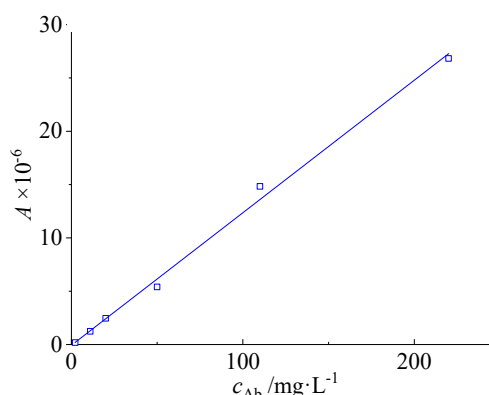


图5 Ab的HPLC工作曲线

表2 C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对Ab的吸附增溶量

	$Q_e$	
	g·mol <sup>-1</sup>	mol·mol <sup>-1</sup>
C <sub>12</sub> P <sub>9</sub> S@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1223	3.94
SDS@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	874	2.82

## 3 结论

(1) 制备了十二烷基聚氧丙烯醚-9中间体并经硫酸酯化和中和反应合成了一种e-表面活性剂十二烷基聚氧丙烯醚-9硫酸钠(C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S)。C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S的 $\gamma_{\text{CMC}}$ 、CMC、 $\Gamma_m$ 和 $a_m$ 分别为32 mN·m<sup>-1</sup>、0.18 mmol·L<sup>-1</sup>、0.95 μmol·m<sup>-2</sup>和174 Å<sup>2</sup>, 显示了比SDS更高的表面活性。

(2) 由C<sub>12</sub>P<sub>9</sub>S@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和SDS@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的热重



分析结果可知,  $C_{12}P_9S$ 和SDS的摩尔吸附量分别为  $0.168 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和  $0.218 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。  $C_{12}P_9S$ 在  $Al_2O_3$  上的摩尔吸附量小于SDS, 原因与其在溶液界面上的摩尔吸附量小于SDS的一样, 缘于PPO链使其具有较大的分子吸附面积。

(3) 化学防晒剂Ab在  $C_{12}P_9S@Al_2O_3$  上的  $Q_e$  达到  $1223 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 显著高于  $SDS@Al_2O_3$  的  $874 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 说明e-表面活性剂中PPO链确实显示了独特的吸附增溶难溶防晒剂Ab的能力, 因此具有在防晒类产品及其他日用化学品配方中应用的潜能。

### 参考文献

[1] Minanaperez M, Graciaa A, Lachaise J, et al. Solubilization of polar oils with extended surfactants[J]. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 1995(100): 217-224.  
[2] 陈骥, 胡学一, 方云. 聚氧丙烯链对extended表面活性剂界面性质的影响[J]. 石油化工, 2019(05): 472-477.

[3] Chen J, Hu XY, Fang Y, et al. What dominates the interfacial properties of extended surfactants: Amphipathicity or surfactant shape?[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019(547): 190-198.  
[4] Lv M, Zhou Y, Wang S, et al. Effects of the polypropylene oxide number on the surface properties of a type of extended surfactant[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2018, 21(3): 335-341.  
[5] Morales D, Miras J, Homs M. The spherical droplet model extended: The relation between surfactant packing and aggregate composition[J]. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2018(555): 111-120.  
[6] 叶赐能, 徐雅心, 方歆倩, 等. Extended型表面活性剂微乳液用于低温洗涤[J]. 中国洗涤用品工业, 2019(05): 32-37.  
[7] 刘晓臣, 霍月青, 牛金平. Extended表面活性剂的研究进展[J]. 日用化学品科学, 2018 (10): 18-23.  
[8] Mondal JH, Ahmed S, Das D. Physicochemical analysis of mixed micelles of a viologen surfactant: Extended to water-in-oil (w/o) microemulsion and cucurbit 8 uril-assisted vesicle formation[J]. Langmuir, 2014, 30(28): 8290-8299.  
[9] Liu X, Zhao Y, Li Q, et al. Surface tension, interfacial tension and emulsification of sodium dodecyl sulfate extended surfactant[J]. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering



- Aspects, 2016(494): 201-208.
- [10] Klaus A, Tiddy GJT, Rachel R, et al. Hydrotrope-induced inversion of salt effects on the cloud point of an extended surfactant[J]. *Langmuir*, 2011, 27(8): 4403-4411.
- [11] Klaus A, Tiddy GJT, Solans C, et al. Effect of salts on the phase behavior and the stability of nano-emulsions with rapeseed oil and an extended surfactant[J]. *Langmuir*, 2012, 28(22): 8318-8328.
- [12] Kayali I, Qamhieh K, Olsson U, et al. Water-diesel microemulsions stabilized by an anionic extended surfactant and a cationic hydrotrope[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2012, 33(4): 516-520.
- [13] Kayali I, Qamhieh K, Olsson U. Formulating middle phase microemulsions using extended anionic surfactant combined with cationic hydrotrope[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2011, 32(1): 41-46.
- [14] 路宁维, 李宁, 安琼, 等. 胶束液相色谱法同时快速分离片剂中奥氮平及其相关物质[J]. *兰州大学学报(医学版)*, 2016(03): 12-21.
- [15] 孟喜成, 李杰. 胶束电动毛细管色谱在药物分析中的应用进展[J]. *华北国防医药*, 2010(02): 121-123.
- [16] Tragoonwichian S, O'rear E A, Yanumet N. Admicellar polymerization of 2-hydroxy-4-acryloyloxybenzophenone: The production of uv-protective cotton[J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 329(1-2): 87-94.
- [17] Merino F, Rubio S, Perez-Bendito D. Solid-phase extraction of amphiphiles based on mixed hemimicelle/admicelle formation: Application to the concentration of benzalkonium surfactants in sewage and river water[J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(24): 6799-6806.
- [18] Cursino ACT, Rives V, Carlos LD, et al. Layered zinc hydroxide salts intercalated with anionic surfactants and adsolubilized with uv absorbing organic molecules[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2015, 26(9): 1769-1780.
- [19] Charoensaeng A, Sabatini DA, Khaodhiar S. Styrene solubilization and adsolubilization on an aluminum oxide surface using linker molecules and extended surfactants[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2008, 11(1): 61-71.
- [20] Charoensaeng A, Sabatini DA, Khaodhiar S. Solubilization and adsolubilization of polar and nonpolar organic solutes by linker molecules and extended surfactants[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2009, 12(3): 209-217.
- [21] Arpornpong N, Lewlomphaisan J, Charoensaeng A, et al. Ethoxy carboxylate extended surfactant: Surface charge of surfactant-modified alumina, adsolubilization and solubilization of phenylethanol and styrene[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2013, 16(3): 291-298.

## Adsolubilization of Avobenzone by a Novel Extended Surfactant-modified Adsorbent of $C_{12}P_9S@Al_2O_3$

Han Lulu, Hu Xueyi, Fang Yun\*

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu Province)

**Abstract:** Adsolubilization of extended surfactants (e-surfactants) has the potential of being applied in daily chemicals and drug delivery systems. An e-surfactant, sodium dodecyl polyoxypropylene-9 sulfate ( $C_{12}P_9S$ ), was synthesized and characterized by FTIR and  $^1H$  NMR. The surface tension ( $32 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ), critical micelle concentration ( $0.18 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), saturated adsorption capacity ( $0.95 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ ) and the occupied surface area per molecule when approaching saturation adsorptions ( $174 \text{ \AA}^2$ ) were measured, which means that  $C_{12}P_9S$  has higher surface activity than that of sodium dodecyl sulfate (SDS) and it is deduced that  $C_{12}P_9S$  may occupy larger areas at various interfaces due to the PPO spacer. Two modified adsorbents,  $C_{12}P_9S@Al_2O_3$  and  $SDS@Al_2O_3$ , were prepared with micro- $Al_2O_3$  by the adsorption method, and the adsorption capacities of  $C_{12}P_9S$  and SDS on  $Al_2O_3$  were  $0.168 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  and  $0.218 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectively. The adsolubilization of avobenzone (Ab), one of the commonly used sunscreen agents in cosmetics, was compared between  $C_{12}P_9S@Al_2O_3$  and  $SDS@Al_2O_3$ , and the adsolubilization capacity of Ab by  $C_{12}P_9S@Al_2O_3$  is  $1223 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  that is greater than  $874 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  by  $SDS@Al_2O_3$  that by  $SDS@Al_2O_3$  of  $874 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , which shows that the PPO spacer of  $C_{12}P_9S$  has a special contribution to adsolubilization and thus e-surfactants have an application prospect in sunscreen products.

**Keywords:** extended surfactant; sodiumdodecyl polyoxypropylene ether-9 sulfate; adsolubilization; avobenzone; sunscreen product



## 脂肪酸甲酯磺酸盐——一种能减少洗涤剂中助剂剂量的高性能表面活性剂

**摘要：**研究了 $\alpha$ -磺基脂肪酸甲酯磺酸盐 ( $\alpha$ -MES) 在不同水硬度条件下的去污力，并将其与家居护理产品的主力军直链烷基苯磺酸盐 (LAS) 进行了比较。结果显示：与LAS相比， $\alpha$ -MES具有更高的污垢去除指数，并且它的去污力不受水硬度的显著影响。由于 $\alpha$ -MES的结构特点，使得分子对进入它的多价离子如 $\text{Ca}^{2+}$ ， $\text{Mg}^{2+}$ 相对不敏感，所以添加 $\alpha$ -MES到LAS中也显示出更好的清洁性能和更好的抗水硬度。通过对 $\alpha$ -MES， $\alpha$ -MES/LAS和LAS在不同助剂剂量下洗涤性能的研究发现，添加 $\alpha$ -MES后，洗涤产品的助剂用量能减少33%，并且不会影响去污效果。

**关键词：** $\alpha$ -磺基脂肪酸甲酯磺酸盐( $\alpha$ -MES)；表面活性剂；洗涤剂；清洁性能；助剂减量

**中图分类号：**TQ423 **文献标识码：**A **文章编号：**1672-2701 (2020) 07-56-08

$\alpha$ -磺基脂肪酸甲酯磺酸盐 ( $\alpha$ -MES) 是一种由可再生原料制备得到的阴离子表面活性剂，被认为是一种可代替石油衍生物表面活性剂的绿色表面活性剂。消费者对于可再生和绿色产品意识的提高导致了对绿色表面活性剂的需求增加，如植物（蔬菜等）基表面活性剂或微生物基生物表面活性剂。因此，人们做了很大努力开发油脂化学品原料的表面

活性剂。

为了满足可持续发展的要求，绿色表面活性剂如植物基 $\alpha$ -MES、皂素、糖基烷基糖苷 (APS)、氨基酸衍生物和生物表面活性剂（如鼠李糖脂）被相继开发出来。这些绿色表面活性剂渗透到家居护理市场的主要挑战是如何提供高性能且保持低成本。在所有的绿色表面活性剂



中， $\alpha$ -MES因其高去污性能，优异的钙硬度耐受性，在软水和硬水中适度的起泡性并且对皮肤温和而备受关注，使它在家居护理应用中成为一个有吸引力的候选品。

研究表明：多价离子如 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 会使某些表面活性剂发生沉降，并且妨碍在清洁和起泡方面的性能。所以，硬水中保持可溶的表面活性剂在清洁产品中是有利的。一篇有关起泡性和Krafft温度的研究表明： $\alpha$ -MES对水的硬度有良好的耐受性。为了更好地理解 $\alpha$ -MES对硬水的耐受性，Ivanova等用建立理论模型的方法研究了 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\alpha$ -MES头基的结合能。结果显示： $\alpha$ -MES头基和 $\text{Ca}^{2+}$  (2.39)的结合能比与 $\text{Na}^+$  (2.91)的结合能小，这有助于解释 $\alpha$ -MES对 $\text{Ca}^{2+}$ 的高耐受性。

$\alpha$ -MES在硬水条件下优异的物理化学性质已经得到广泛地研究。然而与家居护理产品的主力军直链烷基苯磺酸盐 (LAS) 相比，关于 $\alpha$ -MES清洁方面的研究相对较少。文章比较了 $\alpha$ -MES、LAS和 $\alpha$ -MES/LAS的清洁性能。结果表明： $\alpha$ -MES和 $\alpha$ -MES/LAS在选定的污垢/织物组合上的去污力明显优于LAS，特别是在硬水条件下。此外，还研究了 $\alpha$ -MES、 $\alpha$ -MES/LAS和LAS在不同助剂存在下的洗涤性能。结果表明：由于 $\alpha$ -MES在去除有机污垢，特别是油脂和皮脂方面的优异性能和优良的钙耐受性， $\alpha$ -MES在洗涤剂产品中的应用有可能会减少部分助剂等成分的使用。此外，本研究可为洗涤剂配方优化提供一定的参考。

## 1 实验部分

### 1.1 材料和方法

本研究所用的 $\alpha$ -MES是棕榈酸甲酯磺酸

盐和硬脂酸甲酯磺酸盐的混合物，由马来西亚KLKepongOleomasSdnBhd (Pulau Indah, Selangor, Malaysia) 公司提供；直链烷基苯磺酸盐 (LAS) 由KLL Tensachem S.A. (Ougrée, Belgium) 提供。这些样品在所有实验中都未进一步纯化。Milli-Q水被用来制备水溶液。三聚磷酸钠 (STPP)、碳酸钠、偏硅酸钠和硫酸钠购自Bischem Technology SdnBhd (Shah Alam, Selangor, Malaysia)。用于制备硬水的氯化钙 $\text{CaCl}_2$ 和氯化镁 $\text{MgCl}_2$ 由Fisher Scientific (Waltham, Massachusetts, US) 提供。

### 1.2 污渍样本

所有的人造污布均购自Center for Testmaterials B.V. (Vlaardingen, The Netherlands)，详细的信息列于表1。所有人造污布存放温度为4°C，并且在使用前切割成5 cm×5 cm。

表1 用于去污性能测试的人造污布

样品	污垢	织物
JB-01	矿物油，碳黑	棉
JB-02	蛋黄	棉
JB-03	皮脂，色素	棉
W20D	皮脂，色素	涤纶/棉
W20PF	植物油，色素	涤纶/棉

### 1.3 清洗性能

在30°C下，使用Terg-O-Tometer (Jens Kristensen, Ringsted, Denmark) 对五种人造污布进行洗涤，其中水硬度为100 mg/kg、250 mg/kg和500 mg/kg。本研究所选硬度范围为中等硬度至高硬度，这是为了测量表面活性剂/配方洗涤剂在不同硬水条件下的清洁性能。每种人造污布 (JB-01、JB-02、JB-03、W20D和 W20PF) 的两块完全相同的

样品 (5 cm×5 cm) 放入同一容器 (1 L) 中, 以特定的硬度水进行洗涤。洗涤时间为10 min, 用流动蒸馏水冲洗3 min, 所有实验进行两次。根据反射计数据, 使用公式 (1) 计算污渍去除值。

$$\text{污垢去除}\% = \frac{R_A - R_B}{R_{un} - R_B} \times 100 \quad (1)$$

其中 $R_A$ 为水洗前测得的反射率,  $R_B$ 为水洗后测得的反射率,  $R_{un}$ 为原始未污染实验织物的反射率。通过将污染样本的反射率变化转换为污垢去除率来计算污垢的去除量。

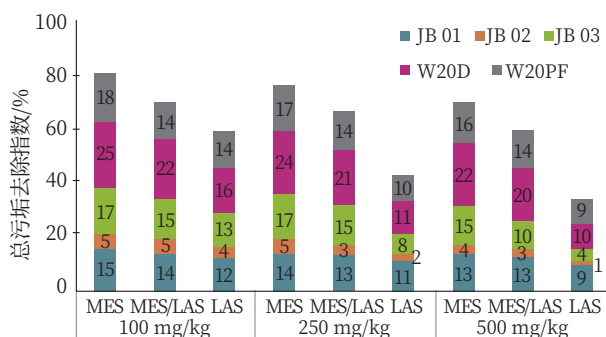
## 2 结果和讨论

### 2.1 水硬度对表面活性剂去污力的影响

$\alpha$ -MES是最有前途的可以进军家庭护理市场的绿色表面活性剂之一, 特别是在洗衣和手动洗碗洗涤剂方面。以往的研究集中在 $\alpha$ -MES在粉状/液体洗衣剂的配方和应用上。然而, 这些研究并没有设法将水硬度的影响与表面活性剂的去污性能联系起来。为了证明 $\alpha$ -MES在硬水中的优越性, 本研究比较了 $\alpha$ -MES、 $\alpha$ -MES/LAS、LAS表面活性剂的清洗性能, 比较它们在不含助剂的条件下的清洗性能, 特别是在不同的水硬度中观察去污性, 因为助剂的存在有助于软化硬水。

一般来说, 较高的污垢去除指数对应较好的清洁性能。考虑到 $\alpha$ -MES的高性能和较好的硬度耐受性, 污垢去除指数可以反映不同硬度水平下的清洗性能。图1显示了 $\alpha$ -MES、 $\alpha$ -MES/LAS和LAS在不同水硬度下测量的对五种不同污渍总污垢的去除效果。结果表明: $\alpha$ -MES在这些污垢/织物组合上的清洗性能明显优于LAS。随着水硬度的增加, LAS

的清洗性能明显下降, 而 $\alpha$ -MES对水硬度的响应相对LAS不敏感。LAS在高水硬度条件下的性能恶化是由于硬水中钙和其他多价离子的存在, 导致LAS以沉淀的形式析出, 降低了体系中表面活性剂的有效含量。大多数阴离子表面活性剂都具有相似的现象。然而, 对于 $\alpha$ -MES, 在与 $\alpha$ -碳原子相连的磷酸基附近存在的酯基, 可能在空间上阻碍了多价离子与表面活性剂阴离子的结合, 使其在高水硬度条件下保持功能, 如图2所示。



注 测试温度为30°C, 表面活性剂浓度为0.3 g/L。

图1  $\alpha$ -MES、 $\alpha$ -MES/LAS和LAS在不同水硬度条件下的去污性能

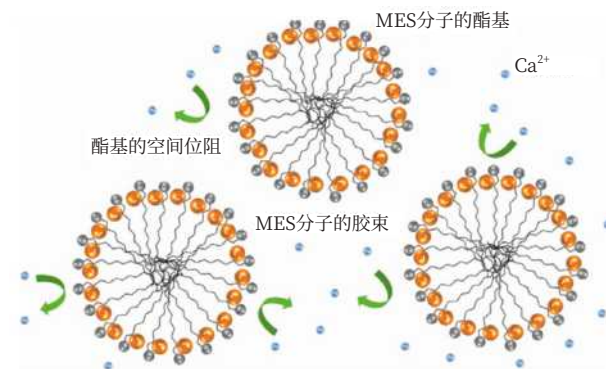


图2 高水硬度条件下 $\alpha$ -MES中磷酸基的空间位阻示意图

$\alpha$ -MES/LAS的研究结果表明: $\alpha$ -MES的加入不仅改善了表面活性剂混合物的清洗性能, 而且使表面活性剂在较高的水硬度水平上具有良好的性

能。由于高性能和优良的耐水硬度特性， $\alpha$ -MES成为一种高效、经济的表面活性剂，故 $\alpha$ -MES的加入在降低配方洗衣洗涤剂中助剂的用量方面具有广阔前景。

从图1还可以看出：与其他污渍相比，单独表面活性剂对蛋白质污渍（JB-02）的去除作用很小/很差。去除这类污渍通常需要使用蛋白酶，在长链蛋白质从织物表面去除之前，将其分解成较短的片段。由于酶的使用不在本研究的范围内，因此，在本研究中将不讨论这一背景。

## 2.2 $\alpha$ -MES、 $\alpha$ -MES/LAS和LAS不同剂量下的洗涤性能

洗衣粉的典型成分及其在洗涤过程中的作用如表2所示。在所有成分中，助洗剂在清洗过程中为表面活性剂提供最佳条件，起着重要作用。铝硅酸钠（沸石）等助剂具有结合二价 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 的功能，属于螯合剂。螯合剂与二价离子形成络合物，避免了二价离子与表面活性剂的结合，防止了表面活性剂沉淀的形成。另外，像碳酸钠这样在洗涤过程中提供碱性的助剂，将有助于分解油性和酸性污垢成分，因此更容易去除污渍。多功能助剂如三聚磷酸

表2 典型洗衣粉配方

组分	质量百分数/%	作用
表面活性剂	15~20	去污，发泡
助剂	10~30	水软化，提供碱性条件，去污
聚合物	3~5	抗再沉积，稳泡
漂白剂	3~5	去污，提高白度
酶	2~4	去污
其他添加剂(香料, 染料等)	2~4	传递感官轮廓
填料( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	40~50	填充

钠（STPP）和硅酸钠，可以软化水并提供碱度。

洗涤剂配方中助剂的用量通常与环境污染以及经济成本有关。因此，基于经济和环境的角度考虑，在保持理想的洗涤性能的同时，减少洗涤剂中助剂的使用是一种趋势。与LAS相比， $\alpha$ -MES具有优越的清洗性能和较高的耐硬水性，这使得在配方中减少助剂的使用成为可能。为了证明这一概念，研究了 $\alpha$ -MES、 $\alpha$ -MES/LAS和LAS表面活性剂体系（表面活性剂总活性为15%）在不同助剂用量（3%~30%）下的洗涤性能（硫酸钠达到100%）。水的硬度保持在250 mg/kg不变，以确保洗涤性能是基于具有挑战性的条件和用于分离多价离子的助剂的数量是足够的。

图3显示了 $\alpha$ -MES、 $\alpha$ -MES/LAS和LAS在不同助剂（4A沸石、STPP、碳酸钠和硅酸钠）存在下，在不同剂量下的去污性能。结果表明：与LAS相比， $\alpha$ -MES或 $\alpha$ -MES/LAS与不同用量的不同助剂组合具有更好的清洗性能，表明 $\alpha$ -MES具有较好的去污能力。从图中还可以看出，随着助剂的加入，以及表面活性剂与助剂之间的协同作用，洗涤性能提高。但是，当助剂增加到一定量时，清洗性能的改善情况趋于平稳，并且任何助剂的添加都不能进一步提高清洁能力，说明每种助剂都存在配方需要的最优剂量。

表3总结了每种助剂对LAS的优化用量，以及 $\alpha$ -MES/LAS体系中与LAS体系匹配所需的助剂用量。结果表明：在LAS中加入 $\alpha$ -MES后，由于 $\alpha$ -MES/LAS具有较好的清洗性能和硬度耐受性，因此， $\alpha$ -MES/LAS与LAS的最佳用量相匹配的助剂用量较少。表2总结了各助剂在清洗不同污渍方面的潜在节约能力。研究表明，不同助剂用量下的洗涤



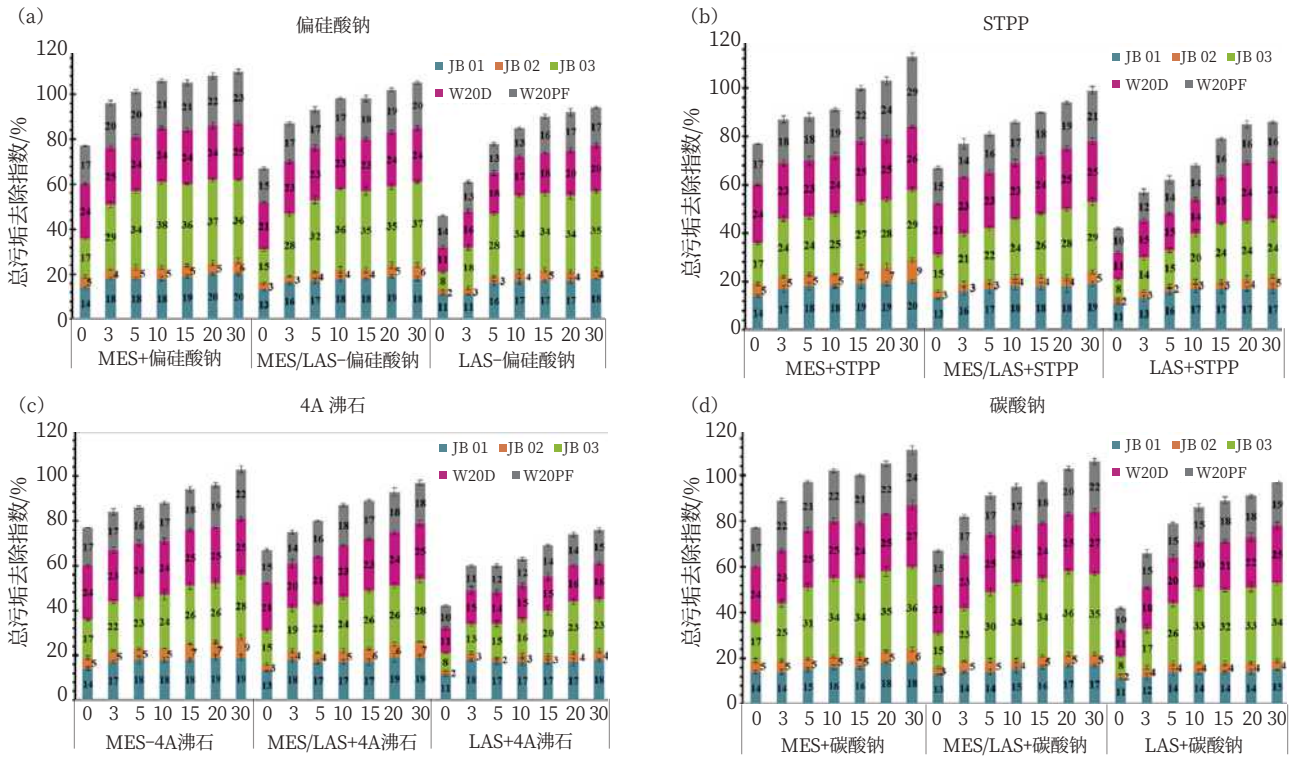


图3 在30℃，2 g/L洗涤剂用量，250 mg/kg水硬度的条件下，(a)用不同剂量的偏硅酸钠，(b)用不同剂量的三聚磷酸钠，(c)用不同剂量的4A沸石，和(d)用不同剂量的碳酸钠对 $\alpha$ -MES、 $\alpha$ -MES/LAS和LAS去污性能的影响

表3 LAS的每个助剂的最佳剂量和 $\alpha$ -MES/LAS的匹配LAS性能的助剂剂量汇总

助剂	样本	LAS(最佳剂量)/%	$\alpha$ -MES/LAS(匹配LAS性能的剂量)/%	潜在节省/%
偏硅酸钠	JB 01	10	5	50
	JB 03	10	10	0
	W 20D	20	0	100
	W 20 PF	15	3	80
STPP	JB 01	5	3	40
	JB 03	15	10	33
	W 20D	20	15	25
	W 20 PF	15	5	67
碳酸钠	JB 01	5	3	40
	JB 03	10	10	0
	W 20D	5	0	100
	W 20 PF	15	3	80
4A沸石	JB 01	3	3	0
	JB 03	20	10	50
	W 20D	3	0	100
	W 20 PF	15	0	100

结果对于指导洗涤剂配方以及优化洗涤剂配方，特别是 $\alpha$ -MES在洗衣产品中的应用具有重要意义。

## 2.3 配方产品的净洗力

### 2.3.1 无磷配方产品

现代洗涤剂是由多种成分组成的复杂系统。每种成分都有各自的作用，而洗涤剂中所有成分的组合则会产生协同作用，提高配方的洗涤性能。因此，开发新配方是一项艰巨而费时的任务。然而，通常的试错法推导出的新配方不能用来预测洗涤剂的清洗性能，而本研究所建立的洗涤剂中常用助剂的最佳用量，以及 $\alpha$ -MES在减少助剂方面的优势，可以为配方设计人员选择合适的用量提供指导。

为了验证 $\alpha$ -MES在上述配方中减少助剂用量的效果，采用LAS和 $\alpha$ -MES/LAS表面活性剂体系，选择偏硅酸钠作为无磷洗衣粉的目标助剂。偏硅酸钠是一种很有前途的取代三聚磷酸钠的多功能助剂，其水溶性、对 $Mg^{2+}$ 的交换能力，以及缓蚀作用优于4A沸石，使其成为无磷洗涤剂的良好助剂。然而，其缺点之一是：与4A沸石相比成本相对较高，这限制了它的应用。由表3可知：LAS表面活性剂体系

中偏硅酸钠的最佳用量为10%~20%。然而，使用 $\alpha$ -MES，偏硅酸钠的用量可以减少50%~100%。

用表4中的配方制备了无磷洗衣粉。所有洗衣粉的表面活性剂总活性为15%，其中30%的助剂用于LAS体系，15%~25%的助剂用于 $\alpha$ -MES/LAS体系。其中，LAS体系偏硅酸钠含量为20%， $\alpha$ -MES/LAS体系偏硅酸钠含量为5%~10%，其余10%的助剂为5%的4A沸石和5%的碳酸钠，低于两种表面活性剂体系的最佳用量。

图4显示了不同的洗衣粉配方在不同水硬度下的去污性能。结果表明：在两种织物（棉和涤纶/棉）上，添加25%助剂的 $\alpha$ -MES/LAS洗涤剂与添加30%助剂的LAS洗衣粉相比，仍能达到较好的去污效果。对于含20%助剂的 $\alpha$ -MES/LAS配方，其累积污垢去除率仍相当于基于LAS的洗衣粉洗涤剂，对棉织物的清洁性能稍好，对涤纶/棉类织物的清洁性能稍差。一旦助剂总数下降到15%， $\alpha$ -MES/LAS系统对两种织物的清洁性能都较差。

结果表明：在助剂用量为20%时， $\alpha$ -MES/LAS表面活性剂体系的清洗性能与30%助剂的LAS表面

表4 无磷洗衣粉配方：LAS体系30%助剂， $\alpha$ -MES/LAS体系15%~25%助剂

配方	LAS配方	$\alpha$ -MES配方	$\alpha$ -MES配方	$\alpha$ -MES配方
LAS/%	15	7.5	7.5	7.5
$\alpha$ -MES/%	—	7.5	7.5	7.5
偏硅酸钠/%	20	15	10	5
4A沸石/%	5	5	5	5
碳酸钠/%	5	5	5	5
硫酸钠/%	55	60	65	70
总固体/%	100	100	100	100
总表面活性剂/%	15	15	15	15
总助剂/%	30	25	20	15
总助剂降低/%	—	17	33	50

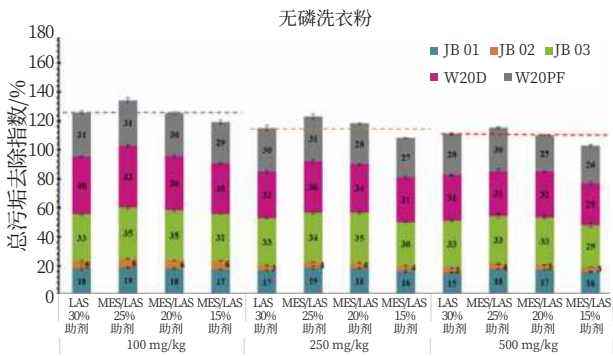


图4 无磷洗衣粉配方的洗涤性能：30°C，2 g/L洗涤剂剂量条件下含30%助洗剂的LAS体系和含15%~25%助洗剂的 $\alpha$ -MES/LAS体系在不同水硬度下的测试

活性剂体系的清洗性能相匹配，但助剂用量减少了33%，它是一种高效、经济的表面活性剂。此外，本研究获得的结果（表3）可作为洗涤剂配方的指南。

### 2.3.2 磷酸盐配方产品

根据本实验结果，使用类似的方法来制定表5所示的基于磷酸盐的产品配方。从表3可以看出，对于LAS表面活性剂体系，STPP的最佳用量为5%~20%。然而，随着 $\alpha$ -MES的应用，STPP的量可以减少25%~67%。因此，在此条件下，LAS的STPP用量为20%， $\alpha$ -MES/LAS体系的STPP用量为

5%~15%，其余10%的助剂为5% 4A沸石和5%碳酸钠。

磷酸盐洗衣粉配方的去污性能如图5所示。结果表明：添加25%助剂的 $\alpha$ -MES/LAS对污垢的累积去除率与添加30%助剂的LAS洗衣粉相当，总助剂用量减少17%。当 $\alpha$ -MES/LAS洗衣粉助剂用量降低到20%或15%时，其去污性能不如LAS洗衣粉。与偏硅酸钠相比，允许的三聚磷酸钠减少的用量较小，这可能是由于三聚磷酸钠作为多功能助剂的高效性，当其减少量较大时，清洗性能将受到影响。总体来说，这些结果证明了通过 $\alpha$ -MES的应用和建

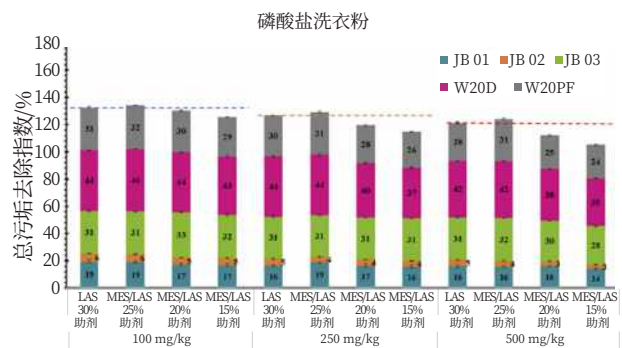


图5 磷酸盐洗衣粉配方的洗涤性能：30°C，2 g/L洗涤条件下含30%助洗剂的LAS和含15%~25%助洗剂的 $\alpha$ -MES/LAS体系在不同水硬度下的测试

表5 磷酸盐洗衣粉配方：LAS基30%助剂， $\alpha$ -MES/LAS基15%~20%助剂

配方	LAS配方	$\alpha$ -MES配方	$\alpha$ -MES配方	$\alpha$ -MES配方
LAS/%	15	7.5	7.5	7.5
$\alpha$ -MES/%	—	7.5	7.5	7.5
STPP/%	20	15	10	5
4A沸石/%	5	5	5	5
碳酸钠/%	5	5	5	5
硫酸钠/%	55	60	65	70
总固体/%	100	100	100	100
总表面活性剂/%	15	15	15	15
总助剂/%	30	25	20	15
总助剂降低/%	—	17	33	50



立来减少助剂用量的可能性，这证明了 $\alpha$ -MES的有效性和成本效益。

### 3 总结

综上所述，本研究证明了 $\alpha$ -MES在清洗性能和耐水硬度方面的优越性。此外，加入 $\alpha$ -MES到LAS体系不仅提高了LAS的清洗性能，而且提高了表面

活性剂混合物的耐水硬度。 $\alpha$ -MES的应用使得在配方产品中减少助剂的使用成为可能。结合本研究中的指南，用 $\alpha$ -MES配制的洗衣粉(具有较低的助剂含量)能够使它的洗涤性能与用LAS配制的洗衣粉。 $\alpha$ -MES是一种很有前景的绿色表面活性剂，在家庭护理市场上具有广阔的应用前景。

(李星萍译自J Surfact Deterg, 2019(22):549-558)



## Methyl Ester Sulfonate: A High-Performance Surfactant Capable of Reducing Builders Dosage in Detergents

**Abstract:** The detergency performance of  $\alpha$ -sulfo fatty-methyl ester sulfonate ( $\alpha$ -MES) under different water hardness conditions was compared against the dominant workhorse in Home Care products, linear alkylbenzene sulfonate (LAS). Results demonstrate that  $\alpha$ -MES has a higher soil removal index and its detergency performance is not drastically affected by water hardness, compared to that of LAS. The addition of  $\alpha$ -MES to LAS also shows an improved cleaning performance and better water hardness resistance, due to the structural characteristics of  $\alpha$ -MES, which allow the molecules to be relatively insensitive toward polyvalent ions such as  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ . The washing performance of  $\alpha$ -MES,  $\alpha$ -MES/LAS, and LAS with different builders at various dosages was studied, and the results indicated that the dosage of builders in the detergent product could be reduced up to 33% with the application of  $\alpha$ -MES, while the detergency is not sacrificed.

**Keywords:**  $\alpha$ -sulfo fatty-methyl ester sulfonate ( $\alpha$ -MES); surfactant; detergent; detergency performance; builder reduction



## 纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶 ——一种可应用于洗涤剂配方的酶

**摘要：**酶的加入可以显著降低洗涤剂中合成化学物添加量和洗涤温度，从而降低洗涤剂产品的环境负担和经济负荷。本研究利用两相分离法从纤维素链霉菌AU-10菌株中提取获得了一种碱性脂肪酶，酶活回收率为68%，纯化倍数为7.08。这种纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶在pH=9.0, 40℃下表现出最高的酶活力。在pH 9.0~11.0之间时，100%的酶活力可以维持1 h左右。该酶在30~50 ℃范围均可以保持较高的稳定性。它的最大反应速率是 $0.83 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ，米氏指数为 $0.34 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。对橄榄油和葵花籽油有非常高的催化水解活性。从EDTA对酶活力的影响可以判定纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶是一种金属酶，亚铁离子、铜离子和含硼化合物可以显著提高它的催化活性。无论是表面活性剂还是氧化剂，都不会对其稳定性产生明显影响。在市售的奥妙、碧浪、Tursil, Pril和Fairy中，该脂肪酶的活性依然可以达到108.8%、115.6%、98.35%、140.4%和107.6%。简言之，纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶是一种可应用于洗涤剂配方的酶。

**关键词：**碱性脂肪酶；纤维素链霉菌；生物化学特性；洗涤剂工业

**中图分类号：**TQ649.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1672-2701 (2020) 07-64-09

自从问世以来，合成洗涤剂已经走过了100多年的发展历程。今天，合成洗涤剂的使用已经成为世界范围内成千上万人的生活习惯。随着社会的发展，人类对产品质量的追求越来越高，环境保护意识也越来越强，这一切都在促使合成洗涤剂不断地发展。然

而，洗涤剂所带来的环境污染问题、污染物在生物体内的累积、不易生物降解性和高固含量等正在不断地给合成洗涤剂带来负面效应，甚至被认为是一种主要的污染物来源。当考虑洗涤剂对环境的影响时，洗涤剂的使用量、使用温度和耗水量也是洗涤工业不得不

面对的重要问题。为此，开发绿色的洗涤产品或者降低洗涤剂的使用已迫在眉睫。

如今，在合成洗涤剂中混合各种各样的酶已经得到洗涤剂行业的广泛认可。在合成洗涤剂配方中引入酶可以极大地降低有害化学添加剂的使用，甚至可以完全取代合成添加剂，从而使得洗涤剂在清洗过程中对环境更加安全。由于酶是无毒的，可生物降解，所以不会在环境中留下任何有害物质。此外，在洗涤剂配方中添加酶可以使其在碱性和室温条件下具有同样好的使用效果，可以大大降低清洗过程的能耗。

尽管如此，并不是所有酶都可以用于洗涤剂配方。这是因为在洗涤剂配方中同时含有氧化剂和表面活性剂等物质，而这些物质往往会抑制酶的活性。一种酶是否可以应用于洗涤剂配方，取决于其是否可以在各种表面活性剂和氧化剂存在下发挥功能，并且适应恶劣的应用条件。因此，人们研究了一些方法用来避免酶在洗涤剂中失活，其中就包括将天然耐药酶与碱性条件和洗涤剂中存在的化学致变剂隔离开来。

脂肪酶(EC 3.1.1.3)是众多可应用于洗涤剂配方的酶之一。它在洗涤剂配方中的重要性主要体现在可以提高洗涤剂的去污能力，尤其是可以去除那些在温和条件下无法去除的油污。虽然目前市场上有许多商品化的洗涤剂酶，如Lipolase (Novozymes, Bagsvaerd, Denmark), Lumafast (Genencor, New York, USA), Lipofast (Advanced Biochemicals, Maharashtra, India) 在售卖，但是有关酶的研究依然方兴未艾。

水溶液两相体系(ATPS)法在进行生物分子分离所常用的方法。相对于传统的有机溶剂提取工艺，ATPS法无毒、生物相容性好、快速高效、操作简

单、且成本低廉，是一种更加绿色的工艺。该方法将两种不相容的物质混合于同一水溶液中，从而产生一个液-液两相体系。随着相分离的发生，大多数污染物迁移至一个相，而目标产物则迁移至另一个相中（通常为上相）。因此，通过两相分离得到一个产物富集的上相，避免了与下相污染物的接触。目前，ATPS法已经成功地实现了微生物源脂肪酶的回收。

链菌属细菌是一类十分不同寻常的细菌。这些细菌以丝状菌丝的形式生长，形成了含长链孢子的气根，拥有非常大的线性基因组。作为一种工业微生物，链菌属细菌在制备有益的次级代谢物方面作用巨大，其中超过三分之二的临床用天然抗生素由其生产。这种细菌也分泌了许多可在自然条件下降解各种生物高分子的细胞外酶。

关于链菌属细菌源脂肪酶的分离、提纯、表征已有一些报道，但是将其作为洗涤剂用酶的研究非常有限。Rajanikanth等报道了一种从海洋链菌属细菌RPBS-A4中提取的碱性脂肪酶，研究了其用作洗涤剂酶的潜力。本文首次尝试将来源于纤维素链霉菌的脂肪酶应用于洗涤剂配方。

## 1 实验部分

### 1.1 细菌及其脂解能力评价

本实验所用的链菌属细菌AU-10由MuglaSitki Kocman大学细胞培养中心提供。利用三丁酸甘油酯-琼脂和罗丹明B-琼脂对AU-10的脂解能力进行检测。将隔离的AU-10菌株在130 r/min, 30°C的培养箱中培养5 d，将无细胞的上层清液作为酶源。采用Boran改进Winker等的方法，以对硝基苯基棕榈酸酯(p-NPP)为底物对脂肪酶的活性进行进一步地检测。具体如下：10 mL p-NPP (0.8 mmol/L) 的



异丙醇溶液、2 mL Triton™ X-100和0.1 g阿拉伯胶混合于90 mL Tris-HCl缓冲液(50 mmol/L, pH 8.0)中, 9 mL新鲜制备的p-NPP溶液与1 mL酶溶液混合, 在30°C孵化30 min后, 测量体系在410 nm处的吸光度, 以空白样作参比。在30°C, 1 min内裂解1 μmol p-NPP所需酶的量定义为一个酶活力单位。酶活力采用下式进行计算:

$$\text{活力值(U/mL)} = \frac{(x/y) \times z}{t(\text{min}) \times v} \times \text{稀释物}$$

其中 $x$ 是吸光度,  $y$ 是p-NPP线性回归的斜率,  $z$ 是反应混合物的总体积,  $t$ 是孵化时间,  $v$ 是酶溶液的体积。

### 1.2 脂肪酶制备的时间效应

通过对250 mL无菌培养液ISP-2的研究评价了时间对纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶制备的影响。向盛放无菌培养液的烧瓶中加入体积分数为2%纤维素链霉菌孢子溶液, 在30°C、130 r/min的条件下孵化168 h。每隔一段时间取上清液一次, 通过分光光度计检测其酶活力。

### 1.3 脂肪酶的纯化

依据Zhang等所报道的方法, 采用ATPS对酶进行纯化处理。在试管中按一定质量比例混合: 12%聚乙二醇PEG-4000, 2%氯化钠和13%磷酸氢二钾, 总重8 g, pH为7.0。然后加入酶溶液和水, 调节酶的最终浓度为20% (以质量分数计)。为了加快相分离过程, 将试管中的样品经涡流振荡混合, 然后在室温下静置24 h。测量每一相的体积, 并分别取出1 mL样品, 检测上相和下相中的蛋白含量和酶活力。

脂肪酶在两相中的分配系数 ( $K_e$ ) 通过其在两相中的酶活力的比值进行确定:

$$K_e = \frac{A_T}{A_B}$$

其中 $A_T$ 和 $A_B$ 分别指脂肪酶在上相和下相中的表现活力值。上相的纯化倍数通过下式计算:

$$P_{FT} = \frac{S_T}{S_I}$$

其中 $S_T$ 是上相的酶比活力值,  $S_I$ 是脂肪酶原液的酶比活力值。酶活回收率通过下式计算:

$$Y_T (\%) = \frac{A_T}{A_I} \times 100$$

其中 $A_T$ 是上相中的脂肪酶活力,  $A_I$ 是粗提取物中的脂肪酶活力。采用ATPS工艺可以使纤维素链霉菌AU-10的细胞外脂肪酶的总回收率达到68%, 纯化倍数为7.08 (见表1)。

### 1.4 pH的影响

以p-NPP为底物, 分别用柠檬酸盐-磷酸盐[pH 6.0], TrisHCl [pH 7.0~9.0]和甘氨酸-NaOH [pH 10.0~11.0]等缓冲对调控pH, 研究pH对酶活力的影响, 从而确定纤维素链霉菌源脂肪酶的最佳pH。将脂肪酶与缓冲液在室温下预孵化1 h, 然后利用分光光度法测量残余的酶活力, 从而评价pH对脂肪酶稳定性的影响。由于p-NPP在pH>9.0时的稳定性较差, 所以考察高pH条件下的稳定性时, 以橄榄油替代p-NPP作为底物。

### 1.5 温度的影响

通过分光光度法研究了在30~60°C范围内温度对脂肪酶活性的影响, 从而确定纤维素链霉菌源脂肪酶的最佳温度。以特定温度下的最高酶活力的百分数表示相对活度。在最佳pH和温度条件下, 将脂

表1 纤维素链霉菌AU-10的纯化汇总表

纯化步骤	分配系数 $K_e$	总活力值 单位	总蛋白 /mg	比活力值 /U·mg <sup>-1</sup>	回收率 $Y_T$ /%	纯化倍数 (PFT)
粗脂肪酶		9000	250	36	100	1
ATPS	6.95	7650	30	255	68	7.08

肪酶预孵化1 h, 测定体系中残余的酶活力, 以表征酶的稳定性。孵化前, 酶活力为100%。

### 1.6 动力学

以p-NPP为底物, 在0.1~3.5 mmol/L范围内改变脂肪酶的浓度, 测量脂肪酶的活度和最大反应速率( $V_{max}$ ), 然后利用Lineweaver-Burk米氏方程获得底物的亲和常数( $K_m$ )。

### 1.7 油脂降解能力

系统评价了纤维素链霉菌源脂肪酶对各种油脂(橄榄油、玉米油、葵花油、炒橄榄油、炒葵花籽油)的降解能力。按照Boran等的描述将脂肪酶与油脂充分混合, 然后每隔一段时间对脂肪酶的活力进行一次检测。以最大的酶活力值记为100%。

### 1.8 抑制剂、金属离子和含硼化合物的影响

分别考察了0.1%酶抑制剂、5 mmol/L金属离子和5 mmol/L含硼化合物对脂肪酶稳定性的影响。酶抑制剂主要为乙二胺四乙酸(EDTA)、苯基甲基磺酰氟(PMSF)、 $\beta$ -巯基乙醇。金属离子主要包括铜离子、镁离子、锰离子、亚铁离子。含硼化合物主要有偏硼酸钾(PM)、偏硼酸钠(SM)、四硼酸钠(ST)和硼酸(BA)。将脂肪酶分别与抑制剂、金属离子和含硼化合物在室温下预孵化1 h, 然后通过分光光度法在40°C、pH=9的条件下测量脂肪酶的活性。以不含抑制剂、金属离子和含硼化合物时的酶活力作为100%。

### 1.9 合成表面活性剂和氧化剂的影响

将脂肪酶与1%的合成表面活性剂或0.1%的氧化剂混合, 在室温预孵化1 h, 监测其酶活力, 并与无表面活性剂和氧化剂存在时的酶活力进行对比, 从而评价纤维素链霉菌源脂肪酶对合成表面活性剂和氧化剂的耐受度。所选择的合成表面活性剂有Tween™ 40, Tween™ 60, Tween™ 80和Triton™ X-100, 所选择的氧化剂包括过硼酸钠[Na<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]、过氧化氢[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]和次氯酸钠[NaClO]。

### 1.10 洗涤剂配方的兼容性

考察了纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶与各种市售洗涤剂配方的兼容性。所选择的市售洗涤剂包括洗衣粉(联合利华的奥妙、宝洁的碧浪、汉高的Tursil)和液体洗涤剂(汉高的Pril和宝洁的Fairy)。为了使这些市售洗涤剂中原先所含的酶失活, 需要将这些市售洗涤剂先用自来水稀释, 然后在100°C加热1 h。等到市售洗涤剂溶液冷却到室温后, 加入纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶, 控制其质量浓度为1%, 然后在室温下预孵化1 h, 测其酶活力。以不含洗涤剂的脂肪酶活力作为空白对照。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纤维素链霉菌脂肪酶的制备及其脂解能力

利用三丁酸甘油酯-琼脂和罗丹明B-琼脂首先对纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶的能力进行了评价, 然后以p-NPP为底物定量地评价了纤维素链霉菌

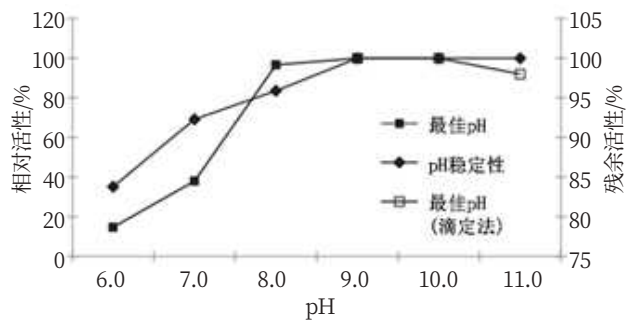
AU-10提取物的脂肪酶活力。纤维素链霉菌AU-10在孵化48 h后开始产生脂肪酶，孵化120 h后脂肪酶的产出达到最大。继续延长孵化时间，脂肪酶的产量不再增大。相似的，OC 119-7和OC 25-4两种纤维素链霉菌在孵化120 h后，所分泌的脂肪酶活力也达到了最大。

## 2.2 pH的影响

由图1可以看出，从纤维素链霉菌AU-10中提取的脂肪酶在pH 7.0~11.0的范围内均表现出较好的生物活性，在pH为9.0时，酶的活力最高，表明所提取的脂肪酶属于碱性脂肪酶。当pH高于9.0时，脂肪酶的相对活性始终维持在100%，即该脂肪酶的活性在碱性条件下基本保持不变。即使pH在7.0~8.0时，该脂肪酶的相对活性依然保持在90%以上。

相对而言，从其他种类链霉菌 (*Streptomyces* sp.) 菌株获得的脂肪酶仅仅在pH8.0~9.8之间展现出最佳活性。比如，从天蓝色链霉菌 (*Streptomyces coelicolor* SCO1725) 中提取的脂肪酶在pH 7.5~9.0时活性更高，但是当pH大于10.0时酶的稳定性开始变差；在pH=10.5时，该脂肪酶的活性只有最高值的34%；当pH=11.0时，脂肪酶的活性已经降低到了最高值的8%。然而，另一种天蓝色链霉菌源 (*Streptomyces coelicolor* SCO7513) 脂肪酶在碱性pH 8.5~10范围内均保持了活性。从灰绿链霉菌 (*S. bambergiensis* OC25-4) 中获得的脂肪酶在pH 5.0~8.0之间可以保持稳定，由链霉菌分泌 (*Streptomyces* sp. CS268) 的脂肪酶则可以在pH 4.0~9.0范围内保持稳定。Rajanikanth等的研究表明放线菌 (*S. fungicidicus* RPBS-A4) 分泌的脂肪酶在pH 9.0~10.0之间可以保持75%相对活性，在pH 11.0

下孵化1 h后依然有30%相对活性。相似的，链霉菌 (*Streptomyces lienomycini* 350-2) 分泌的脂肪酶在pH 10~11.0依然可以保持60%的相对活性。考虑到脂肪酶在洗涤剂配方（特别是高pH，8.0~10.5）中的重要性，纤维素链霉菌AU-10分泌的脂肪酶在高碱性条件下的稳定性和活性表明了其作为洗涤剂配方用酶的巨大潜力。



注 相对活性用分光光度法(■)和滴定法(□)测定。

图1 pH对纤维素链霉菌AU-10脂肪酶活性和稳定性的影响

## 2.3 温度的影响

图2是纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶在不同温度下的活性和稳定性。从中可以看出，纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶在30~50℃范围内均维持了较高的相对活性 (>70%)，在40℃附近的相对活性最高，达到90%以上。并且在此温度范围内，纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶的稳定性较好，经一定时间的孵化后脂肪酶的活性依然可以保持80%以上。

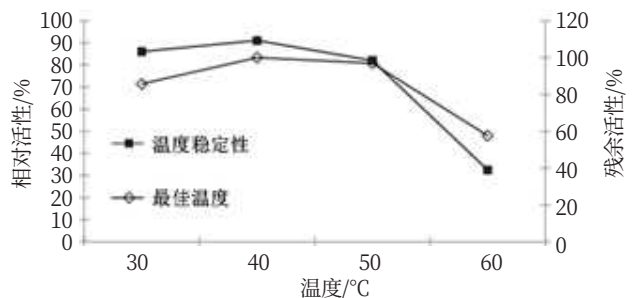


图2 温度对纤维素链霉菌AU-10脂肪酶活性(◇)和稳定性(■)的影响



显然, 实验得到的最适宜温度与先前报道的可用作洗涤剂组分的脂肪酶是相近的。对于链霉菌分泌的细胞外脂肪酶, 许多报道指出最大酶活温度可以从40℃延伸至55℃。

有研究发现*Streptomyces fradiae* var. k11 lipS221分泌的脂肪酶在40℃时其相对活性可以稳定保持在30%左右。相比较而言, *S. lienomycini* 350-2和*Streptomyces* sp. AU-1分泌的脂肪酶则可以在4~40℃范围内保持100%的相对活性; 而*S. bambergiensis* OC 25-4分泌的脂肪酶可以在40~60℃范围内保持100%的相对活性。研究表明, 传统的洗涤剂通常很难在低温下将油污去除, 但随着低温下依然可以保持活性和稳定性的脂肪酶的出现, 为这一问题的解决提供了极大的可能。显然, 将低温活性脂肪酶应用于洗涤剂配方可以显著降低衣物洗涤过程的能耗。

## 2.4 酶动力学

通过测量不同p-NPP浓度下纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶的活性, 研究了酶反应的动力学过程。通过Lineweaver-Burk米氏方程, 测得了脂肪酶的最大反应速率和米氏指数( $K_m$ )。从纤维素链霉菌AU-10获得的碱性脂肪酶的最大反应速率为 $0.83 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ , 米氏指数为 $0.34 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 说明这种脂肪酶与底物p-NPP具有很高的亲和力。Mander等发现从*Streptomyces* sp. CS268获得的脂肪酶与对硝基苯基癸酸盐表现出了最高的亲和力, 该酶的最大反应速率为 $319.5 \text{ mmol}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ , 米氏指数为 $0.59 \text{ mmol}/\text{mg}$ 。

## 2.5 油脂降解能力

油污通常由许多长链脂肪酸酯组成。比如, 长链的脂肪酸三甘酯, 几乎不溶于水, 很难去除。脂肪酶的去污能力主要取决于其催化水解能力。通

过碱性滴定可以判断脂肪酶对反应底物的特异选择性。如图3所示, 从纤维素链霉菌AU-10中分泌出来的脂肪酶可以水解一系列可食用油脂。以脂肪酶催化水解橄榄油作为参比, 将其水解活力定义为100%。可以发现, 该脂肪酶对葵花籽油、炒葵花籽油和玉米油的水解活力分别达到了93.3%、80%和60%, 但是对炒橄榄油的水解活力仅有46.6%。Ugur等发现*Serratia grimesii* RB06-22分泌的脂肪酶几乎可以水解实验中所用的所有油脂, 其中对葵花籽油和大豆油的水解活力最高。相似的, 从*Burkholderia* sp. EQ3中分泌出的脂肪酶对橄榄油同样表现出了最高的水解活力(100%), 对玉米油的水解活力也达到88%, 但对葵花籽油的水解活力却较低。这些结果说明脂肪酶可以水解绝大多数的油脂, 从而达到去除油污的目的, 但是其水解活力有一定的特异选择性。

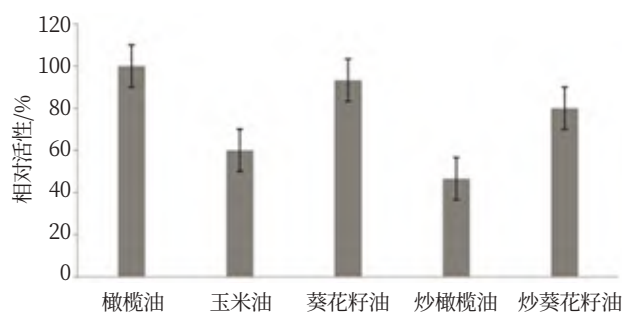


图3 纤维素链霉菌AU-10的油降解能力

## 2.6 抑制剂、金属离子和含硼化合物的影响

由表2可知, 在所考察的3种抑制剂中, PMSF对纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶的抑制作用最为显著, 表明在纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶的活性位点上含有丝氨酸残基。EDTA也可以抑制纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶的部分活性, 则说明该酶是一种金属酶, 它需要一些金属离子来维持酶的活性。EDTA在洗涤剂配方中经常被用作金属离子螯合剂

使用。事实上，脂肪酶在EDTA中表现出的部分稳定性对于其应用于洗涤剂配方是非常重要的。相对而言， $\beta$ -巯基乙醇对纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶的活性几乎没有任何抑制作用。

**表2 酶抑制剂、金属离子、硼化合物、表面活性剂、氧化剂和商用洗涤剂对纤维素链霉菌AU-10稳定性的影响**

酶抑制剂/金属离子/ 硼化合物/表面活性剂 /氧化剂/商用洗涤剂	浓度	相对活性/%
空白	—	100±0.02 <sup>a</sup>
EDTA	0.1%	71.0±1.06
PMSF	0.1%	63.8±0.11
$\beta$ -巯基乙醇	0.1%	100.0±0.06
Ca <sup>2+</sup>	5 mmol/L	73.7±0.15
Mg <sup>2+</sup>	5 mmol/L	96.7±0.04
Mn <sup>2+</sup>	5 mmol/L	68.0±0.10
Fe <sup>2+</sup>	5 mmol/L	245.0±0.00
Cu <sup>2+</sup>	5 mmol/L	120.0±0.11
BA	5 mmol/L	80.0±0.01
PM	5 mmol/L	153.0±0.30
SM	5 mmol/L	141.0±0.81
ST	5 mmol/L	145.0±0.25
TweenTM 40	1%	109.9±0.58
TweenTM 60	1%	103.8±0.65
TweenTM 80	1%	99.0±0.00
TritonTMX-100	1%	95.6±0.12
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.1%	32.2±0.12
NaClO	0.1%	61.7±1.00
Na <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.1%	73.6±0.24
Omo	1%	108.8±0.84
Ariel	1%	115.6±0.50
Tursil	1%	98.35±0.61
Pril	1%	140.4±0.80
Fairy	1%	107.6±0.01

注 不含任何酶抑制剂、金属离子、硼化合物、表面活性剂、氧化剂或商业洗涤剂的酶的残余活性定义为100%。  
a数值表示为平均值±SD。

金属离子有助于将脂肪酸从油-水界面上分离出来，从而使脂肪酶可以自由迁移至脂肪分子上，实现对油脂分子的催化水解。表2列出了部分金属离子对来源于纤维素链霉菌AU-10的脂肪酶稳定性的影响。从中可以看出，亚铁离子和铜离子可以显著增强纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶的活性，使其活力值分别达到245%和120%。但是，当钙离子、镁离子和锰离子存在时，纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶的活力仅有起始值的73.7%、96.7%和68%，即酶活力受到了抑制。虽然钙离子在一定程度上对脂解酶具有稳定作用，但对于纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶却表现出了抑制作用，大约会使其丧失25%的酶活力。相比较而言，钙离子可以增强*S. fungicidicus* RPBS-A4源脂肪酶的活力，并且即使在镁离子存在下，该酶的活力依然可以保持96%。相似的，钙离子和镁离子也可以提高LipOC 119-7源脂肪酶的活力，但是锰离子却表现出一定的抑制作用。对于*S. fradiae* var. k11 lipS221源脂肪酶，钙离子和锰离子会抑制其活性，而铁离子和镁离子则会略微增强其活性。

在洗碗液、洗衣粉、个人护理产品、工业及家庭清洗剂等配方设计中经常会通过添加含硼化合物来增强表面活性剂的功效、去除或漂白污渍、稳定酶、软化水、提供碱性缓冲。因此，考察含硼化合物对脂肪酶的影响是十分必要的。由表2可知，PM、SM和ST均可以显著增强纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶的活性，提高其活力值至153%、141%和145%，而在BA存在下，纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶仅能维持80%的活性。有研究报道*Burkholderia multivorans* SB6源脂肪酶可以在SM、PM和BA存在下将其活性分别提高至原来的153%、135%和109%，即SM、PM和BA对

*Burkholderia multivorans* SB6源脂肪酶具有活化作用。相似的, 在5 mmol/L PM和BA存在下, *Pseudomonas aeruginosa* ES3源脂肪酶依然可以保持125%的活性; 20 mmol/L的SM和ST可以将脂肪酶的活性分别提高至原来的131%和140%。当用BA作为酶的稳定剂时, 商品化的Lipolase®酶在35°C展现出了优异的稳定性的。

## 2.7 合成表面活性剂和氧化剂的影响

应用于洗涤剂配方的酶必须具有一定的催化水解能力, 同时, 在苛刻的化学条件下应该可以保持稳定性。合成表面活性剂是洗涤剂配方中最主要的活性成分, 它可以通过增溶和乳化去除污垢。洗涤剂中氧化剂则主要起到杀菌和增加亮度的作用。因此, 考察了3种合成表面活性剂和氧化剂对纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶的影响。结果显示(见表2), 在非离子表面活性剂Tween™ 40, Tween™ 60和Tween™ 80的存在下, 纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶依然保持了较高的活性, 分别达到了起始值的109.9%、103.8%和99%。在先前的研究中已经发现, 诺维信公司的Lipolase®酶在Triton™ X-100, Tween™ 20和Tween™ 80存在下分别可以保持68.5%、31.6%和52.3%的活性, 具有较好的稳定性。Rathi等报道Lipolase®酶在Tween™ 20, Tween™ 80和Triton™ X-100存在下可以保持33%、49%和67%的活性。这些结果表明, 脂肪酶可以与非离子表面活性剂保持较好的兼容性, 而不会使其丧失催化水解活性。

如表2所示, 虽然纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶在NaClO和Na<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>存在下依然有61.7%和73.6%的活性, 但是在双氧水存在时它的稳定性较差。Rajanikanth等研究发现*S. fungicidicus* RPBS-A4源脂肪酶在0.5%氧化剂(双氧水、

NaClO和Na<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)条件下依然有超过85%的相对活性。商品化的脂肪酶Lipolase®在双氧水和次氯酸钠存在下分别可以保持80%和43%的相对活性。

## 2.8 洗涤剂的兼容性

在衣物洗涤的过程中, 要想洗掉吸附在衣物的油渍是非常不易的, 特别是那些含亲油性较强的长链脂肪酸三甘酯的油渍。为了去除这些污渍, 往往需要在洗涤剂配方中加入一些脂肪酶。这些脂肪酶可以将脂肪酸三甘酯催化水解为亲水的脂肪酸、二甘酯、单甘酯和甘油, 从而有助于增强洗涤剂的去污能力, 并且使那些原先在温和条件下较难去除的皮脂和油渍变得容易去除。因此, 研究进一步考察了纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶与各种市售的液体和固体洗涤剂的兼容性, 详细结果见表2。从中可以看出, 纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶与奥妙、碧浪、Pril和Fairy都具有非常好的兼容性, 甚至可以进一步提高脂肪酶的催化活性至108.8%、115.6%、140.4%和107.6%; 即使在Tursil中也可以保持98%以上的催化活性。基于此, 笔者认为纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶是非常适合现有的市售洗涤剂配方的。在先前的报道中, 人们已经发现*S. fungicidicus* RPBS-A4分泌的碱性脂肪酶在市售的洗涤剂配方中也可以保持较好的稳定性。比如, Rajanikanth等发现*S. fungicidicus* RPBS-A4源脂肪酶与碧浪洗衣粉混合孵化1 h, 依然有86%的催化活性。Sarac发现商品Lipolase®酶和*P. aeruginosa* ES3源脂肪酶在奥妙、碧浪和Pril 3种洗衣粉中均可以保持100%以上的催化活性。Boran指出*B. multivorans* SB6源脂肪酶在奥妙和Pril洗涤剂中分别可以保持40.6%和100%的催化活性。Rathi等的研究发现在碧浪洗衣粉中, 商品Lipolase®酶和*Burkholderia cepacia* RGP-10源



脂肪酶分别具有40%和67%的催化活性。总之，在各种市售的洗涤剂配方中，绝大多数微生物分泌的脂肪酶都可以保持相对较高的催化活性。相对于以往报道的各种脂肪酶，纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶与市售洗涤剂配方的兼容性更好。

### 3 结论

本研究从纤维素链霉菌AU-10菌株中分离、提纯得到了可以用做洗涤剂添加剂的碱性脂肪酶，并对其进行了表征。即使在化学合成表面活性

剂、氧化剂和各种市售洗涤剂存在下，这种纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶依然可以在碱性条件(pH 9.0~11.0)和低温下(30~50℃)保持较高的催化活性。它对橄榄油、葵花籽油等各种油脂均具有较高的催化水解能力。亚铁离子、铜离子和含硼化合物可以显著增强它的催化活性。纤维素链霉菌AU-10源脂肪酶的这些性质是非常适合应用于洗涤剂的配方设计的。

(张永民译自J Surfact Deterg (2018) 21: 565 - 573.

DOI 10.1002/jsde.12049)



## Detergent Compatible Extracellular Lipase from *Streptomyces cellulosae* AU-10: A Green Alternative for the Detergent Industry

**Abstract:** Enzymes can decrease the environmental and economic load of detergent products by reducing the amount of chemicals used in detergents and by allowing washing at ambient temperatures. In this study, *Streptomyces cellulosae* AU-10 (Gen Bank accession number: MG780240) lipase was purified 7.08-fold with 68% yield using an aqueous 2-phase system. The *Streptomyces* sp. AU-10 lipase showed maximal activity at pH 9.0 and 40°C. Hundred percent activities were measured in the pH range from 9.0 to 11.0 for 1h. The enzyme was also highly stable at 30~50°C. The values of  $K_m$  and  $V_{max}$  were calculated as 0.34mM and 0.83mM · min<sup>-1</sup>, respectively. The lipase has high hydrolytic activity for olive oil and sunflower oil. The effect of ethylenediamine tetraacetic acid on the enzyme has shown that the lipase is a metalloenzyme. The activity increased in the presence of Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and various boron compounds. The enzyme has shown a good stability not only with surfactants but also with oxidizing agents. In addition, activities in the presence of Omo, Ariel, Tursil, Pril, and Fairy were measured as 108.8%, 115.6%, 98.35%, 140.4%, and 107.6%, respectively. Considering its remarkable ability, the *S. cellulosae* AU - 10 lipase can be considered as a potential additive in the detergent industry.

**Keywords:** alkaline lipase; *Streptomyces cellulosae*; biochemical characterization; detergent industry



## 酒店用床品洗涤过程力学性能变化的探讨

冯青硕<sup>1</sup> 薛文良<sup>1</sup> 丁亦<sup>1</sup> 钱竞芳<sup>1</sup> 杨秀华<sup>2</sup>

(1.东华大学纺织学院, 上海, 201620; 2.蓝天泰润(嘉兴)洗涤服务有限公司, 浙江嘉兴, 314006)

**摘要:** 在新兴酒店床品租赁式洗涤模式下, 面料的洗涤寿命变得尤为重要, 为此探讨了不同材质、纱支、密度、织物组织的酒店用床品面料在工业化洗涤中力学性能的变化及耐洗涤次数。实验结果表明: 酒店用床品面料的耐洗涤性能受面料初始力学性能及洗涤中力学性能变化的双重影响; 洗涤过程中, 相比于拉伸性能, 面料撕破性能降低得更明显; 此外, 材质、纱支、密度、织物组织都会影响面料在工业化洗涤中力学性能的变化。

**关键词:** 酒店床品; 工业洗涤; 力学性能; 耐洗涤性能

**中图分类号:** TQ649.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701 (2020) 07-73-06

酒店用床品换洗频繁, 洗涤过程中由于设备及水流的作用, 对其使用寿命会产生很大影响<sup>[1]</sup>。目前工业化洗涤中, 采用了一种隧道式洗衣机设备, 即所谓的“洗涤龙”<sup>[2]</sup>。与传统洗衣机相比, 该套设备采用压榨脱水的方式, 脱水效率高, 但当压榨机压向面料时, 面料中所含的水在巨大的上下压力下瞬间向各向挤出, 一部分水沿着经纬纱间的缝隙流

出, 另一部分水则从经纬纱纤维之间流过, 巨大的水流冲击力使得面料及纱线的结构变得松散, 从而对面料造成损伤。

在酒店床品租赁式洗涤模式下, 面料的使用寿命关系到企业的经济效益, 同时延长酒店床品使用寿命, 也有助于节约社会资源<sup>[3]</sup>, 因此探讨酒店床品面料在“洗涤龙”洗涤方式下力学性能的变化及

与面料结构的关系，对于提高酒店床品使用寿命具有指导价值。

## 1 实验方案

### 1.1 洗涤设备

实验设备：JENSEN 洗涤龙（包括滚筒洗衣机、压榨机、烘干机），Innoway 烫平折叠机。

### 1.2 实验样品

实验所需的样品见表1。

### 1.3 实验方法

将5种试样按预洗、主洗、漂洗、中和、压榨、烘干、熨烫为一个流程进行洗涤<sup>[4]</sup>，每经过20

次洗涤流程测试一次力学性能。其中，拉伸强力按照GB/T 3923.1—2013《纺织品织物拉伸性能第一部分：断裂强力和断裂伸长率的测定条样法》进行测试；撕破强力按照GB/T3917.2—2009《织物撕破性能第2部分：裤型试样（单缝）撕破强力的测定》进行测试<sup>[5]</sup>。当面料中纱线出现断裂时，洗涤结束，测试最后一次力学性能。

## 2 结果与分析

表2是5种试样的初始与末次力学性能。由表2可以看出，面料的耐洗涤次数与初始拉伸性能具有一定的关系，但并非成正比关系。试样4的经

表1 实验样品

试样	纱线细度 (英支)		纱线材质		纱线密度 (根/英寸)		织物组织
	经纱	纬纱	经纱	纬纱	经密	纬密	
1	40	40	80 棉/20 涤	80 棉/20 涤	133	112	2/1 斜纹
2	60	40	80 棉/20 涤	80 棉/20 涤	152	134	2/1 斜纹
3	60	60	80 棉/20 涤	80 棉/20 涤	152	141	2/1 斜纹
4	60	60	纯棉	纯棉	152	141	2/1 斜纹
5	60	60	纯棉	纯棉	152	141	缎纹

表2 试样初始与末次力学性能

试样	经向拉伸强力/N		纬向拉伸强力/N		经向撕破强力/N		纬向撕破强力/N		洗涤次数 (次)	断裂 纱线
	初始	末次	初始	末次	初始	末次	初始	末次		
1	826.51 (1)	360.68 (3)	645.89 (1)	393.18 (2)	14.03 (2)	4.31 (3)	16.81 (2)	3.52 (5)	252 (1)	经纱
2	720.95 (2)	235.16 (5)	575.63 (2)	378.25 (3)	10.05 (5)	4.32 (2)	12.41 (4)	3.83 (2)	241 (2)	经纱
3	624.63 (5)	293.5 (4)	541.51 (3)	250.42 (5)	12.13 (3)	3.58 (5)	11.13 (5)	3.61 (4)	155 (3)	经纱 纬纱
4	658.5 (3)	419.89 (2)	444.41 (5)	358.22 (4)	11.07 (4)	4.06 (4)	12.44 (3)	3.72 (3)	120 (5)	经纱 纬纱
5	639.27 (4)	489.18 (1)	522.07 (4)	457.68 (1)	20.73 (1)	5.66 (1)	20.08 (1)	5.29 (1)	155 (3)	经纱 纬纱

注 括号内的数字为试样在该类性能中的排序，其中1为最大，5为最小。



向和纬向初始拉伸强力分别是试样1的79.67%和68.80%，但耐洗涤次数仅是试样1的47.62%；5种试样的初始力学性能经向均高于纬向，但当面料出现破损时，5种试样的经纱与纬纱发生断裂，甚至经纱早于纬纱出现了断裂。分析产生这种现象的原因，这与试样在洗涤中受损情况具有密切的关系。5种试样经洗涤后，其经纬向的力学性能均出现了较大幅度地下降并趋于接近。

此外，从表2可以发现，当试样出现破损时，除试样5外，其他试样的拉伸强力均低于450 N，撕破强力均低于4.5 N。

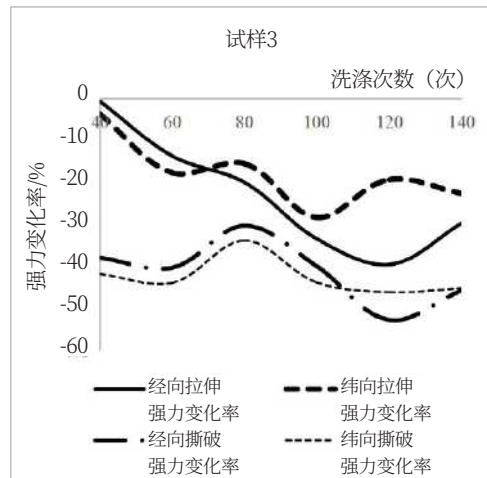


图3 试样3的强力变化率

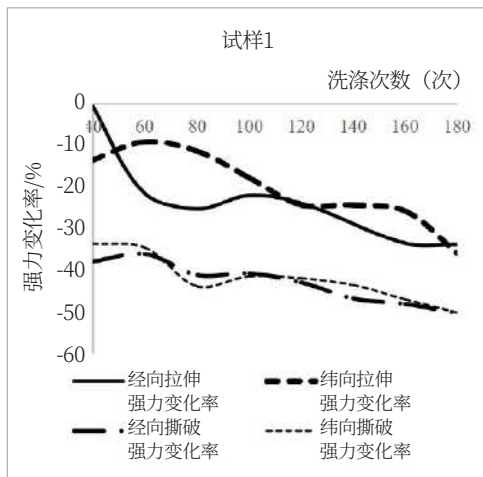


图1 试样1的强力变化率

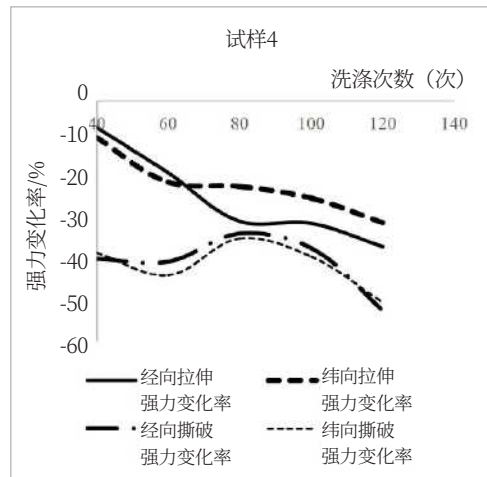


图4 试样4的强力变化率

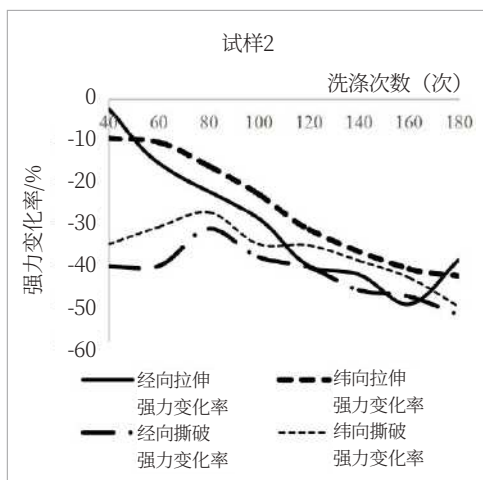


图2 试样2的强力变化率

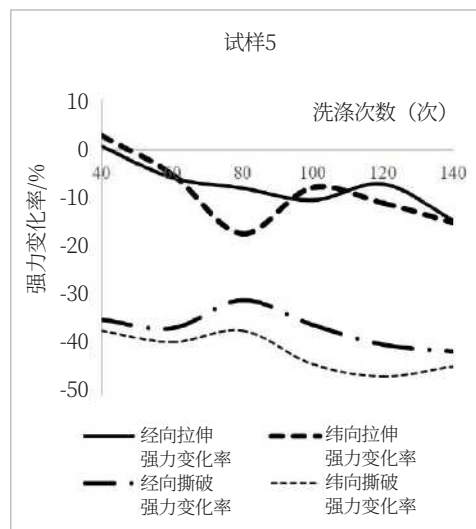


图5 试样5的强力变化率

图1~图5是5块试样在洗涤过程中的力学性能变化情况。考虑到在洗涤初始面料的缩水会影响试样的力学性能,为了避免这一因素的影响,更好地反映洗涤过程中各力学性能的变化,图中以经过20次水洗的面料力学性能为初始力学性能。力学性能变化率的计算公式为:

$$p_n = (f_n - f_{20}) / f_{20}$$

式中:  $n$ —洗涤次数;  $p_n$ — $n$ 次洗涤后的强力变化率;  $f_n$ — $n$ 次洗涤后的强力;  $f_{20}$ —20次洗涤后的强力。

从图1~图5可以发现,试样在洗涤过程中撕破强力的降低率都大于拉伸强力的降低率,分析产生这种现象的原因,可能是因为在洗涤过程中,水对纱线的作用力是不均匀的,这导致纱线受损也不均匀,而纱线强力降低的不均匀在撕破强力上更能反映出来。

在拉伸强力降低率方面,纬向拉伸强力降低率普遍低于经向,尤其是试样2有着较明显的差异。分析这些试样在经纬向结构的差异,发现5种试样,除试样2外,经纬纱均相同,而经密均高于纬密,因此产生这种现象的原因很可能是因为织物密度不同,当密度越大,纱线在水流冲击下可移动的空间越小,从而更易受损伤。而试样2纬纱粗于经纱,纱线越粗,抵抗损伤的能力越强,因此纬向拉伸强力降低率更小。

在撕破强力降低率方面,各种试样的表现各不相同。其中,试样1的经纬向撕破强力降低率基本相似,试样2的撕破强力降低率经向高于纬向,试样3、试样4、试样5的撕破强力降低率经向低于纬向。分析这几类试样的结构,发现试样1的经纬纱相同且较粗,试样2的纬纱粗于经纱且粗于试样3、试样4和试样5的纱线,试样3、试样4和试样5的

纬向纱线相同但密度不同,因此产生这种现象很可能是纱线细度与密度共同影响的结果。其中,纱线细度影响显著,纱线越粗,抗损伤能力越强;在纱线细度一致的情况下,密度越大,受拉时承受拉力的纱线越多,因此表现出的强力可能会较高。

图6、图7是试样3与试样4在洗涤过程中力学性能的变化情况。由图6、图7可以发现,试样4的经、纬向拉伸强力降低率均大于试样3,但撕破强力降低率则与试样3基本相同。分析得出,试样3与试样4的差异主要在材质上,其中试样3经纬纱

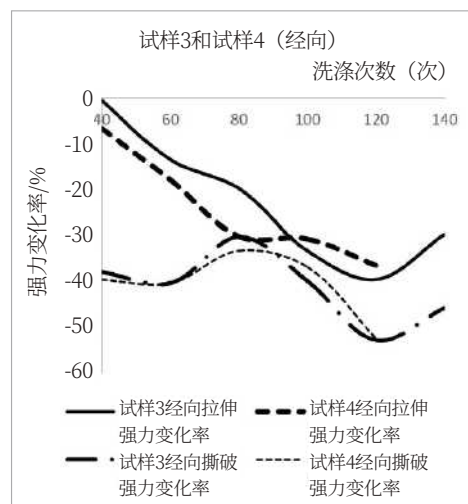


图6 试样3和试样4的经向强力变化率

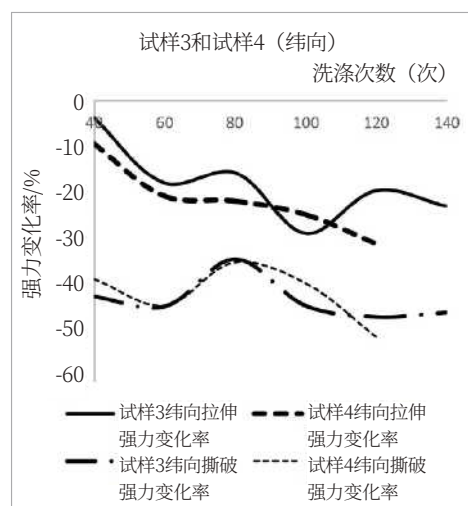


图7 试样3和试样4的纬向强力变化率

为涤棉混纺纱，试样4经纬纱为全棉纱，这说明在工业化洗涤过程中，涤棉混纺纱的抗破坏性能可能好于全棉纱。

图8、图9是试样4与试样5在洗涤过程中力学性能的变化情况。试样4与试样5均是全棉面料，差异在织物组织。其中，试样4是斜纹组织，试样5为缎

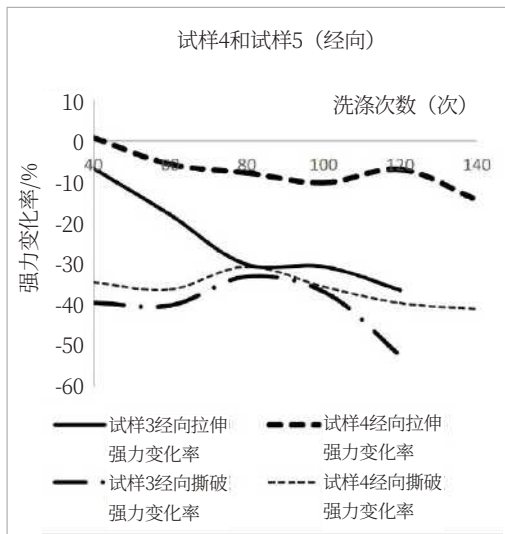


图8 试样4和试样5的经向强力变化率

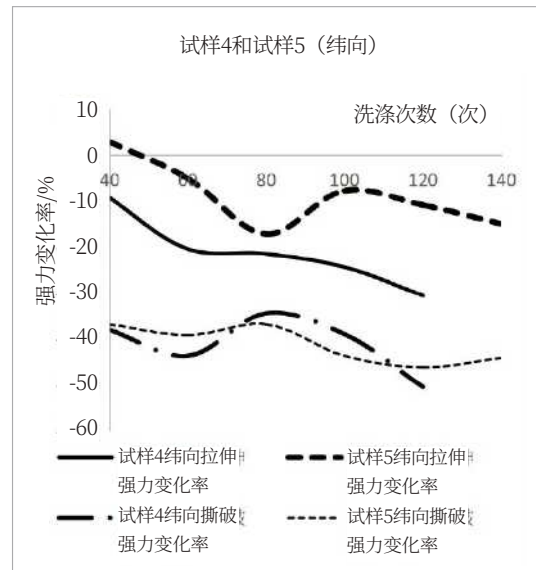


图9 试样4和试样5的纬向强力变化率

纹组织。由图8、图9可以发现，试样4的经纬向拉伸强力降低率、经纬向撕破强力降低率均大于试样5。分析产生这种现象的原因，可能是因为试样5缎纹组织的纱线交织阻力较小<sup>[6]</sup>，在洗涤时经纬纱滑移相对较容易，当受到压榨水流冲击时，纱线的滑





移缓和了水的作用，使得纱线受损较小。

### 3 结论

(1) 酒店用床品面料的耐洗涤性能受面料初始力学性能的影响，但并非成正比关系。不同结构的试样在洗涤中受损速率各不相同。5种试样经洗涤后，其经纬向的力学性能趋于接近。

(2) 当试样出现破损时，拉伸强力基本低于450 N，撕破强力基本低于4.5 N。

(3) 洗涤过程中，相比于拉伸性能，面料撕破性能降低的更多。

(4) 纱线材质、纱支、织物密度、织物组织都会影响面料在工业化洗涤中力学性能的变化。涤棉混纺纱的抗破坏性能好于全棉纱；织物密度越

大，纱线在水流冲击下更易受到损伤；纱线越粗，抵抗损伤的能力越强；织物交织点少，有利于延长洗涤寿命。

### 参考文献

- [1] 任华. 制定公共用纺织品国家标准的必要性[J]. 中国纤检, 2013(13):39-40.
- [2] 陆亚琳, 陈凯, 张建, 等. 基于有限元法的脱水压榨机强度校核[J]. 轻工机械, 2014, 32(2):37-40.
- [3] 朱勇. 洗衣龙——亮剑, 产学研合作开新篇[J]. 中国科技产业, 2011(09):28-31.
- [4] 权力敏. 公共用纺织品的消毒与洗涤[J]. 中国洗涤用品工业, 2016(5):32-40.
- [5] 耿园媛, 朱芬怡, 王晓宁, 等. 洗涤条件对公共用纺织品力学性能的影响及评价[J]. 北京服装学院学报(自然科学版), 2017(01):79-86.
- [6] 于伟东. 纺织材料学[M]. 北京:中国纺织出版社, 2006.

## Discussion on the Change of Mechanical Properties in Washing Process of Hotel Bed Products

Feng Qingshuo<sup>1</sup>, Xue Wenliang<sup>1</sup>, Ding Yi<sup>1</sup>, Qian Jingfang<sup>1</sup>, Yang Xiuhua<sup>2</sup>

(1. College of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China)

(2. Lantian Tairun (Jiaxing) Washing Service Co., Ltd., Jiaxing 314006, Zhejiang Province)

**Abstract:** In the new hotel bed products rental washing mode, the fabric washing life becomes particularly important, therefore different materials, the yarn branch, the density, the fabric organization hotel bed goods fabric in the industrial washing mechanical property change and the washing resistance times were discussed. The experimental results show that the washing resistance of the bed fabric in the hotel is influenced by the initial mechanical properties of the fabric and the change of the mechanical properties in the washing process, and the tearing properties of the fabric are reduced more than the tensile properties in the washing process. In addition, the material, yarn branch, density, fabric structure will affect the change of mechanical properties of the fabric in industrial washing.

**Keywords:** hotel bed products; industrial washing; mechanical properties; washing resistance



## 国内宾馆、酒店洗衣房用清洁剂的技术进展 及发展趋势

岳霄

**摘要：**介绍了国内宾馆、酒店洗衣房用清洁剂的产品特点、技术进展，并对国内宾馆、酒店洗衣房用清洁剂的发展历程、局限性等进行了梳理，最后展望了国内宾馆、酒店洗衣房用清洁剂的发展前景。

**关键词：**工业用清洁剂；洗衣房用清洁剂；技术进展；发展前景；监管

**中图分类号：**TQ649 **文献标识码：**A **文章编号：**1672-2701 (2020) 07-79-07

I&I (Industrial & Institutional) Cleaning Chemicals是工业及工业设施用清洁剂的英文名称，简称I&I清洁剂。根据国外权威部门 (SRI) 的调查，I&I清洁剂市场可分为建筑物清洁剂、餐饮清洁剂、洗衣剂、牛奶/食品加工设备清洁剂、金属清洁剂和车辆清洁剂6大类。从ECOLAB (艺康，总部位于美国明尼苏达州)、Johnson (庄臣，总部位于美国威斯康星州) 和Diversey (泰华施，美国南卡罗来纳州) 等全球非常著名的I&I

清洁剂制造商的产品来看，宾馆、酒店洗衣房用清洁剂属于其中的洗衣剂产品。宾馆、酒店洗衣房用清洁剂的清洁对象是宾馆、酒店的布草 (Hotel Linen)，主要包括客房布草 (床单、被套、枕套、枕芯、被芯等)、卫浴布草 (方巾、面巾、浴巾、浴袍等)、餐用布草 (台布、口布、厨衣、椅套等)。客房布草的材质以棉/涤混纺为主，卫浴布草基本是纯棉制品，餐用布草的材质包括纯棉 (台布、口布)、棉/涤混纺和化纤 (维纱、涤纶) 等。

宾馆、酒店洗衣房用清洁剂明显不同于家用洗涤剂，它是具有危险性的洗涤剂，且只能应用于特定场合的工业洗衣机，操作者仅限于洗衣房的专业人员。鉴于此，宾馆、酒店洗衣房用清洁剂成为少数专业人员才能掌握其用法的一类特殊洗衣剂。

除了工业洗衣机外，其他使用宾馆、酒店洗衣房用清洁剂的场合，还会配备烘干机、烫平机等设备，其目的是为了对洗涤后的酒店布草做进一步的护理，满足宾馆、酒店对酒店布草质量的高要求。以下将介绍国内宾馆、酒店洗衣房用清洁剂的发展历程、技术特点等。

## 1 发展历程

1990年前，国内宾馆、酒店洗衣房的从业人员主要由洗染行业具有一定资质的洗衣师担当，洗衣技术也是师傅带徒弟口传心授的模式，所使用的清洁剂仅限于肥皂+碱+次氯酸钠的方式，再加上所使用的洗衣机是卧式洗衣机，根本无法观察洗衣机内部织物的洗涤情况，水位控制也仅凭经验，洗涤后的织物还需要从卧式洗衣机拿出来，放在一个单独的甩干机中甩干。以这样的洗涤剂洗涤，洗净力尚可，但很快就会发生织物变灰的现象。当时，国内家用洗涤剂制造商生产的各种家用洗衣粉泡沫太多，而且洗净力不能满足宾馆、酒店洗衣房的要求（即使1980年出现的浓缩洗衣粉也达不到洗净力要求），宾馆、酒店的洗衣房迫切需要制造商能为宾馆、酒店提供专业的清洁剂。

国外宾馆、酒店洗衣房用清洁剂制造商最先把他们的专业清洁剂引入中国经济发达的大城市，比如北京、上海、广州等地。由此，国内宾馆、酒店布草的洗涤水平上升到一个新的高度，其中以

ECOLAB、Diversey的产品最为出名。他们的客户主要是国内一线城市四星级以上的宾馆、酒店，这些宾馆、酒店的入住率高，布草的洗涤量非常大，而且还有外方的技术人员做指导，布草的洗涤质量是非常令人满意的。宾馆、酒店所用大多是进口洗衣机，加热方式是利用锅炉产生蒸汽间接加热，洗涤程序不是自动进行，而是采用插卡方式（俗称扣板），由水洗操作人员手动控制洗衣程序，这种洗衣机对水洗操作人员的要求还是比较高的。

1990~2000年正当国内的合成洗涤剂制造商大力发展家用洗涤剂（主要是家用洗衣粉、餐具洗涤剂）时，国内的一些科研机构敏锐地发现：宾馆、酒店洗衣房用清洁剂的生产在国内还是一片空白。尽管宾馆、酒店洗衣房用清洁剂的使用量不大，生产技术、产品配方处于极其保密的状态，但科研人员还是从知名品牌的宾馆、酒店洗衣房用清洁剂产品中获得了启示，开始了中国宾馆、酒店洗衣房用清洁剂的研制、生产。就北方地区而言，位于北京的原航天部某下属研究所科研人员在搜集国外宾馆、酒店洗衣房用清洁剂制造专利信息的同时，对包括ECOLAB、Diversey在内的宾馆、酒店洗衣房用清洁剂产品进行了剖析对比，在此基础上，开发出了拥有自主知识产权、国产第一代宾馆、酒店洗衣房专用清洁剂。

国产宾馆、酒店洗衣房专用清洁剂的出现，是中国I&I清洁剂发展史上具有里程碑式意义的事件，它不仅打破了国外宾馆、酒店洗衣房专用清洁剂公司对宾馆、酒店洗衣房专用清洁剂市场的垄断，还为国内I&I工业增添了新品种，推动了国产宾馆、酒店洗衣房专用清洁剂的市场化。举一个简单的例子，当时外资品牌的乳化液销售价格将近



4000元/50 kg，而第一代国产乳化剂的价格在1300元/50 kg。当这批产品首次应用在北京国际饭店时，就获得了认可，肯定了国产宾馆、酒店洗衣房用清洁剂的优良性能。尽管国产宾馆、酒店洗衣房用清洁剂在产品质量上与外资品牌尚有不小的差距，但整体的洗涤效果还是能够满足高级宾馆、酒店洗衣房的洗涤要求，因而以“HT”命名的宾馆、酒店洗衣房用清洁剂迅速占领了北京的宾馆、酒店洗衣房用清洁剂市场。这个国产宾馆、酒店洗衣房用清洁剂不仅进入到北京四星级以下的宾馆、酒店的洗衣房，以及一些国有的大型洗衣厂（北京远洋洗衣厂），甚至进入像昆仑饭店这样的五星级酒店。

此时，亿翰公司（中港合资）迅速崛起，其产品质量非常接近ECOLAB这样的外资品牌，无论是星级酒店的洗衣房，还是国有的洗衣厂，亿翰的产品都具有很好的洗涤效果，因而其在国内的宾馆、酒店洗衣房用清洁剂市场成为具有影响力的品牌，对国内的宾馆、酒店洗衣房用清洁剂公司造成了强有力的冲击。

随着国产宾馆、酒店洗衣房专用清洁剂的快速发展，国内水洗机的制造也发生了巨大的变化，如江苏海狮推出的洗涤脱水机成为新一代的水洗机，并迅速成为洗衣房、国有洗衣厂的主力洗衣机型，上海航星、上海申星继续其洗衣房水洗机械的销售，随后，河北的三河洁神也加入到国内水洗机械的市场竞争中。鉴于宾馆、酒店洗衣房用清洁剂市场的激烈竞争，国内宾馆、酒店洗衣房用清洁剂制造商已经不满足于单纯销售产品的营销模式，而是采用与洗涤机械制造商合作，以新的销售模式推销自己的产品。

2000年至今，我国的宾馆、酒店洗衣房用清

洁剂市场处于欣欣向荣时期，不仅北京，上海、大连、广东等也涌现出许多知名宾馆、酒店洗衣房用清洁剂制造商，其中仅北京的宾馆、酒店洗衣房用清洁剂制造商就多达30余家，年销售额1000万元的宾馆、酒店洗衣房用清洁剂制造公司只能算是中上游企业，市场的繁荣可见一斑。国内新兴的宾馆、酒店洗衣房用清洁剂制造商已经不满足于占领本地市场，纷纷开始向邻近的其他大城市扩张。例如“HT”系列的宾馆、酒店洗衣房用清洁剂包括洗衣房、客房、餐饮三大系列50多个品种，产品市场以北京为立足点，控制晋、冀、蒙、津，辐射黑龙江、陕、川、豫等地，生产量、销售量屡屡创造历史新高。大连的一些宾馆、酒店洗衣房用清洁剂制造商把自己的产品也销往北京、山西等地，比较出名的公司是大连华光、大连圣瑞。广东确能氏于2000年进入北京市场，由于该公司的产品比较特殊，酒店布草洗后的白度很高，因而，在北京的中低端酒店、宾馆、洗衣厂都可见到确能氏产品的踪影。上海利普也在这个时期登陆北京市场，并且一度占领了相当多的四星、五星级酒店的洗衣房清洁剂市场。但是，这些外地的宾馆、酒店洗衣房用清洁剂通常会风光一两年，然后就慢慢就退出北京市场。而ECOLAB、Diversey、庄臣却始终牢牢控制着北京五星级宾馆、酒店洗衣房的洗涤业务。

2003年，北京提高了商业用水价格，特别是把宾馆、酒店洗衣房的布草洗涤用水价格提高至20元/m<sup>3</sup>，这个价格大大高于宾馆、酒店的生活用水价格（6.1元/m<sup>3</sup>），大量的宾馆、酒店洗衣房不能适应这种变化，纷纷拆除了自有的洗衣房洗涤设备，宾馆、酒店洗衣房原有的布草洗涤业务则外包给社会洗衣厂。这个阶段社会洗衣厂如雨后春笋

般冒了出来，它们大多建在北京市远郊有蒸汽供应的大型石化企业附近，或者自建锅炉，提供水洗必需的热源。社会洗衣厂的投资者承揽了宾馆、酒店的大量洗涤业务，有利于充分发挥水洗机的生产能力，但从业人员的素质明显不如宾馆、酒店洗衣房的从业人员，因洗涤质量下降受到客户投诉的例子屡屡出现。

2006年，北京日光精细集团北京日光精细培训学校，为全国各地培训专业的洗涤技术人才，合格的学员授予相应的技能资格证书。这不仅大大提升了商业洗涤从业人员的专业技能，对降低社会洗衣厂服务质量的投诉也起到了积极作用，可以称为国内洗衣行业的一个创举。

## 2 技术特点

宾馆、酒店洗衣房用清洁剂公司通常不会向洗衣房提供一个产品，而是以一个系列的方式提供，这是宾馆、酒店洗衣房用清洁剂明显有别于家用洗衣粉的典型特征。当时的家庭洗涤，通常只使用肥皂或家用洗衣粉，目的只是洗干净衣物上的污渍，衣物上的污渍大多为混合污渍（尘土、皮脂等）。宾馆、酒店洗衣房用清洁剂则不同，对不同的酒店布草需要使用不同的洗涤剂，一次洗涤只使用一种洗涤剂根本不能满足酒店布草的洗涤要求，通常需要使用几种洗涤剂的组合才能完成整个洗涤过程。例如，对于餐饮布草，其污渍是重油污，一次洗涤需要使用强力洗衣粉、乳化液、漂粉（或彩漂粉）、中和粉、浆粉5种产品，必要的话还需要增加碱性添加剂和软水剂。即使是客房布草中的床单、被罩的洗涤，一个洗涤循环也需要使用通用洗衣粉、彩漂、乳化液、中和粉4种产品，其复杂程

度可见一斑。

洗衣房的洗涤必须遵守操作规程，而且不同产品的加入时间、温度是不同的，这些全部由宾馆、酒店洗衣房用清洁剂制造商的技术人员制定，宾馆、酒店洗衣房清洁剂公司还会不定期派技术人员为客户提供售后服务，这是宾馆、酒店洗衣房用清洁剂公司比家用洗涤剂公司做得好的地方，也是他们维护客户的有效手段。在技术人员的指导下，酒店布草的洗涤效果通常保持在较高的水准，而且布草的白度、布草寿命（洗涤次数）得到了很好的保证。

宾馆、酒店洗衣房用清洁剂的第一个典型特征是它具有危险性。例如，强力洗衣粉的NaOH含量 $>20\%$ ，有的甚至高达 $40\%$ 。如此高含量的NaOH不仅不能用手接触，即使专业洗衣者也需要佩戴防酸防碱的橡胶手套来加料，并且要防止强力洗衣粉溅洒到眼睛、皮肤和工作服上。第二个特征是它的表面活性剂含量通常小于 $10\%$ 。该表面活性剂还要有助于提高NaOH对织物的润湿性，这与家用洗衣粉中表面活性剂的作用大不相同。洗衣粉所缺乏的洗净力可以通过添加乳化剂的方式得到补充，软化水能力的不足可以用软化剂提供。第三个特征是家用洗衣粉中的酶制剂、香精不能加入。因为宾馆、酒店洗衣房洗衣机的洗涤温度通常很高（一般高于 $60^{\circ}\text{C}$ ），在如此高的温度下，酶已经失活了，况且酒店布草洗涤中经常用到的含氯漂白剂是酶的大敌，在这样的洗涤条件下，酶很难发挥作用。不过，如果处理有血渍的酒店布草，使用含酶的洗涤剂是个不错的选择，北京某宾馆、酒店洗衣房用清洁剂公司就在生产这类洗涤剂。第四个特征是宾馆、酒店洗衣房用清洁剂的保质期通常不超过一年，因为宾馆、酒店洗衣房用清洁剂一般一个月左

右就进一批料，即使远销外地，贮存时间也不会太长。第五个特征是主要的粉状洗衣产品都是25 kg的大包装（乳化液一般是4×4 L或20 L），外资品牌强力洗衣粉的包装甚至达到45 kg。

### 3 产品形式

粉状产品是宾馆、酒店洗衣房用清洁剂的主流剂型，产品做成粉状具有很多优势：一是生产工艺简单，仅需通过干混的形式就可方便地配制产品。但是，有些宾馆、酒店洗衣房用清洁剂的生产采用了二次混料的方式，其目的是为了为了保护某些原料，防止其发生变质，Johnson的强力洗衣粉、确能氏的强力洗衣粉就是经过了二次混料的。二是粉状产品有更好的水质适应性，能在硬水条件下很好地洗涤。三是不需要考虑组分间的溶解性问题，可以配入更多对洗涤有益的原料。四是较少使用填料，粉体更加致密紧实，便于计量。著名的宾馆、酒店洗衣房专用清洁剂液体产品制造商Diversey早期就有粉状产品的生产。

液体产品是适应洗涤剂无磷化要求诞生的新型宾馆、酒店洗衣房用清洁剂品种，而且能够方便地用计量泵供料，大大节省了人工费用，是宾馆、酒店洗衣房用清洁剂发展的新方向。液体产品的配方有两种形式，一种是Diversey的皂基形式，另外一种是国内宾馆、酒店洗衣房用液体清洁剂广泛采用的合成表面活性剂形式。以皂基作为主洗剂的表面活性剂，除了皂基对白色织物有好的洗净力外，还可悬浮洗涤液中的污垢，并且获得较好的手感。缺点是皂基不耐硬水，水质的波动往往会降低洗涤效果，这在配备了软水装置的洗衣厂也是不可避免的，需要通过其他的措施弥补皂基洗的不足。用皂

基以外的合成表面活性剂配制的主洗剂，通常是几种表面活性剂的混合物，在洗涤中可以更好地应用表面活性剂的协同性，利用溶剂可以方便地将产品调制成适合计量泵使用的黏度，但洗涤手感不及皂基形式。

液体产品只能在软水条件下使用，也就是说必须配备相应的软水装置。在我国水质较软的南方地区，液体产品更加普及，这是因为：南方地区的水质比较软，即使在软水装置切换的时候，水质也不会产生非常大的波动。相较于南方地区较软的水质，北方地区的水质很少有低于250 mg/kg的，供宾馆、酒店洗衣房使用的软水标准通常要求<40 mg/kg，如果软水装置偶尔达不到水质要求，即使表面活性剂耐硬水，在60℃以上、高碱性的洗涤条件下，硬水中的Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>等致硬离子也会在水中析出，沉淀在织物上，致使织物变灰。另外，液体产品中并没有加入对洗涤有用的碱性助剂（碱性缓冲作用、软水作用、与表面活性剂的协同作用），这也是用液体产品洗涤餐用布草的洗净度不及粉状产品的原因。例如，北京某大型洗衣厂洗涤某五星级酒店的餐用布草，虽指定使用某外资品牌产品，但餐饮布草的洗涤还是使用该外资品牌的粉状产品，说明在软水条件下粉状产品的洗净力高于液体产品。

### 4 经济性

宾馆、酒店洗衣房的洗涤成本通常很高，如果按照宾馆、酒店洗衣房用清洁剂公司提供的洗涤程序洗涤，酒店布草的洗涤质量应该很好，但酒店布草洗涤的经济性很值得怀疑。当洗涤用水价格上调后，在北京掀起了一场宾馆、酒店拆除洗衣房的风潮，宾馆、酒店的洗涤机械大量流向社会，为社



会洗衣厂的发展提供了极为有利的条件。社会洗衣厂的崛起，得益于大量酒店布草的集中洗涤，除了少数洗衣厂安装并正常使用软水装置外，多数社会洗衣厂仅仅增加了锅炉房，而没有配备软水装置，因而，酒店布草洗涤所要求的软水标准是无法满足的。更为要命的是，社会洗衣厂是要追求利益最大化的，因而原先适用于宾馆、酒店洗衣房的清洁剂由于价格高而被拒之门外。为此，宾馆、酒店洗衣房用清洁剂公司生产出了适合社会洗衣厂使用的酒店布草用清洁剂。除了包装由纸筒（或塑料桶）变成塑料编织袋或纸袋外，产品质量有所下降也是毋庸置疑的。

社会洗衣厂用酒店布草清洁剂的诞生，标志着国内酒店布草洗涤向规模化、集约化的方向发展。然而，原先宾馆、酒店洗衣房洗涤用水的正常排放，在社会洗衣厂却成了大问题。环保部门除了检测社会洗衣厂排放洗涤用水的BOD、COD外，还会对洗涤排放水的 $P_2O_5$ 含量进行监控，环保问题是社会洗衣厂现在乃至将来必须合理解决的一个大课题。

## 5 存在的问题

国内宾馆、酒店洗衣房用清洁剂公司从诞生之日起就存在明显的缺点，各公司的产品无外乎都是洗衣房系列、客房系列和餐饮系列三个门类，同质化现象非常严重，目标客户全部是宾馆、酒店的清洁服务。仔细剖析市场上在售的宾馆、酒店洗衣房用清洁剂就会发现，除了高端产品外，中低端产品所使用的表面活性剂相似度很高，助剂类型也几乎相同。其实这并不奇怪，因为国内大大小小的宾馆、酒店洗衣房用清洁剂公司或多或少与著名的国外宾馆、酒店洗衣房用清洁剂公司有关系，或者是国内大型宾馆、酒店洗衣

房用清洁剂公司的派生公司，在社会洗衣厂压低酒店布草清洁剂价格的大形势下，酒店布草用清洁剂产品趋于雷同是可以理解的。

即使是国内大型的宾馆、酒店洗衣房用清洁剂公司也面临产品创新不足的困扰，尽管液体产品的市场份额在不断增加，但由于液体产品的使用成本高于粉状产品，对于某些酒店布草的洗涤效果还不令人十分满意，因而，液体产品还不能完全替代粉状产品。

宾馆、酒店洗衣房用清洁剂公司通常不像家用洗涤剂公司的规模大。拥有几十个客户、销售额一百万元的宾馆、酒店洗衣房用清洁剂公司比比皆是，并且不断有这样的新型宾馆、酒店洗衣房用清洁剂公司产生，但也有大量这种规模的宾馆、酒店洗衣房用清洁剂公司从市场上消失，很多国内大型的宾馆、酒店洗衣房用清洁剂公司就是因为分裂成这样的小公司而消亡的，这是宾馆、酒店洗衣房用清洁剂市场的特色，也是宾馆、酒店洗衣房用清洁剂发展不可避免的问题。

酒店布草洗涤质量的好坏，最终是由酒店相关的管理人员判定的，结果很容易受到人为因素的干扰。有些宾馆、酒店洗衣房用清洁剂公司的技术人员采取定期测定酒店布草白度的方法，确认酒店布草发灰的程度，这是一种有益的尝试。某些宾馆、酒店洗衣房用清洁剂公司承诺可清洗床单400~700次、枕套450次、毛巾300次、桌布500次、餐巾130次，这是对酒店布草寿命的量化指标，但其他宾馆、酒店洗衣房专用清洁剂公司提供的数据与此并不相同。关于酒店布草的卫生指标（有害物质、细菌等），业内也没有一个统一的标准，这些都需要做进一步的完善。

## 6 市场监管

宾馆、酒店洗衣房用清洁剂是集洗涤、织物护理于一体的组合洗涤剂，如果分别制定产品标准来监测产品质量，显然是不合理的。宾馆、酒店洗衣房用清洁剂的使用，通常是组合性的，不会单独使用某一种产品，即使是I&I清洁剂高度发达的欧美各国，目前也没有针对宾馆、酒店洗衣房用清洁剂的标准。因为酒店布草的洗涤所要求的不仅仅是洗涤力，还要求布草保持洁白、卫生、更长的使用寿命。为了确保宾馆、酒店洗衣房用清洁剂的良性

发展，对宾馆、酒店洗衣房用清洁剂采取必要的管理还是必须的。个人觉得，对宾馆、酒店洗衣房用清洁剂这种特殊场合使用的专业洗涤剂采取制定统一产品标准的方法是不理智的，那样只会让宾馆、酒店洗衣房用清洁剂都在生产合乎标准的产品，对宾馆、酒店洗衣房用清洁剂市场的健康发展是不利的。对宾馆、酒店洗衣房用清洁剂产品采取类似REACH法规或MSDS的约束措施，或许是更为可行的方法。

# Technical Progress and Development Trend of Detergents for Hotel Laundry in China

Yue Xiao

**Abstract:** This paper summarizes the technical progress, product characteristics and development trend of domestic hotel laundry detergents, analyses the development history and limitations of domestic hotel laundry detergents, and finally looks forward to the development prospects of domestic hotel laundry detergents.

**Keywords:** industrial detergent; domestic hotel laundry detergent; technological progress; development prospects; supervision





## 一种双氧水催化剂在商业洗涤中的应用研究

文青松

(成都嘉鹏科技有限公司, 四川成都, 610000)

**摘要:** 采用了DW-520作为双氧水漂白污布时的催化剂, 探讨了DW-520的浓度、温度、NaOH浓度、双氧水浓度和时间对漂白能力的影响, 最后比较了DW-520和TAED催化双氧水对几种常见色素污渍的漂白情况。实验表明: 在一定条件下, DW-520可以代替TAED催化双氧水, 实现商业洗涤的低温漂白需求。

**关键词:** 活化剂; 双氧水; 催化剂; 低温漂白剂; TAED

**中图分类号:** TQ649.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701 (2020) 07-86-08

在商业洗涤中双氧水漂白占据重要地位, 特别是液体自动分配加料方式的出现, 它更是起着不可替代的作用。随着国家节能减排政策的推进, 商业布草洗涤也开始了低温化的进程, 然而降低洗涤温度要面临洗涤质量的挑战, 其中最重要的一环便是解决低温下漂白质量不佳的问题。因此, 研究双氧水漂白活化剂或催化剂, 提高低温布草漂白的质量具有重要意义。

目前, 双氧水低温漂白助剂研究最多的是纺织印

染行业, 在商业洗涤中报道比较少, 主要集中在能释放过酸的烷酰氧基类化合物, 酰胺基类化合物、N-酰基己内酰胺类化合物和甜菜碱衍生物等<sup>[1]</sup>。虽然金属仿酶催化剂的研究已有多多年, 其主要为金属酞菁配合物、金属卟啉配合物、三联吡啶金属配合物、希夫碱金属配合物和大环多胺金属配合物等<sup>[2]</sup>, 但是这类配合物的配体合成较复杂且耐碱稳定性差, 催化双氧水漂白色素种类单一, 大多数只对溶液中的色素起作用, 对布草上的色素催化漂白效果较差,



适用范围较窄，在商业洗涤中未见应用。现在真正成功商业化应用的只有活化剂TAED（四乙酰乙二胺），然而，TAED价格高、水溶性差、用量大等缺点在商业布草洗涤中受到了限制。

在商业洗涤业中，寻找一种能代替TAED，且能够催化双氧水对多种布草色素漂白效果更佳的低温催化剂尤为迫切。本研究介绍的DW-520是一种双氧水催化剂，它由金属离子配合物、螯合剂和分散剂复配而成，呈中性，是无色透明液体，具有金属仿酶催化剂用量少、效率高等特点，且价格低，水溶性好，耐高温、高碱能力强，催化双氧水漂白色素种类广泛，对布草上的色渍作用明显，能很好地应用于布草洗涤漂白过程，代替传统双氧水高温漂白工艺。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器及药品

实验中所用到的药品及仪器见表1。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 实验原理

TAED与双氧水作用生成过氧乙酸阴离子( $\text{CH}_3\text{COOO}^-$ )，比双氧水分解的过氧化氢负离子

( $\text{HOO}^-$ ) 具有更强的漂白能力，能在低温下产生漂白作用<sup>[3]</sup>。

DW-520与双氧水反应生成具有更高氧化活性的配合物，从而提高对布草上色素污渍的氧化消色作用，这与TAED和双氧水反应生成的过氧乙酸来提高氧化能力有着异曲同工之妙。

#### 1.2.2 污布准备

首先将新购的白色纯棉布（厚款加密）用含0.3%的洗衣液机洗，60℃洗涤60 min，然后洗净自然晾干，作为染色原布。

染色过程如下：

(1) 苹果渍污布：将苹果榨汁过滤，然后将上述棉布浸泡其中，偶尔搅拌下，使棉布均匀染色，约30 min后取出，甩干水分，自然晾干待用。

(2) 红酒渍污布：将上述白棉布浸泡在长城牌红葡萄酒中，偶尔搅拌下，使棉布均匀染色，约30 min后取出，甩干水分，自然晾干待用。

(3) 咖啡渍污布：将雀巢咖啡煮沸5 min并过滤，染布30 min，自然晾干后，用清水清洗至水不变色为止，再自然晾干待用。

(4) 卤料渍污布：将八角、三奈、香叶、桂皮和花椒煮水10 min过滤，然后将白棉布放入其

表1 实验药品及仪器

药品及仪器	规格与型号	生产厂家
烷基糖苷 (APG0810)	50%	上海发凯化工有限公司
双氧水	27.5%	四川金象赛瑞化工股份有限公司
氢氧化钠	99%	新疆天业化工
丙烯酸均聚物 (MP-II)	45%	河北诚志永昌化工有限公司
四乙酰乙二胺 (TAED)	工业级	浙江金科化工股份有限公司
催化剂 (DW-520)	工业级	自制
电子天平	ESJ200-4A	沈阳龙腾电子有限公司
数显白度仪	SBDY-1	上海悦丰仪器仪表有限公司
数显恒温水浴锅	HH-1	金坛区白塔安瑞实验仪器厂
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9070A	上海鸿都电子科技有限公司

中，偶尔搅拌下，使棉布均匀染色，约30 min后取出，甩干水分，自然晾干待用。

(5) 辣椒渍污布：用鹃城牌郫县豆瓣煮水10 min，过滤，然后将白棉布放入其中，偶尔搅拌下，使棉布均匀染色，约30 min后取出，甩干水分，自然晾干待用。

(6) 番茄渍污布：将番茄酱1:1兑水烧开，过滤，染布30 min，自然晾干后，用清水洗至水不变色为止，自然晾干待用。

(7) 血渍污布：将免血加抗凝剂并兑水成稀溶液，染布30 min，自然晾干，老化3 d，然后用清水洗至水不再变色为止，自然晾干待用。

(8) 菠菜渍污布：将菠菜榨汁过滤，然后将上述白棉布浸泡其中，偶尔搅拌下，使棉布均匀染色，约30 min后取出，甩干水分，自然晾干，最后用清水洗至水不变色为止，晾干待用。

(9) 酱油渍污布：将老抽、食醋和水按2:1:3混匀制成染液，然后将上述白棉布浸泡其中，偶尔搅拌下，使棉布均匀染色，约30 min后取出，甩干水分，自然晾干且老化一周后，用清水清洗至水不变色为止，最后甩干水分自然晾干待用。

### 1.2.3 实验步骤

将上述准备好的污布裁成8 cm×10 cm大小若干份，并测定初始白度值。然后将污布加入到已准备好漂白液的烧杯中，放入电陶炉上加热到所需温度，再放入恒温水浴锅中恒温，恒温过程中不时搅拌翻动布样，使之均匀漂白，达到设定好的时间后，取出用清水清洗干净，然后烘干测定白度值，实验平行作三次，将三次的白度平均值作为实验数据。

### 1.2.4 实验数据计算

$$\Delta R = R_t - R_1 \quad (1)$$

$\Delta R$ ：漂白能力， $R_t$ ：漂白后的终端白度值， $R_1$ ：漂白前的初始白度值。

$$D = (R_t - R_2) / (R_0 - R_2) \times 100\% \quad (2)$$

$D$ 为漂白率， $R_t$ 为漂白后的终端白度值， $R_2$ 为漂白后的终端白度值（未加双氧水）， $R_0$ 为染色原布的平均白度值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DW-520催化双氧水漂白能力的影响因素

由于苹果渍染布色泽均匀、牢固，耐洗性能好，所以实验选取苹果渍污布作为漂白对象来研究DW-520催化双氧水的漂白条件。

#### 2.1.1 DW-520浓度对漂白能力的影响

从图1可知：DW-520对双氧水有着高效的催化漂白作用。当添加量在100 mg/L以下时，漂白能力随着DW-520的浓度增加而提高；添加量在200 mg/L以上时，漂白能力缓慢下降；在100~200 mg/L之间趋于平缓，漂白质量在此范围内比较稳定，有利于洗涤现场的加量控制；当DW-520为120 mg/L时，漂白能力达到峰值，可以作为催化漂白时的最佳浓度；当超过最佳浓度120 mg/L时，出现下降趋势，可能是因为浓度过高催化双氧水速度过快，造成了无效分解，新生成的中间态氧化物来不及与布草上的色素作用完全，便生成了氧气。

#### 2.1.2 温度对漂白能力的影响

在商业布草洗涤中，洗涤温度是影响洗涤质量的一个重要因素，按洗涤温度一般可以分为低温洗涤（40℃以下）、中温洗涤（40~70℃）和高温洗

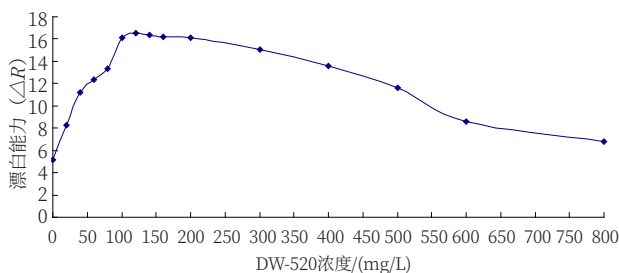


图1 DW-520浓度对漂白能力的影响

涤(70~90℃)。一般来说,洗涤温度越高洗涤效果就越好,很多洗衣厂的布草洗涤,都尽可能采用最高的主洗温度,究其原因,除了高温条件下能获得较好的去污力外,还能使含氧漂白剂发挥较好的漂白效果<sup>[4]</sup>。从图2可以看出:温度与漂白能力呈线性相关性,温度越高漂白能力越强,温度对漂白能力影响非常显著;加有DW-520的溶液比未加DW-520的溶液漂白能力更强,即使在30℃的低温环境下也有明显的漂白作用,在温度为40℃时漂白能力甚至超过了未加DW-520的空白样在70℃时的漂白能力。由此说明,DW-520可以在洗涤过程中降低漂白温度,有望实现商业布草洗涤的低温化目标。在商业洗涤中,要保证良好的去污力,也需要一定的温度,特别是针对被大量动植物油污染的台布、桌布和厨衣等时,温度太低油污难以融化而去除,故建议DW-520的最佳使用温度为60℃。

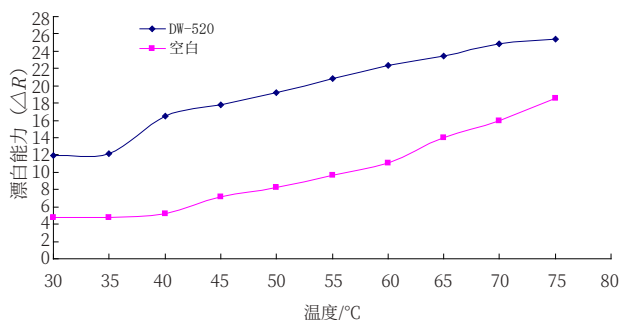


图2 温度对漂白能力的影响

### 2.1.3 氢氧化钠浓度对漂白能力的影响

不论是纺织品工业中布草染色前处理,还是商业布草上的色素漂白,均需要在碱性环境下才能使双氧水发挥较好的漂白效果。从图3可知:DW-520催化双氧水漂白在中性环境中较差,随着氢氧化钠浓度的提高,漂白能力变强;当氢氧化钠添加量为0时,几乎没有漂白效果,在氢氧化钠浓度为0.02%时(以质量分数计,下同),漂白能力陡然上升,

然后随着溶液碱性增强而不断提高,当氢氧化钠浓度达到0.5%以后上升缓慢,趋于平缓。由此可得:氢氧化钠的理论最佳浓度为0.5%。然而,在商业布草洗涤中,氢氧化钠的含量一般不会超过0.1%,常用浓度为0.02%~0.06%,考虑到碱性太强对布草纤维会有损伤,故氢氧化钠的最佳浓度为0.06%较为合适。

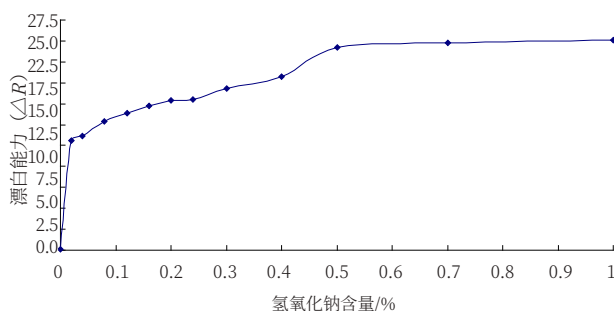


图3 氢氧化钠浓度对漂白能力的影响

### 2.1.4 双氧水浓度对漂白能力的影响

双氧水作为含氧漂白剂的典型代表,不但在纺织品行业应用广泛,在商业布草洗涤业中也占据重要地位,它能破坏布草上的有色基团,使被洗织物白度提高(白色织物)或者色彩更鲜艳(有色织物)<sup>[5]</sup>。双氧水浓度增加,DW-520催化双氧水的漂白能力随之增强,当其浓度达到一定量时,布样上的色素大部分被去除,只剩下少数难以漂白的残渍,此后继续增加浓度,漂白能力提高不明显(见图4)。图4中双氧水含量为0时,漂白能力出现负值,是因为实验漂白对象(苹果渍污布)在碱性条件下颜色变深所致,同时也说明了DW-520本身不具有漂白性能,也不能催化空气中的氧来实现漂白目的;当双氧水浓度为0.1%时(以质量分数计,下同),表现出明显的催化漂白能力,在此后随着双氧水浓度增加而不断增强,当双氧水浓度大于0.7%时,漂白能力缓慢增加并趋于恒定,此时布草上的



可漂白色素被完全去除。因此，双氧水的理论最佳浓度为0.7%，但使用成本太高，现实意义不大，又考虑到商业洗涤中一般用量为0.1%~0.3%，故双氧水的最佳使用浓度为0.3%较为合适。

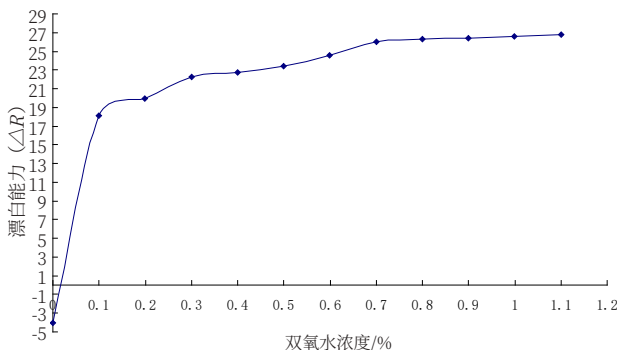


图4 双氧水浓度对漂白能力的影响

### 2.1.5 时间对漂白能力的影响

在商业洗涤中时间也是一个重要因素，一般来说，时间越长洗涤效果越佳，尤其是对布草色渍的漂白过程，即使其他漂白条件不佳，提供足够的时间，最终也能获得满意的漂白效果。DW-520催化双氧水漂白时，也遵循着时间越长漂白能力越强的规律，在20 min时漂白曲线上出现了一个拐点，20 min前漂白能力提高较快，20 min后有所放缓（见图5），这可能是由于在漂白前期布草上的色素量较大，氧化剂含量也较高，两者接触机会相对多或者是色素

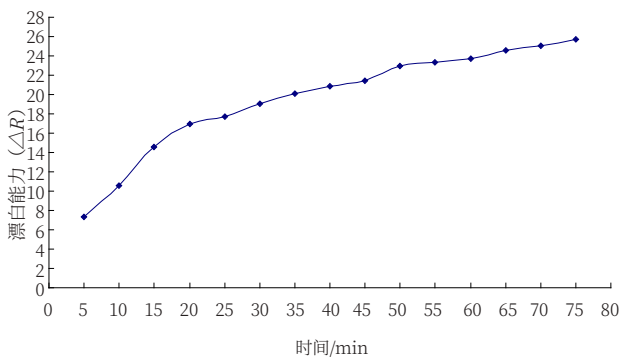


图5 时间对漂白能力的影响

中耐漂能力差的部分优先被漂白而去除引起的。在商业洗涤中，大多数采用主洗与漂白同浴进行，漂白时间一般为15~30 min，所以最佳漂白时间建议为30 min，另外也可以根据实际情况尽量延长漂白时间，以获得更好的漂白质量。

## 2.2 DW-520与TAED催化双氧水对常见色素污渍的漂白情况

实验选取了商业布草上的几种常见色素，如：苹果渍、红酒渍、咖啡渍、酱油渍等，对比研究了DW-520与TAED催化双氧水在商业布草上的漂白情况。

实验条件为：DW-520浓度120 mg/L或TAED含量0.05%，强力洗衣液含量0.3%（见表2），双氧水浓度0.3%，恒温漂洗30 min；其中空白实验是指未加DW-520和TAED，其他实验条件不变。

表2 强力洗衣液配方

原料名称	百分含量/%
APG0810	4
氢氧化钠	20
MP-II	6
软水	70

### 2.2.1 苹果渍漂白情况

苹果渍在布草上比较牢固，洗涤剂对其无效，只能用漂白的方式去除。DW-520与TAED均能提高双氧水对苹果渍的漂白能力，其中DW-520对漂白率的贡献远远大于TAED，在60℃时的漂白率比TAED和空白样在80℃时还要高，而且在40℃时的漂白率大于60%，60℃时的漂白率更是在80%以上（见图6），由此可见，DW-520完全可以代替TAED实现低温催化双氧水漂白苹果渍的目的。

### 2.2.2 红酒渍漂白情况

红酒渍作为布草上的常见污渍，虽然洗涤效果不佳，但是双氧水对其漂白却非常容易，即便在40℃时漂白率也达到65%以上，80℃时更是接近

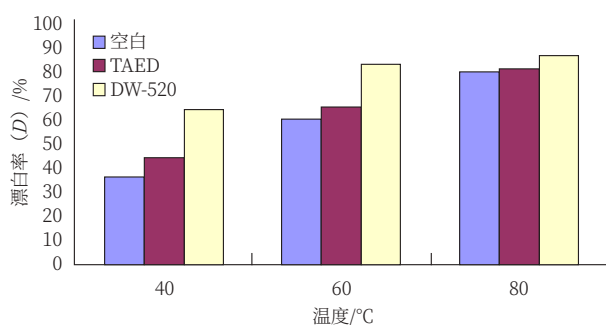


图6 对苹果渍漂白率的影响

100%（见图7）。从图7可知：DW-520与TAED对双氧水漂白红酒渍有明显的催化作用，其中DW-520对漂白率提高最明显，在40°C时达到了95%以上，超过了TAED在60°C时的漂白效果，甚至接近了空白样在80°C时的漂白效果，所以，DW-520催化双氧水低温漂白红酒渍是可行的。

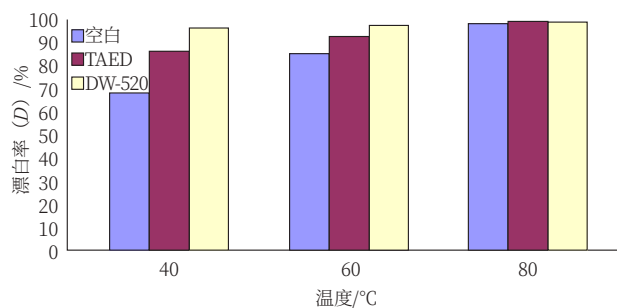


图7 对红酒渍漂白率的影响

### 2.2.3 咖啡渍漂白情况

DW-520与TAED都明显提高了双氧水对咖啡渍的漂白作用，DW-520催化双氧水的漂白率明显大于TAED，60°C时的漂白率高于80°C时的空白样，与TAED在80°C时的漂白效果相近（见图8）。由此可见，DW-520低温催化双氧水漂白咖啡渍具有实际意义。

### 2.2.4 卤料渍漂白情况

从图9可知：DW-520与TAED催化双氧水漂白卤料渍的规律与图8中的咖啡渍类似，虽然DW-520在60°C时的漂白率并未超过80°C时的空白样，但是

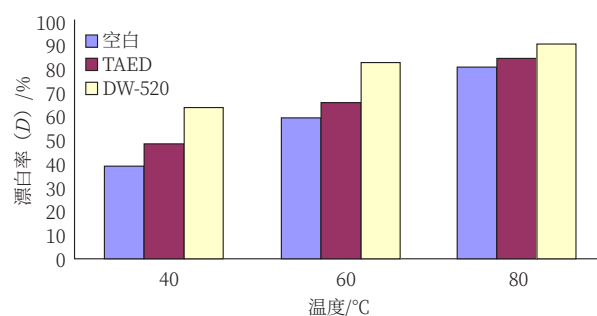


图8 对咖啡渍漂白率的影响

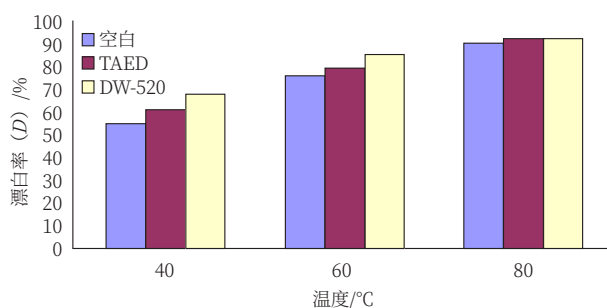


图9 对卤料渍漂白率的影响

其漂白率也达到了85%以上，催化漂白效果出色，在商业洗涤中对实现低温化漂白有着重要意义。

### 2.2.5 辣椒渍漂白情况

辣椒渍是一种比较难以漂白的食品色素，尤其是含氧漂白剂的漂白效果不佳，这一点从图10中也能得到证实，其中空白样的漂白率，在60°C时还不到25%，即便在80°C的高温下也只达到35%。从图10可以看出：TAED催化双氧水对辣椒渍的漂白率与空白样相差不多，可以认为TAED对双氧水漂白辣椒渍无催化作用；但是DW-520对双氧水漂白辣

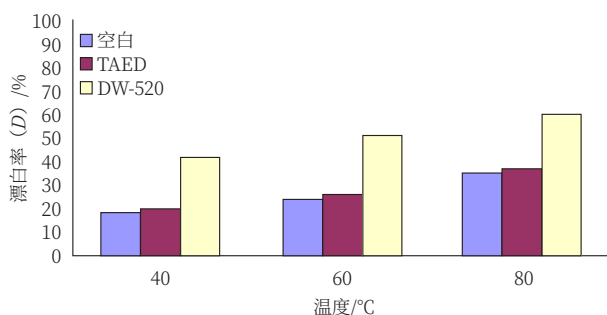


图10 对辣椒渍漂白率的影响

椒渍却有突出的催化作用，在40℃时漂白率达到了40%以上，超过了空白样与TAED在80℃时的漂白效果。可见，在商业洗涤中DW-520低温催化双氧水漂白辣椒渍具有重要的意义。

### 2.2.6 番茄渍漂白情况

番茄渍的漂白难易程度与辣椒渍相似，TAED催化双氧水漂白效果不佳，略高于空白样，DW-520催化双氧水漂白效果显著，甚至在40℃时的漂白率已经超过了80℃时的TAED和空白样（见图11）。所以，DW-520低温催化双氧水漂白番茄渍具有重要的意义。

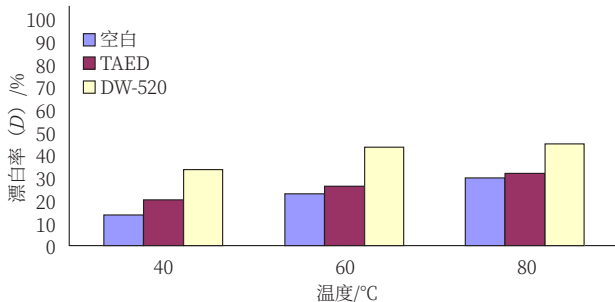


图11 对番茄渍漂白率的影响

### 2.2.7 血渍漂白情况

血渍也是商业布草中的常见污渍，特别是医院手术室和妇产科室的数量较多，一般新鲜的血渍，用清水就能预洗掉绝大部分，剩下的少量色素通过漂白就能轻易去除。在40℃的低温下，DW-520、TAED和空白样的漂白率均达到了75%以上，这也证明了血渍是比较容易被漂白去除的（见图12）。从图12中可以看出：不论是在40℃、60℃还是80℃的温度下，DW-520、TAED和空白样的漂白率没有明显差异，表明DW-520与TAED并没有提高双氧水的漂白能力，这可能是血渍中自带天然催化剂（卟啉铁）的原故，这种天然金属离子配合物能够催化双氧水在低温时就拥有良好的漂白能力<sup>[5]</sup>，从而掩盖了DW-520和TAED对双氧水催化漂白血渍的作用。

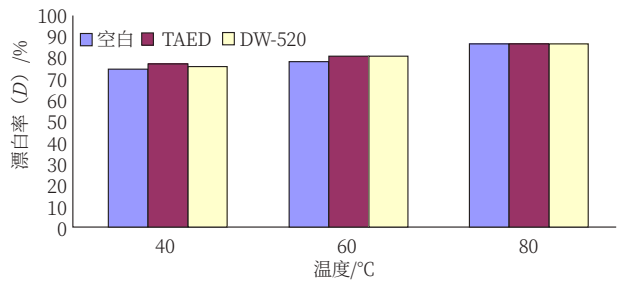


图12 对血渍漂白率的影响

### 2.2.8 菠菜渍漂白情况

菠菜渍富含叶绿素，其氧化漂白效果较差，空白样的漂白率在40℃时不到10%，在60℃时不到20%，在80℃时不到35%；TAED催化双氧水对菠菜渍的漂白作用也较弱，只在60℃时漂白作用稍强；DW-520催化双氧水对菠菜渍的漂白作用较明显，在60℃时的漂白率甚至与80℃时的TAED和空白样相当（见图13）。可见，DW-520的加入能够显著提高双氧水对菠菜渍的漂白效果，降低菠菜渍在氧化漂白时的去除难度，这在商业洗涤中具有实用意义。

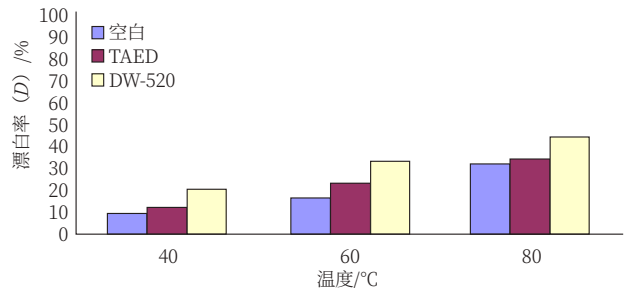


图13 对菠菜渍漂白率的影响

### 2.2.9 酱油渍漂白情况

酱油是最重要的食品佐料之一，由此带来的色素污渍十分普遍，布草上新染的酱油渍用清水就能洗干净，但是经过老化后的酱油渍需要高温漂白才能完全去除。从图14可知：酱油渍整体漂白率较高，其中，DW-520催化双氧水的漂白作用显著，在60℃时的漂白率明显高于80℃时的TAED和空



白样；TAED和空白样的漂白率无明显差异，说明TAED对双氧水漂白酱油渍没有催化作用。因此，DW-520催化双氧水低温漂白酱油渍，在商业布草洗涤中，特别是洗涤厨衣、桌布和台布时具有重要意义。

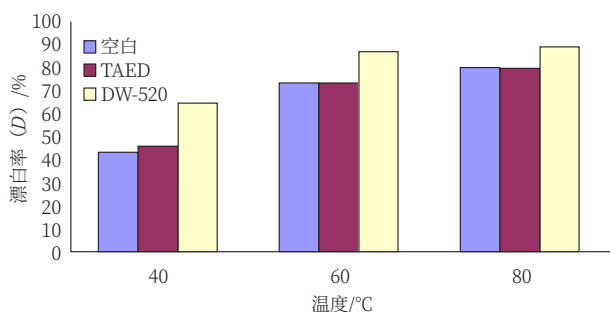


图14 对酱油渍漂白率的影响

综上所述，DW-520除了对双氧水漂白血渍没有催化作用外，对其他几种色素的漂白均有较好的催化作用，其催化双氧水的漂白能力也明显强于TAED，有望成为TAED的理想替代品；从图6~图14可以看出：DW-520在60°C时，对色素污渍的漂白率整体超过了空白样在80°C时的漂白率，由此可

见DW-520催化双氧水的最佳漂白温度为60°C较为合理，同时也说明了DW-520在商业洗涤中降低双氧水的漂白温度确实可行。

### 3 结论

(1) DW-520催化双氧水的最佳漂白条件为：DW-520浓度120 mg/L，温度60°C，NaOH浓度0.06%，双氧水浓度0.3%，时间30 min。

(2) DW-520比TAED催化双氧水的漂白能力更强，是TAED的理想替代品，从而实现商业洗涤的低温化目标，节约洗涤能源，降低洗涤成本。

### 参考文献

- [1] 陈荣圻.开发节能型漂白活化剂[J].染料与染色, 2008(04): 48-51, 55.
- [2] 熊剑波, 刘总军, 尹斯斯, 等. 白净灵LY在棉针织物低温氧漂中的应用[J].印染, 2018, 44(09):45-48.
- [3] 赵建平, 王祥荣, 江思源. TAED及其对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>漂白的活化作用[J].印染助剂, 2003(03):12-14.
- [4] 张仁里, 廖文胜. 洗衣厂洗涤及洗涤剂配制[M].北京:化学工业出版社,2003:106-109.
- [5] 黄益, 李思琪, 阮斐斐, 等. 卟啉铁/双氧水体系在棉织物低温催化漂白中的应用[J].纺织学报, 2018, 39(06):75-80.

## Study on Application Performance of a Hydrogen Peroxide Catalyst in the Washing Industry

Wen Qingsong

(Chengdu Jiapeng Technology Co.,Ltd, Chengdu 610000, Sichuan Province)

**Abstract:** DW-520 was used as the catalyst for hydrogen peroxide bleaching of contaminated cloth, and the effects of concentration, temperature, sodium hydroxide concentration, hydrogen peroxide concentration and time on bleaching ability were discussed. Finally, the catalytic bleaching of several common pigment stains by DW-520 and TAED was compared. The experiment shows that under certain conditions, DW-520 can replace TAED catalyzed hydrogen peroxide to realize low temperature bleaching in washing industry.

**Keywords:** activator; hydrogen peroxide; catalyst; low temperature bleaching agent; TAED



## 功能性成分在宠物香波中的应用

卢志敏 刘保

(广州市浪奇实业股份有限公司, 广东广州, 510660)

**摘要:** 研究了小分子阳离子(蓖麻醇酸酰胺丙基三甲基氯化铵, SMC18)、大分子聚季铵盐阳离子(聚季铵盐-10, JR-400)、大分子阳离子瓜尔胶(瓜儿胶羟丙基三甲基氯化铵, Jaguar Excel)对宠物香波的泡沫、刺激性、干梳性能、湿梳性能方面的影响。结果表明, 阳离子调理剂均会增加产品的刺激性并且可以改善产品的干梳效果, JR-400会对产品的发泡性能有一定的抑制, Jaguar Excel和SMC18对产品的发泡性能影响不大, Jaguar Excel对干梳性能和湿梳性能有显著的改善效果。

**关键词:** 宠物香波; 调理剂; 泡沫; 刺激性; 梳理性能

**中图分类号:** TQ423.99 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701 (2020) 07-94-04

据前瞻产业研究院发布的《2019中国宠物行业白皮书》数据显示, 2019年全国养宠用户人数达到9915万人, 相比2018年增长约35%, 该数据表明, 我国养宠人群仍处于快速增长扩大阶段。而从养宠人群收入状况来看, 低收入人群的养宠比例较高, 说明宠物主人在逐渐大众化。月收入4000元以下的宠物主占49.6%, 月收入4000~10000元的宠物主占比为26.2%, 月收入超过1万元的人群占比超过20%。未来养宠人群将逐渐趋向于高收入化, 宠物

主人具备较强的经济实力, 构成了宠物消费升级的基础。2019年我国城镇犬猫类宠物养护消费规模高达2024亿元, 比2018年增长约18.5%。

人与猫狗的皮肤酸碱度是不同的, 猫狗的皮肤是弱碱性的, 而人的皮肤是弱酸性的。人的皮肤表皮角质层是10~15层; 而猫狗的皮肤表皮角质层只有3~5层, 无汗腺, 组织结构单一, 虽然有厚厚的毛发作保护, 但是皮肤结构要比人类的脆弱和薄, 比婴儿皮肤娇嫩, 容易损伤。人的新陈代谢周期为

28天，猫狗的新陈代谢周期则为21天。猫狗的毛发属于是周期性生长，有再生毛，而人类毛发是持续生长，无再生毛，这种周期性生长，要求毛发要时常进行护理。人类皮肤表层遍布外分泌腺，而猫狗几乎是没有的，只有脚掌有，外分泌腺少，皮肤容易受外部刺激而发炎<sup>[1-3]</sup>。根据猫犬的被毛长短，分为短毛猫、中长毛猫、长毛猫、无毛犬、短毛犬和长毛犬，如表1所示。因为宠物的皮肤和被毛与人体毛发有如此多的不同，需要为宠物开发专用的护理产品。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠 (AES, 70%)，广州浪奇日用品有限公司；椰油酰水解燕麦蛋白钾 (COP, 30%)，广州潮徽生物科技有限公司；月桂酰肌氨酸钠 (LS-30, 30%)，广州星业科技股份有限公司；月桂酰胺丙基甜菜碱 (CAB-35, 35%)，广州星业科技股份有限公司；醇醚糖苷 (AEG 300, 50%)，江苏万淇生物科技股份有限公司；蓖麻醇酸酰胺丙基三甲基氯化铵 (SMC18)，广州潮徽生物科技有限公司；聚季铵盐-10 (JR-400)，陶氏化学；瓜儿胶羟丙基三甲基氯化铵 (Jaguar Excel)，索尔维；玉米醇溶蛋白 (Zein)，生化试剂，Ruibio进口分装。

罗氏泡沫仪，上海银泽仪器厂；国标污布 JB-03 (皮脂纯棉污布)；国际标准污布 CS-08 (草渍纯棉污布)；国际标准污布 10055 (粘土和高

岭土纯棉污布)；头发多功能测试系统 MTT175 (Combing 配件)，英国 Diastron 公司；烘箱；分析天平，梅特勒。

### 1.2 测试方法

#### 1.2.1 刺激性

配制质量分数为5%的待测试配方的溶液50 g，逐次加入0.5 g的Zein至不能溶解，搅拌2 h，过滤，将滤纸和沉淀置于40℃烘箱下过夜干燥，称重，计算溶解的Zein的质量，以g(Zein)表示测试溶液的刺激性大小。

#### 1.2.2 发泡力 (Ross-Miles法)

依据GB/T 13173—2008《表面活性剂洗涤剂试验方法》进行测定。

#### 1.2.3 去污力

参照GB/T 13174—2008《衣料用洗涤剂去污力及循环洗涤性能的测定》进行测试，污布采用JB-03、CS-08、10055。

#### 1.2.4 体外发束梳理性能评价

(1) 发束用3% K12水溶液浸泡30 min并清洗干净，在室温下自然晾干，测量使用前干发梳理力；

(2) 用清水浸泡，轻柔捏搓，并冲湿，测量使用前湿发梳理力；

(3) 测试发束各用1.5 mL待测样品处理，对照发束用同样方法处理，测量处理后湿发梳理力；

(4) 所有发束在相同条件下自然晾干后，测量处理后干发梳理力；

(5) 梳理时，各发束在测量时间内均平行梳理5次。

表1 猫犬的被毛特点

猫毛发类别	举例	犬毛发类别	举例
短毛猫	英国短毛猫、异国短毛猫、美国短毛猫	无毛犬	沙皮狗、拳师犬、中国冠毛犬、曼彻斯特梗
中长毛猫	土耳其安哥拉猫、挪威森林猫、金古拉猫	短毛犬	哈士奇、阿拉斯加雪橇、德国牧羊犬
长毛猫	波斯猫、喜雅拉马猫、美国卷耳猫	长毛犬	金毛、贵宾犬、萨摩耶



## 2 结果与讨论

### 2.1 基础配方设计

以常用的阴离子表面活性剂（AES）、氨基酸类表面活性剂（LS-30和COP）、两性表面活性剂（CAB-35）为主要原料，添加少量的非离子表面活性剂（AEG）作为基础配方体系，复配不同的调理剂，研究调理剂对宠物香波的泡沫、刺激性、干梳性能、湿梳性能方面的影响。具体配方如表2所示。

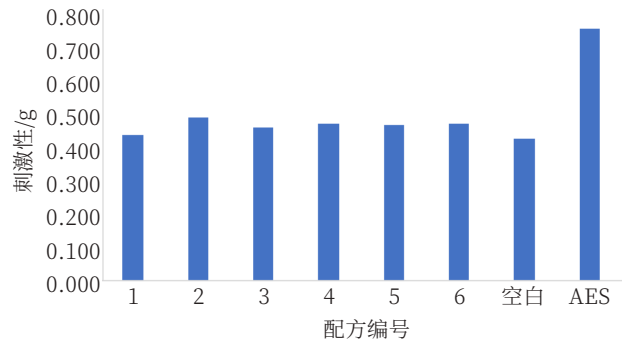
### 2.2 调理剂对刺激性的影响

从表面活性剂的刺激性看，两性表面活性剂、非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂的刺激性依次增加<sup>[4]</sup>，而调理剂一般为阳离子表面活性剂，因此，必须考虑调理剂对配方刺激性的影响。不同调理剂对配方刺激性的影响如图1所示，以同样表面活性剂含量的AES溶液作为阳性对照。

由图1可知，调理剂的加入会在一定程度上增加配方的刺激性，SMC18对刺激性的影响最小，JR 400对刺激性的影响最大。但从总体看，调理剂的用量不大，对配方刺激性的影响非常小。

### 2.3 调理剂对去污力的影响

宠物香波的最基本的诉求是去污，而宠物最容易沾染的污垢是尘土污垢以及草渍污垢，宠物自身也会分泌少量的皮脂，不同调理剂对配方去污力的



注 刺激性为每2.5 g表面活性剂溶解Zein的质量（g）。

图1 调理剂对刺激性的影响

影响图2所示。

从图2可知，调理剂可以提高对草渍的去污力，同时会降低JB-03和尘土的去污力，对尘土去污力降低明显。单一调理剂情况下，对去污力的负面影响低于复配调理剂的影响。

### 2.4 调理剂对泡沫的影响

宠物香波的泡沫也是宠物主人对产品评价的一

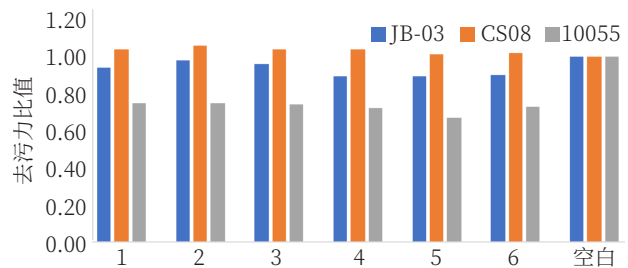


图2 调理剂对去污力的影响

表2 性能测试配方

原料名称	用量/%						
	1	2	3	4	5	6	空白
AES	12	12	12	12	12	12	12
LS-30	6	6	6	6	6	6	6
COP	6	6	6	6	6	6	6
CAB	6	6	6	6	6	6	6
AEG	4	4	4	4	4	4	4
SMC18	0.3	0	0	0.3	0	0.3	0
JR 400	0	0.1	0	0	0.1	0.1	0
Excel	0	0	0.1	0.1	0.1	0	0

个重要指标。调理剂对宠物香波泡沫的影响如图3所示。

从图3可以看出，JR 400的加入会在一定程度上抑制配方的发泡能力，Excel可以增加配方的发泡能力，SMC18对配方的发泡能力基本无影响，当JR 400复配了Excel或SMC18后，可以减轻JR 400对泡沫的影响。

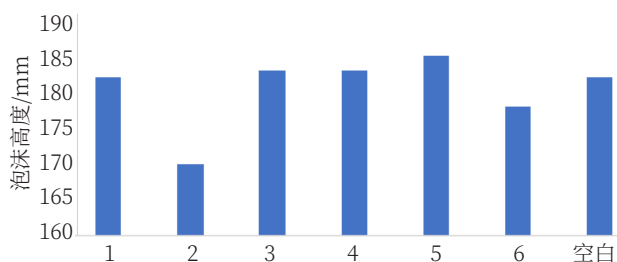


图3 调理剂对发泡力的影响

## 2.5 调理剂对梳理性能的影响

宠物的被毛细密，柔软，容易打结，而调理剂最重要的作用是抑制毛发静电、增加毛发柔软性、改善湿梳性能及减少毛发缠结。调理剂对宠物香波梳理性能的影响如图4所示。

梳理用的功越少，梳理时阻力越小，配方的调理性能越好。从图4可知，Excel对改善干梳性能和湿梳性能效果最好，其他调理剂对湿梳性能的改变远弱于Excel，空白配方也有一定的改善干梳性能作用。

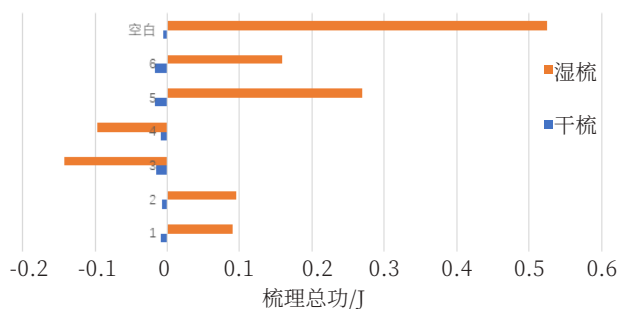


图4 调理剂对梳理性能的影响

## 3 结论

调理剂作为宠物香波的重要成分，对宠物香波的刺激性、去污力、泡沫和梳理性能都有一定程度的影响。一方面，会在一定程度上降低产品的去污力，略微增加产品的刺激性；另一方面，可以改善毛发的干梳性能和湿梳性能。在泡沫的影响方面，不同的调理剂对泡沫的影响各不一样。因此，在配方的设计上，需要把握好平衡，既要发挥调理剂的优势，又要弥补调理剂的弱点和不足。

## 参考文献

- [1] 王金秋, 林德贵. 犬的皮毛日常护理[J]. 动物保健, 2004(04): 36-37.
- [2] 余春, 李英俊. 犬的生理特性与饲养管理[J]. 养犬, 2005(01): 12-14.
- [3] 韩行敏. 宠物解剖生理第一版[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2018.
- [4] 王培义, 徐宝财, 王军. 表面活性剂——合成性能应用第二版[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.

# The Application of Functional Ingredients in Pet Shampoo

Lu Zhimin, Liu Bao

(Guangzhou Lonkey Industrial Co., Ltd., Guangzhou 510660, Guangdong)

**Abstract:** This paper studied how the application of small molecular cations (ricinoleic Glutamine N - Trimethyl ammonium chloride, SMC18), big molecular PQA cations (PQA-10, JR-400), big molecular cation guar gum (guar gum hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride, Jaguar Excel) affects the performances of pet shampoo, such as foam, irritation, dry combing, wet combing, etc. The results showed that cation conditioning agents would increase the irritation of shampoo and improve the dry combing effect, JR-400 could hold down the foaming performance, Jaguar Excel and SMC18 didn't affect the foaming performance seriously, and Jaguar Excel could obviously improve the dry combing and wet combing performance.

**Keywords:** pet shampoo; conditioning agent; foam; irritation; combing performance



## 机洗浓缩型洗衣液的配制及性能研究

陈凌霄<sup>1</sup> 孙海杰<sup>1</sup> 徐建萍<sup>1</sup> 陈冉<sup>2</sup>

(1. 郑州师范学院化学化工学院, 河南郑州, 450014; 2. 荥阳龙门实验学校, 河南郑州, 450022)

**摘要:** 选用脂肪酸甲酯磺酸钠 (MES)、非离子表面活性剂脂肪酸甲酯乙氧基化物 (FMEE) 与脂肪醇聚氧乙烯醚 (AEO-9) 进行复配, 研究了不同配方比例样品的乳化力、润湿性、泡沫性和去污力, 筛选出洗涤性能、稳定性良好的复配比例。进一步研究了硬水软化剂 EDTA、抗污垢再沉积剂聚乙二醇对表面活性剂复配溶液性能的影响。根据各项性能测试结果, 总性物含量 50% 的表面活性剂选用质量分数为 25% 的 MES 与 16.7% 的 FMEE 及 8.3% AEO-9 复配, 添加 2% EDTA 二钠和 1% 聚乙二醇可获得较优的结果。

**关键词:** 洗衣液; 浓缩; 表面活性剂; 复配; 洗涤性能

**中图分类号:** TQ423 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701 (2020) 07-98-05

随着洗衣机在家庭的普及, 洗衣液已迅速占领织物洗涤剂市场。和传统的洗衣粉、洗衣皂相比, 洗衣液有着制作工艺简单、节约资源能源、使用方便、低泡易漂洗等优势。酸碱性一般保持在中性到弱碱性范围, 对皮肤伤害和刺激较小, 具有强大去污能力的同时兼具柔软、防尘、杀菌、抗静

电、护色等多种功能<sup>[1]</sup>。目前, 浓缩化是液体洗涤剂的重要发展方向之一。数据显示, 欧洲液体洗涤剂市场销售的浓缩洗衣液平均占比达到 80%, 美国市场液体洗涤剂浓缩化达到 98.8%。在亚洲, 日本和韩国的浓缩洗衣液也依然占到了液体洗涤剂总量的 98.9% 和 66%, 而在我国, 浓缩洗衣液市场占比不足 10%<sup>[2]</sup>。相较于国外浓缩洗衣液的高度普及情况, 我国的浓缩洗衣液使用率明显偏低, 浓缩型洗衣液在国内市场仍处于起步状态, 许多技术问题

基金项目: 河南省科技攻关项目(192102210139); 河南省高等学校重点科研项目(18A150018); 郑州师范学院环境催化科研创新团队(702010)



仍需做进一步研究和探讨，配方体系有待提高和完善。本研究选用阴离子表面活性剂脂肪酸甲酯磺酸钠(MES)、非离子表面活性剂脂肪酸甲酯乙氧基化物(FMEE)与脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-9)进行复配<sup>[3-4]</sup>，筛选出洗涤性、稳定性良好的复配比例，并选择添加合适的助剂，增加洗衣液的抗硬水和抗污垢再沉积等能力，研制出表面活性剂含量达50%的高效浓缩洗衣液基础配方，并测试了其在乳化、润湿和去污力等方面的性能。

## 1 实验材料与设备

### 1.1 试剂与仪器

脂肪酸甲酯磺酸钠(MES)，工业级，山东优索化工科技有限公司；脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-9)，工业级，郑州三三日化有限公司；脂肪酸甲酯乙氧基化物(FMEE)，工业级，山东优索化工科技有限公司；乙醇、乙二胺四乙酸二钠，分析纯，均购自天津市科密欧化学试剂有限公司；JB-01碳黑油污布，JB-02蛋白油污布，JB-03皮脂油污布（按照GB/T13174-2008自制）。

JJ-1精密定时电动搅拌器，江苏中大仪器科技有限公司；WSB-3型台式白度仪，杭州齐威仪器有限公司；NAX-1旋转式黏度计，余姚市银环流量仪表有限公司；2152罗氏泡沫仪，上海银泽仪器设备有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 表面活性剂复配

选用MES、AEO-9、FMEE三种表面活性剂，根据不同比例复配成总活性物含量50%的样品，如表1所示。

#### 1.2.2 性能测试

##### (1) 乳化力测试

选用量筒法测定乳化力。用移液管分别移取

表1 表面活性剂的复配及含量

样品编号	MES含量/%	FMEE含量/%	AEO-9含量/%
1 <sup>#</sup>	25	25	0
2 <sup>#</sup>	25	0	25
3 <sup>#</sup>	25	12.5	12.5
4 <sup>#</sup>	25	8.3	16.7
5 <sup>#</sup>	25	16.7	8.3

40 mL液体石蜡和40 mL质量分数为0.15%的试样溶液于250 mL具塞锥形瓶内，用力上下震荡5次，静置1 min，重复上述操作5次后，将混合液倒入100 mL量筒中，立即按下秒表计时，记录水相分离出10 mL的时间。每个样品重复测量5次，取平均值。

##### (2) 润湿性能测试

按照GB/T11983—2008《表面活性剂润湿力的测定浸没法》进行测定，取10次测量的平均值作为所测样品的润湿时间。

##### (3) 泡沫性能测试

按照GB/T7462—1994《表面活性剂发泡力的测定改进Ross-Miles法》，测定质量分数为0.25%的试样溶液的起泡性和泡沫稳定性。以所形成的泡沫在液流停止后的30 s、3 min、5 min时的毫升数来表示结果。重复测量5次，取平均值为最后结果。重复测定结果之间差值应不超过15 mL。

##### (4) 去污力测试及循环洗涤性能测试

按照GB/T13174—2008《衣料用洗涤剂去污力及循环洗涤性能的测定》。配置质量分数0.2%的试样溶液1 L，加入3 mL油污液，搅拌30 s后停止。将测过白度的JB-00试片放入上述溶液中持续洗涤20 min，漂洗两次后晾干，为一次洗涤，重复洗涤20次。计算白度保持值(T)，计算公式：

$$T = \frac{\sum F_2^k}{\sum F_1} \times 100\%$$

式中  $\sum F_1$  为同组JB-00试片洗前的光谱反射率之和； $\sum F_2^k$  为  $k$  次循环洗涤后同组JB-00试片洗后的光谱反射率之和； $k$  为洗涤循环次数，数值为20。

### (5) 黏度测试

将样品置于烧杯中，使用旋转黏度计测量黏度。根据液体的黏度大致范围选择合适的转子，液面应与转子的标记相平，使转子在液体中旋转，指针稳定后读取指针度数，计算绝对黏度。

### (6) 稳定性测试

按照QB/T1224—2012《衣料用液体洗涤剂》，样品在  $(40 \pm 2)$  °C 和  $(-5 \pm 2)$  °C 下保持24 h，恢复至室温后观察其变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面活性剂复配样品性能比较

固定MES的含量为25%，研究FMEE与AEO-9按不同比例复配样品的乳化性能，测定结果如图1所示。

由图1可知，只含两种表面活性剂的1<sup>#</sup>和2<sup>#</sup>样品的乳化力大大低于含有三种表面活性剂的3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>和5<sup>#</sup>样品，说明多种表面活性剂复配可以增强体系的乳化能力。在总表面活性剂浓度不变的情况下，1<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>样品AEO-9的含量不断增大，复配样品乳化能力随之提高，说明随着AEO-9成分含量的增加，

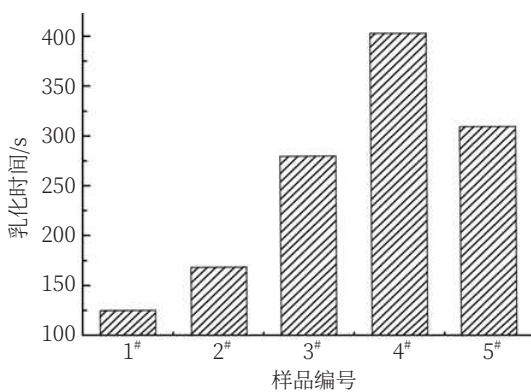


图1 样品乳化性能对比

复配样品乳化能力增强。

样品的润湿性能测试结果如图2所示。由图2可知，三元复配可以增强体系的润湿性，FMEE与AEO-9的润湿能力相当，AEO-9的润湿能力略优于FMEE。从1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>的数据可以看出，FMEE与AEO-9比例相等时对体系的润湿性能影响不明显。4<sup>#</sup>与5<sup>#</sup>的润湿性能更好，说明FMEE与AEO-9不等比时对体系的润湿性能提升较大。

样品的泡沫性能测试结果如图3所示。根据图3可得出，从起泡性来看，2<sup>#</sup>的起泡性最好，其次是4<sup>#</sup>，1<sup>#</sup>的起泡性最差，分析原因是FMEE属于低泡型表面活性剂，起泡性差，AEO-9作为传统非离子表面活性剂，起泡能力相对较强。从稳泡性来看，五组样品的稳泡性能相当，5<sup>#</sup>的稳泡能力相对较好。

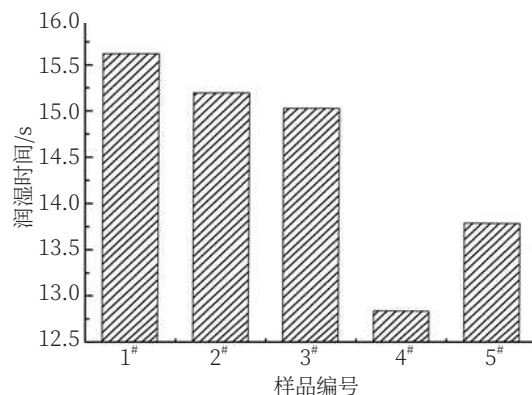


图2 样品润湿性能对比

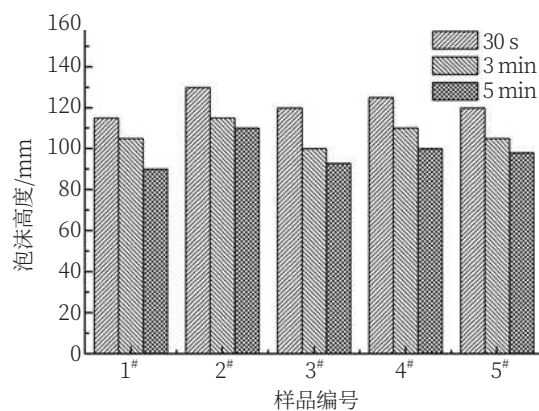


图3 泡沫性能对比

样品的去污力测试结果如图4所示。从图4可以看出, 5#的总去污值最高。对于碳黑污布来说, AEO-9的去污力高于FMEE。对于皮脂污布来说, FMEE的去污力略胜于AEO-9。对于蛋白污布来说, 3#和5#的去污效果明显比其他三组强, 5#对蛋白污布的去污效果最强。几组配方样品对于碳黑和皮脂的去污效果差别不大, 根据配方的不同有细微差别, 而3#和5#对蛋白污布的去污效果有显著提升, 说明复配可以增强样品的去污能力。

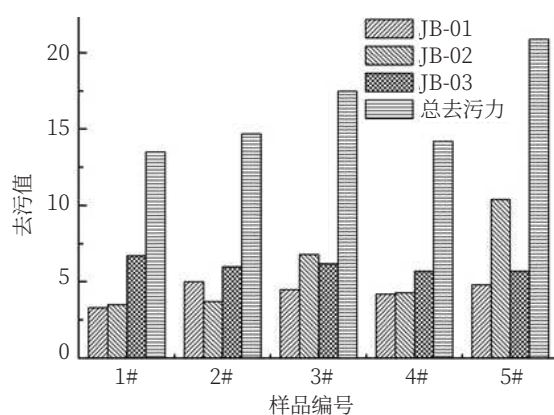


图4 样品去污力比较

由以上测试结果, 5#样品的乳化力和润湿性相对较好, 泡沫性能中等, 总去污效果最好的。

## 2.2 助剂对表面活性剂去污性能的影响

### 2.2.1 硬水软化剂

选用乙二胺四乙酸 (EDTA) 二钠作为钙、镁离子的螯合剂, 添加到复配样品中。分别按照5#的表面活性剂配比, 配制乙二胺四乙酸二钠质量分数为0、1%、2%、3%、4%的洗衣液样品进行去污力测试, 去污值如图5所示。

根据图5可知, EDTA含量在2%的时候, 配方样品的总去污值最大, 对皮脂污布的去污力影响不大, 对碳黑污布和蛋白污布的去污力均有显著的提

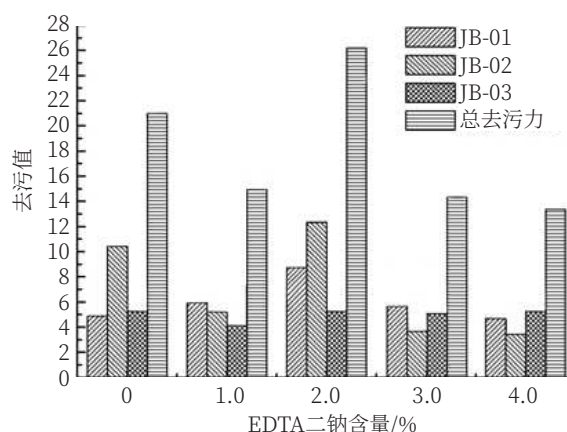


图5 不同含量EDTA的样品去污力比较

### 2.2.2 抗污垢再沉积剂

污垢在被表面活性剂润湿、撬离、卷落后, 会分散在洗涤液中, 如果表面活性剂的分散性不够, 会导致污垢的再沉积与织物的再沾污。因此, 常在洗衣液配方中加入一些分散性强的物质作为抗污垢再沉积剂, 来防止织物的再沾污现象。聚乙二醇无毒、无刺激性, 具有良好的水溶性、保湿性、分散性, 并且与许多有机物组份有良好的相溶性。本文采用聚乙二醇作为抗污垢再沉积剂, 按照5#的表面活性剂配比, 配制聚乙二醇质量分数为0、0.5%、1%、1.5%、2%的洗衣液样品, 进行循环白度测定, 白度保持率如图6所示。配方样品在聚乙二醇含量逐渐升高的情况下, 标准白布的白度保持率在

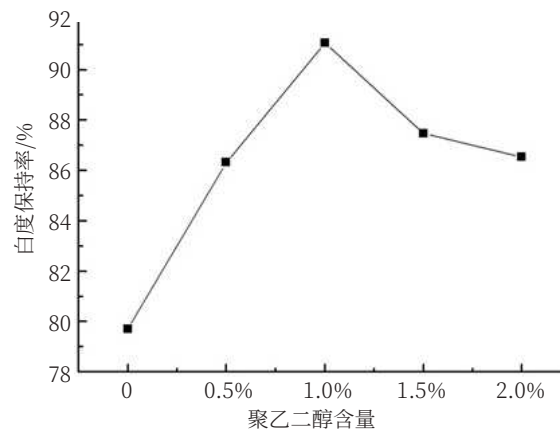


图6 循环白度测定结果

逐渐升高，在聚乙二醇含量为1.0%时达到最高，随后呈下降趋势并逐渐趋于平稳。

### 2.3 配方样品成分及黏度、稳定性测试

根据上述实验结果，确定了洗衣液的基础配方，配方如表2所示。

表2 超浓缩洗衣液配方

成分	含量/%
MES	25
FMEE	16.67
AEO-9	8.33
聚乙二醇	1
EDTA	2
去离子水	补足

按照配方在配置了测试样品，过程中没有出现凝胶现象。配制配方样品各100 mL于两个具塞广口玻璃瓶中，分别放入(40±2)℃的恒温干燥箱与(-5±2)℃的冰箱内，保持24 h后取出，恢复至室温，观察并记录样品的状态变化情况。使用旋转黏度计测量配方样品的黏度(μ)，结果如表3所示。

表3 稳定性及黏度测试结果

样品外观	热稳定测试后	冷稳定测试后	样品黏度(MPa·s)
澄清透明	澄清透明	澄清透明	500
流动性液体	流动性液体	流动性液体	

根据结果显示，配方样品黏度中等，样品在40℃和-5℃两种条件下保持24 h后，恢复至室温后与测试前外观形状无变化，说明样品的冷热稳定性良好。

### 3 总结

本文研究设计了表面活性剂含量50%的超浓缩洗衣液配方，通过对比不同比例的脂肪酸甲酯磺酸钠(MES)、脂肪酸甲酯乙氧基化物(FMEE)与脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-9)复配的样品的乳化力、润湿性能、泡沫性能和去污力测试结果，质量分数为25%的MES与16.7%的FMEE及8.3%AEO-9复配，综合性能较优，加入1%聚乙二醇600和2%EDTA配制的洗衣液样品外观澄清透明，冷热稳定性良好，黏度适中。

### 参考文献

- [1] 马业萍, 闫茵. 我国洗涤剂发展趋势及相关表面活性剂研究进展[J]. 中国洗涤用品工业, 2018(06): 69-74.
- [2] 郭晓丹, 刘保. 浓缩洗衣液表面活性剂复配选择[J]. 中国洗涤用品工业, 2018(08): 26-37.
- [3] 宋金玉, 彭志强, 孙笑宇. 脂肪酸甲酯磺酸盐的性能测试及其在洗衣液中的应用[J]. 日用化学工业, 2018, 48(12): 691-694.
- [4] 张瑞林, 孙永强, 冯书博. 脂肪酸甲酯乙氧基化物及其配方体系的性能研究[J]. 日用化学工业, 2018, 48(02): 78-81.

## Preparation and Properties of Concentrated Laundry Detergent for Machine Washing

Chen Lingxia<sup>1</sup>, Sun Haijie<sup>1</sup>, Xu Jianping<sup>1</sup>, Chen Ran<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou 450044, Henan;  
2. Xinyang Longmen Experimental School, Zhengzhou 450022, Henan)

**Abstract:** In order to improve the emulsibility, wettability, frothiness and detergency of the material, the formulation was investigated by differentiating the ratio of added anionic surfactant fatty acid methyl ester sulfonate (MES), nonionic surfactant fatty acid methyl ester ethoxylate (FMEE) and traditional nonionic surfactant fatty alcohol polyoxyethylene ether (AEO-9). The optimized ratio was determined by testing the performance of washing and its stability. Furthermore, EDTA and PEG were utilized as modifiers to soften the hard water as well as to retard the redeposition of soils, respectively. It was found that the optimum ratio of a solution with 50% of active component was 25% of MES, 16.7% of FMEE and 8.3% of AEO-9, with addition of 2% EDTA as well as 1% of PEG.

**Keywords:** washing liquid; concentrate; surfactant; formulation; washing performance





## 一种皮革脱脂剂的开发

董海波<sup>1</sup> 陈林伟<sup>2</sup> 杨娟<sup>1</sup> 赵光赫<sup>1</sup> 邓运辉<sup>1</sup> 赵宗伟<sup>1</sup> 陈长兴<sup>1</sup>

(1. 江苏斯尔邦石化有限公司, 江苏连云港, 222000;

2. 丰益油脂科技有限公司, 江苏连云港, 222066)

**摘要:** 开发了一种以异构C<sub>13</sub>-醇聚氧乙烯醚RitenT7和表面活性剂X为主表面活性剂的皮革脱脂剂, 最佳配方(以质量分数计): 异构C<sub>13</sub>-醇聚氧乙烯醚RitenT7 30%, 表面活性剂X 25%, 二丙基庚醇聚氧乙烯醚RitenP7 5%, 磺酸4%, 乙二醇丁醚10%, 三乙醇胺5%, 葡萄糖酸1%, 去离子水20%。通过猪油溶解、狐狸皮脱脂及国内皮革助剂公司测试, 结果表明, 脱脂效果优于国内脱脂剂, 可以达到国外同类产品水平。

**关键词:** RitenT7; 表面活性剂X; 脱脂剂; 皮革

**中图分类号:** TQ423.99 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701 (2020) 07-103-04

在制革加工过程中, 脱脂是一道极为关键的工序。只有将毛皮表面和深层中的油脂脱到一定量, 才有利于毛皮加工后工序的顺利进行, 否则由于皮坯内油脂的拒水性, 出现成革手感僵硬、表面油腻感强、涂层容易脱落掉浆以及成革返油霜等缺陷<sup>[1]</sup>。

所以对于油脂含量较高的绵羊皮、猪皮等, 脱脂显得更加重要, 要使成革达到理想状态, 必须选择较好的脱脂材料进行有效的脱脂, 以便加工出高质量的成品革和毛皮皮坯<sup>[2-3]</sup>。

笔者根据脱脂工艺条件(温度低于40℃), 结合多年研究生产脱脂剂的经验 and 体会, 研制出一种性能优良的皮革脱脂剂RitenSH-80。实践证明, 与市售的脱脂剂相比, 本配方低温脱脂性能好, 成本低, 原料易得, 使用方便, 具有实用和推广价值。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要原料与设备

主要原料: 异构C<sub>13</sub>-醇聚氧乙烯醚RitenT7、二

丙基庚醇聚氧乙烯醚RitenP7、表面活性剂X、三乙醇胺，江苏斯尔邦石化有限公司；磺酸，赞宇科技集团股份有限公司；乙二醇丁醚，上海蒂凯姆实业有限公司；葡萄糖酸，AR，国药集团；去离子水，实验室自制；市售脱脂剂、猪油、狐狸皮，厂家提供。

RitenT7和RitenP7产品起始剂的分子结构式及产品技术指标参考文献[4]。表面活性剂X是特殊支链起始剂烷氧基化物和特殊助剂的复配物，其产品性能参数见表1。

主要设备：玻璃反应釜，上海申生科技有限公

**表1 表面活性剂X产品性能参数**

化学特性	表面活性剂X
外观 (23°C)	无色或淡黄色液体
烷氧基化物含量/%	约90
特殊助剂含量/%	约10
密度/(g/cm <sup>3</sup> )	约0.99
凝固点/°C	约-10
渗透性 (EN1772, 2 g/L苏打水)	约5 s
泡沫 (EN12728, 40°C) /cm <sup>3</sup>	约50

司；恒温干燥箱，上海一恒科学仪器有限公司；恒温水浴槽，北京市永光明医疗仪器厂；卤素水分测定仪HS-153，梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司。

## 1.2 实验步骤

脱脂剂配方的开发：向反应釜中依次加入40~50°C热水、三乙醇胺、磺酸，搅拌30 min，成透明液体，随后加入异构C<sub>13</sub>-醇聚氧乙烯醚RitenT7、二丙基庚醇聚氧乙烯醚RitenP7、表面活性剂X、乙二醇丁醚、葡萄糖酸等进行搅拌复配。降至室温，用三乙醇胺调节溶液pH为6~7，备用，得到的脱脂剂记为RitenSH-80。

脱脂剂常以阴离子和非离子表面活性剂或非离子表面活性剂和其他助剂<sup>[5]</sup>为主要成分，笔者根据

阴离子和非离子表面活性剂的协同增效作用，开发了一种阴-非离子型皮革脱脂剂。目前市售产品的配方体系阴离子表面活性剂普遍采用十二烷基苯磺酸钠，但阴离子表面活性剂在耐硬水、增溶性和渗透性等方面均表现出较差性能，笔者用有机碱代替普通的无机碱作为磺酸的中和剂，以改善钠盐的耐硬水、增溶性差的缺陷，针对毛皮表面及深层油脂在40°C以下固体状态的特点，以异构C<sub>13</sub>-醇醚RitenT7和表面活性剂X为主，复配二丙基庚醇聚氧乙烯醚RitenP7、三乙醇胺十二烷基苯磺酸盐等助表面活性剂及乙二醇丁醚、三乙醇胺、葡萄糖酸盐等助剂，开发出固含量为80%的皮革脱脂剂。固定助表面活性剂和助剂的量，优化非离子表面活性剂RitenT7和表面活性剂X的质量比。优选3组脱脂剂配方产品，分别标记为配方a、b、c，具体数据见表2。

## 1.3 性能测试

### 1.3.1 溶解速率及乳化性能实验

40°C恒温水浴中，将定量的猪油直接加入至3%脱脂剂中，超声60 min，观察猪油在脱脂剂中的溶解速率及乳化性能。

**表2 皮革脱脂剂配方**

序号 原料	a/%	b/%	c/%
RitenT7 (1307)	30	40	45
表面活性剂X	25	15	5
RitenP7 (1007)	5	5	5
磺酸	4	4	4
三乙醇胺	5	5	5
葡萄糖酸	1	1	1
乙二醇丁醚	10	10	10
去离子水	余量至100	余量至100	余量至100

### 1.3.2 生皮脱脂实验

将客户提供的狐狸皮分割成5份，分别用脱脂剂RitenSH-80、相同含量国产样品和进口样品进行脱脂对比实验。脱脂工艺如下：

1) 水洗除去表面杂物；2) 在40℃恒温水浴中，将生皮放入烧杯中，加水至没过生皮，然后加入3 g脱脂剂，超声90 min；3) 用温水冲洗干净；4) 晾干。

$$\text{脱脂率}(\%) = (A-B)/A \times 100\%$$

A—脱脂前皮革质量；B—脱脂后晾干的皮革质量。

注：可能脱脂后晾干皮革含有少量的水分，实际质量应该低于B，所以脱脂率要高于该计算值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 性能测试

#### 2.1.1 脱脂剂的乳化性能

水基清洗剂与固体油污接触后，通常出现三种状态（宏观上）：完全不相溶（大块猪油漂浮在工作液表面）；部分溶解（小块猪油漂浮在工作液表面）；完全溶解（表面为油状物）<sup>[6-7]</sup>。虽然助剂对去污有一定的辅助作用，但主表面活性剂的增溶分散作用在将油脂从皮革表面或深层脱除中起主导作用<sup>[8]</sup>。按照1.3.1的测试方法，对比观察猪油在a、

b、c三个配方和市售产品工作液中的增溶乳化性能。由于配方a、b、c和进口样品开稀后均为乳白色状态，侧面不易观察，以表面悬浮物大小判定。操作温度40℃，超声60 min后，配方a、b、进口样品三个配方工作液表面为微小油状物，而国产样品和c配方工作液表面均为小块油脂，具体见图1，说明配方a、b体系的性能优于国产市售产品，与进口产品性能相当。原因归咎于主表面活性剂优秀的乳化和增溶性能，从图1可以看出，猪油的乳化分散随着主表面活性剂X和RitenT7的增加而变好，由此可以推测主表面活性剂X具有较强的分散增溶性。

#### 2.1.2 生皮脱脂性能

40℃下用3%皮革脱脂剂工作液进行脱脂，按照1.3.2方法清洗，结果见表3。从表3数据可以了解到a、b两个配方性能均优于国产市售产品，与进口产品效果相当。其中配方a脱脂率最好，这归咎于表面活性剂X出色的分散增溶性。配方c组分表面活性剂X含量低，从而影响配方的整体性能，该数据与猪油在脱脂剂中溶解乳化性能结果一致。

### 2.2 客户应用反馈

配方a工作液在河北某公司的应用情况如下。

表3 狐狸皮的脱脂情况

样品	配方a	配方b	配方c	进口	国产
脱脂率/%	69.7	64.3	59.2	70.1	57.8

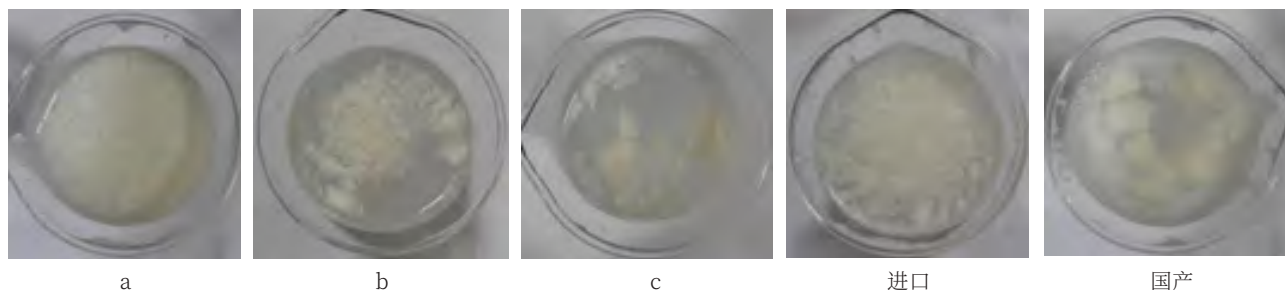


图1 猪油在脱脂剂中溶解性能考察

脱脂工艺如下：1) 温水冲洗30 min；2) 液比2.5%脱脂剂，温度40℃，脱脂剂3%。时间90 min；3) 温水闷洗30 min，流水洗至干净。感官上毛皮脱脂干净，光泽度不变，测定并计算毛皮的脱脂率为72.5%。脱脂剂的综合性能（脱脂性能和成本两方面）优于目前客户使用的产品。

### 3 结论

(1) 开发了一种高效皮革脱脂剂，最佳配方（以质量分数计）：异构C<sub>13</sub>-醇聚氧乙烯醚RitenT7 30%，表面活性剂X 25%，二丙基庚醇聚氧乙烯醚RitenP7 5%，磺酸4%，乙二醇丁醚10%，三乙醇胺5%，葡萄糖酸1%，去离子水20%。

(2) 通过猪油在脱脂剂中溶解乳化性能、狐狸皮的脱脂性能及客户实际应用测试，该配方优于国

内常用皮革脱脂剂，与国外公司高端皮革脱脂剂水平相当。

### 参考文献

- [1] 马建中. 皮革化学品的合成原理与应用技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009: 86-87.
- [2] 王爱华. 新型皮革脱脂剂OE的应用性能研究[J]. 中国皮革, 2014(15): 20-23.
- [3] 马清河. 皮革脱脂技术应用进展[J]. 河北省科技院学报, 2005, 22(3): 59-62.
- [4] 王笑平, 董海波. 异构醇醚在浓缩羊毛洗涤剂中的应用研究[J]. 中国洗涤用品工业, 2018(8): 38-42.
- [5] 王学川. 皮革毛皮脱脂剂和日用洗涤剂对羽绒品质的影响[J]. 中国皮革, 2018(11): 1-5.
- [6] 董海波. 水基高效脱黄油用清洗剂的开发[J]. 中国洗涤用品工业, 2018(11): 60-64.
- [7] 武锦峰. 皮革脱脂剂及其发展概述[J]. 西部皮革, 2019(17): 43-45.
- [8] 李高峰. 水基高效脱矿物油用清洗剂的开发[J]. 清洗世界, 2018, 34(4): 38-43.

## Development of a Leather Degreasing Agent

Dong Haibo<sup>1</sup>, Chen Linwei<sup>2</sup>, Yang Juan<sup>1</sup>, Zhao Guanghe<sup>1</sup>, Deng Yunhui<sup>1</sup>, Zhao Zongwei<sup>1</sup>, Chen Changxing<sup>1</sup>

(1. Jiangsu Sailboat Petrochemical Co., Ltd, Lianyungang 222000, Jiangsu; 2. Wilmar(China)Oleo Co., Ltd, Lianyungang 222066, Jiangsu)

**Abstract:** A novel leather degreasing agent was prepared by using the RitenT7 and surfactant X as main surfactants, the optimum formula(on the basis of mass fraction) was RitenT7 30%, surfactant X 25%, RitenP7 4%, sulfonic acid 4%, ethylene glycol butyl ether 10%, triethanolamine 5%, gluconic acid 1% and deionized water 20%. By testing of lard oil dissolving, fox skin degreasing and large leather auxiliaries company applying, it is superior to domestic conventional degreasing agents and the comprehensive effect of degreasing can nearly reach the level of similar products abroad.

**Keywords:** RitenT7; surfactant X; degreasing agent; leather





# 赞宇科技 启迪未来

## 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和油脂化工产品研发、生产和销售的高新技术企业,并提供食品安全、环境、职业卫生等第三方检测认证。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、省自然科学基金等一大批科研项目,在科研开发、产品质量检测及科技成果转化等方面有着相当优势。

公司总部位于风景秀丽的杭州市,在浙江乍浦、四川眉山、湖南邵阳、河北沧州等地建有生产基地,已通过质量管理、环境管理、职业健康安全管理体系认证,部分产品已进入国际市场。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,将一如既往的为客户提供优质的产品和服务。

## 公司主要产品 | PRODUCTS |

- AES: 脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠
- AOS:  $\alpha$ -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
- MES: 脂肪酸甲酯磺酸钠
- 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
- SS: 磺化油

# 专利文摘

Patent

赵静 整理

## 一种脂肪酶型水基油墨清洗剂及其制备方法

申请公布号: CN111410864A

申请公布日: 2020.07.14

申请号: 2020103315795

申请日: 2020.04.24

申请人: 西安理工大学

本发明公开了一种脂肪酶型水基油墨清洗剂,按重量份计,包括以下组分:脂肪酶0.2~0.7份,阴离子表面活性剂6~20份,非离子表面活性剂2~10份,碱性助剂2~10份,抗再沉积剂1~10份,增溶剂2~10份,缓蚀剂2~10份,消泡剂0.1~0.4份,去离子水60~85份。先通过多种表面活性剂的复配,形成混合胶团,同时溶解脂肪酶,再另外配成助剂,最后混合,得到环保的脂肪酶型水基油墨清洗剂,制备过程简单,易于批量生产。

## 一种石材污斑清洗剂及其制备方法

申请公布号: CN111394196A

申请公布日: 2020.07.10

申请号: 2020102824143

申请日: 2020.04.12

申请人: 长沙汇泉环境科技有限公司

本发明公开了一种石材污斑清洗剂及其制备方法,非离子表面活性剂2~7份,去离子水30~80份,聚乙烯醇5~10份,氯化钠2~6份,三氯乙烯5~10份,丙酮5~15份,丁酯2~7份,椰子油酸脂1~4份,酶复合稳定剂0.1~0.5份,溶菌酶0.2~0.4份,过氧化物5~15份,二醇单烷基醚3~5份,十二烷基苯磺酸钠2~6份,聚乙二醇3~5份,防腐剂0.1~0.5份,酸性调节剂2~5份,碱性调节剂1~4份,乙醇5~20份,消泡剂2~5份。本发明属于石材清洁技术领域,具体是提供一种高效清除石材油斑污斑、高效杀菌且安全无

害的石材污斑清洗剂。醚3~5份、十二烷基苯磺酸钠2~6份、聚乙二醇3~5份、防腐剂0.1~0.5份、酸性调节剂2~5份、碱性调节剂1~4份、乙醇5~20份、消泡剂2~5份。本发明属于石材清洁技术领域,具体是提供一种高效清除石材油斑污斑、高效杀菌且安全无害的石材污斑清洗剂。

## 一种用于医疗器械抗菌抗毒的复合酶清洗剂

申请公布号: CN111394197A

申请公布日: 2020.07.10

申请号: 2020102863063

申请日: 2020.04.13

申请人: 宿迁盾嘉生物科技有限公司

本发明涉及一种用于医疗器械抗菌抗毒的复合酶清洗剂,包含表面活性剂、复合酶、稳定剂、抗病毒抗菌剂、防锈剂、防腐剂和助剂等。所述表面活性剂为非离子表面活性剂。本发明的配方组成含量分别为脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐1%~10%、烷基苷1%~5%、复合酶1%~5%、酶稳定剂5%~15%、大蒜素0.5%~1%、生姜提取物0.5%~2%、三乙醇胺1%~2%、丙酸钙1%~3%、pH调节剂0.1%~2%、乙醇2%~5%、香精0.1%、色素0.1%,余量为去离子水。本复合酶清洗剂能够迅速有效地分解、清除医疗器械内外所附着的残留物,具有高效杀灭病毒、保护金属表面的作用。

## 一种高效重油污清洗剂及其制备方法以及重油污清洗方法

申请公布号: CN111321418A

申请公布日: 2020.06.23

申请号: 2018115332205

申请日: 2018.12.14

申请人: 中国石油大学(北京)

本发明涉及一种高效重油污清洗剂及其制备方法以及重油污清洗方法。以重量百分比计,该高效重油污清洗剂的原料组成包括:磷酸盐1%~2%、表面活性剂1%~20%、络合剂0.1%~5%、有机碱0.1%~5%、缓蚀剂0.1%~2%、消泡剂0.1%~2%、有机溶剂4%~10%、水余量。本发明还提供了上述清洗剂的制备方法。本发明还提供了一种重油污清洗方法,其是采用上述高效重油污清洗剂通过擦拭、浸泡或喷淋

的方式对重油污进行清洗的方法。本发明所提供的高效重油污清洗剂是一种低磷环保清洗剂，在将磷含量控制在较低水平的同时，仍能够使清洗剂具有高效的清洗性能，并且，该清洗剂具有较好的生物降解性、无金属腐蚀性、无毒性、对漆面无影响等特点。

### 一种铜离子硫化亚铁清洗剂制备方法及清洗方法

申请公布号：CN111394736A

申请公布日：2020.07.10

申请号：2020102727783

申请日：2020.04.09

申请人：北方华锦化学工业股份有限公司

本发明提出一种铜离子硫化亚铁清洗剂制备方法及清洗方法，制备方法包括称取 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ；将 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 用去离子水溶解后加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，得到硫化亚铁清洗剂。清洗时间为24 h，清洗温度为 $15 \sim 30^\circ\text{C}$ 。本发明的清洗剂可以使硫化亚铁的转化率达到80%左右，且该清洗剂配方对环境友好，清洗过程中并没有硫化氢生成，清洗后生成的产物为硫化铜和氢氧化铁，没有自燃性，清洗后生成的溶液对环境无污染。

### 一种常温去蜡清洗剂及其使用方法

申请公布号：CN111363632A

申请公布日：2020.07.03

申请号：2018115873776

申请日：2018.12.25

申请人：山东浪潮华光光电子股份有限公司

一种常温去蜡清洗剂，该清洗剂包括如下质量份数的组分：乙二醇胺5~20份、油酸钠10~15份、椰子油二乙醇酰胺1~10份、乙二醇丁醚1~5份、硅酸钠5~10份、水1~5份、山梨醇5~30份、椰油醇10~25份、十二烷1~5份、十四烷1~5份。实现了在常温下对LED晶片进行清洗去蜡，无需加热，清洗剂对各种材质的衬底以及各种衬底表面蒸镀材料均无腐蚀和破坏作用，保证了产品的质量。由于不用加热，因此有效避免晶片表面若存在活性较大的物质容易与去蜡溶液中某些成分发生化学作用而影响晶片表面结构的现象发生。

### 环保型汽车尾气清洗剂及其制备方法

申请公布号：CN111349481A

申请公布日：2020.06.30

申请号：2020102460768

申请日：2020.03.31

申请人：宜宾中通环保科技有限公司

本发明公开一种环保型汽车尾气清洗剂，包括以下重量份数的原料：甲醇30~40份、乙醇10~20份、丙酮5~10份、聚乙二醇月桂酸酯1~2份、氧化镍/氧化铜/二氧化锡纳米球复合金属催化剂0.01~0.05份、异丙醇10~20份。本发明可有效催化油污及积碳中的可燃物燃烧，例如氮氧化物以及一氧化碳等，提高燃油的燃烧效率，避免排放有害气体。

### 一种果蔬清洗剂

申请公布号：CN111363634A

申请公布日：2020.07.03

申请号：2020101516840

申请日：2020.03.06

申请人：山东海天生物化工有限公司

本发明涉及清洗剂技术领域，具体涉及一种果蔬清洗剂。按重量份计，制备原料至少包括：有机酸1~5份、螯合剂1~2份、表面活性剂3~8份、缓蚀剂0.5~2份、无机碱30~40份、水补足至100份，本发明提供的清洗剂不仅对果蔬的表面具有很强清洗去油污性能，还具有较佳的表面保护性能，无腐蚀性，清洁效果好，具有很强的实用价值。

### 一种低温甲醇洗装置油垢清洗剂

申请公布号：CN111363633A

申请公布日：2020.07.03

申请号：2018115956711

申请日：2018.12.25

申请人：兰州蓝星清洗有限公司

本发明一种低温甲醇洗装置油垢清洗剂，所述的清洗剂以质量份数计：包括三聚磷酸钠1~4份，偏硅酸钠0.3~1份，十二烷基苯磺酸钠0.5~2份，乳化剂0.2~0.5份，次氯酸钠1~5份，乌洛托品0.3~0.6份，乙氧基化烷基硫酸钠

0.2~0.8份,过氧化氢0.2~0.6份,其余为水。所述的乳化剂为烷基酚聚氧乙烯醚OP-10或壬基酚聚氧乙烯醚TX-10,或是两种的混合物。本发明的有益效果:制作方法简便、制作成本低、除油垢效果好、除垢效果稳定、对设备腐蚀小、清洗剂呈弱碱性。

### 一种清洗剂组合物制备工艺

申请公布号: CN111363637A

申请公布日: 2020.07.03

申请号: 2020103519595

申请日: 2020.04.28

申请人: 上海华翰生物科技股份有限公司

本发明涉及一种清洗剂组合物制备工艺,所述工艺包括以下步骤,一,表面活性剂混合物的配置,将表面活性剂与水按照1:1的质量比充分混合,得到表面活性剂混合物。二,清洗剂组合物制备,在35~45°C的条件下,将硅酸酯、酸盐加入表面活性剂混合物中,使得pH值为2~5,在500~2000 r/min的转速下搅拌12~36 h,静置12~24 h,取上层清液继续加入螯合剂、剩余的水,调整pH值至7~9,在500~2000 r/min的转速下搅拌12~36 h,得到清洗剂组合物。本发明制备得到的清洗剂组合物具有更好的洗涤效果。

### 多酶清洗剂及其制备方法和应用

申请公布号: CN111349524A

申请公布日: 2020.06.30

申请号: 2018115736105

申请日: 2018.12.21

申请人: 哈尔滨三联药业股份有限公司

本发明公开了一种多酶清洗剂及其制备方法和应用。本发明的医疗用多酶清洗剂主要由蛋白酶、脂肪酶、纤维素酶、淀粉酶、表面活性剂、有机醇、异噻唑啉酮、苯甲酸钠和水组成。本发明多酶清洗剂可以采用手工清洗、超声清洗或清洗剂清洗等多种清洗方式对包括内窥镜、腹腔镜、手术器械、检查器械、医疗器械、医疗设备、医用织物等多种医疗器械或医疗材料进行高效清洗,能深度清除深藏在医疗器

械内部中的各种污垢,尤其适用于内窥镜、液体输运管等医疗器械的清洗。

### 一种中性瓶塞清洗剂及其制备方法

申请公布号: CN111304024A

申请公布日: 2020.06.19

申请号: 2020103548884

申请日: 2020.04.29

申请人: 郑州孚松科技有限公司

本发明公开了一种中性瓶塞清洗剂及其制备方法,中性瓶塞清洗剂包括的组分有脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠、磺基琥珀酸异癸酯钠、丙氧基羟丙磺酸钠、异辛基硫酸钠、烷基糖苷、脂肪醇聚氧乙烯醚、柠檬酸钠和水,制备方法包括步骤为:向一部分水中加入上述组分并搅拌,再将剩余的水加入并搅拌,得到中性瓶塞清洗剂。通过上述方式,本发明不会破坏瓶塞表面的分子结构,能有效去除瓶塞表面残留的油性脱模剂及隔离剂,具有无毒、无味、无磷、无污染、中性、易漂洗等优点。

### 一种食品残留甲醛清洗剂及其制备方法

申请公布号: CN111378538A

申请公布日: 2020.07.07

申请号: 2018116555304

申请日: 2018.12.31

申请人: 重庆岚灏科技有限责任公司

本发明公开了一种食品残留甲醛清洗剂,按照重量份数计,包括聚丙烯酰胺10~15份、水合肼3~5份、甲醇10~15份、丙酸酐联氨3~5份、尿素3~5份、蓝莓提取物2~3份。食品残留甲醛清洗剂的制备方法,包括以下步骤,A1:制备蓝莓提取物;A2:制备丙烯酸酐联氨高分子化合物;A3:合成清洗剂。本发明中蓝莓果实中有大量的黄酮、多酚、花青素等活性物质,且有较高的抗氧化活性,多酚类和黄酮类化合物具有抗氧化、清除自由基、抗癌、抗菌、抗病毒、抗炎症等广泛的生物活性,增加蓝莓提取物可以有效清除食品中残留的甲醛。



# 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，既实现其洗涤性能，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](http://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



# 2020 洗涤剂基础知识与配方技术培训 通知

“洗涤剂基础知识与配方技术培训”是中国日用化学工业研究院始创并着力推广和实施的一项面向国内洗涤用品行业的在职继续教育培训活动，旨在通过培训帮助国内洗涤剂制造行业从业人员特别是新进入人员掌握洗涤剂的配方原理、分析方法、技术法规和实验操作等基本知识和技能。根据工作安排，中国日用化学工业研究院决定于2020年9月13日—19日举办“2020洗涤剂基础知识与配方技术培训（第七期）”。2020年由于全球性新冠肺炎疫情的影响，市场和消费者对于消毒杀菌类洗涤剂的需求呈现出急速增长态势，根据洗涤剂市场的这一客观变化，本期培训将会针对新冠肺炎疫情防控需求，特别增加消毒杀菌剂的培训内容。

现就本期培训相关事项通知如下：

## 一、培训内容

### 第一阶段：理论授课

- (1) 国内外洗涤剂行业发展现状
- (2) 我国表面活性剂和洗涤剂国家标准体系及最新国家标准
- (3) 洗涤剂产品常用表面活性剂分析
- (4) 洗涤剂常用表面活性剂性能及制备
- (5) 洗涤剂基础知识（配方原理、配方实例、洗涤助剂、性能评价）
- (6) 液体洗涤剂生产工艺及常用设备
- (7) 消毒杀菌洗涤剂的配方设计和原材料选择
- (8) 讨论及答疑

### 第二阶段：实验室操作

- (1) 洗衣液、餐具洗涤剂、消毒杀菌剂配方设计、配制演示和实际操作
- (2) QB/T 4970-2016 中电位滴定法测定表面活性剂和洗涤剂中离子型活性物含量，并与两相滴定法作对比
- (3) GB/T 13174-2008 洗衣液去污力测定
- (4) GB 9985-2000 餐具洗涤剂去污力测定（仲裁法）
- (5) GB/T 13173-2008 洗涤剂中总活性物含量测定
- (6) GB/T 13173-2008 洗涤剂发泡力的测定（Ross-Miles 法）
- (7) GB 11276-2007 表面活性剂临界胶束浓度的测定

### 第三阶段：参观及交流

- (1) 参观中国日用化学工业研究院、国家洗涤用品质量监督检验中心、中国化妆品工业协同研究中心和中国日用化学工业信息中心等进行现场交流。

## 二、授课教师

本次培训授课教师由中国日用化学工业研究院专家及部分特邀行业专家担任。

## 三、培训时间

本期培训定于2020年9月13日至19日举办，时间7天。

## 四、培训地点

中国日用化学工业研究院（山西省太原市迎泽区文源巷34号）。

## 五、培训费用

每人人民币5000元（含报名费、资料费、授课费、实验操作费、培训期间餐费、参观费、证书费、增值税税费等）。

本期培训期间的住宿由培训班秘书处统一安排，费用自理。具体住宿细节在报名成功后，培训班秘书处会单独通知。

## 六、参加人员

各洗涤剂生产企业和相关单位从事研发、生产、分析、质检以及市场推广的部门负责人、业务骨干、技术人员和分析检测人员等。

## 七、培训证书

完成培训并通过考核的学员可根据个人实际情况向中国日用化学工业研究院申请颁发《配方工程师资格证书》，共有助理配方工程师（初级）、配方工程师（中级）、高级配方工程师（高级）3个级别。该证书是持证人员具备相关专业理论与应用能力的有效证件，表明持证人员具备相应认证的技术水平与应用能力。

## 八、报名方式

请有意参加本期培训的人员于www.ridci.cn网站下载并填写《报名回执表》，并请于2020年8月20日之前以电子邮件方式发送至培训班秘书处，并请同时通过电子邮件提交本人高清2寸照片（分辨率300dpi）。报名成功之后，培训班秘书处会通过电子邮件发送正式的报到通知和详细日程安排。

## 九、缴费方式

请将培训费用通过银行汇至以下账户（汇款用途请注明“2020培训费+个人姓名”，汇款后请将汇款底单发送电子邮件至peixun@ridci.cn）：

账户：中国日用化学研究院有限公司

账号：0502 1211 0903 6402 936

开户行：中国工商银行太原市迎泽支行

汇款用途：“2020培训费+个人姓名”

## 十、培训班秘书处

中国日用化学工业信息中心

地址：山西省太原市迎泽区文源巷34号（030001）

电话：0351-4076945

电邮：peixun@ridci.cn

网址：www.ridci.cn

联系人：弓昕老师（15235158122）

台秀梅老师（13209805149）



## 异味、重污垢、杀菌、防腐蚀 赢创工业与公共设施清洁解决方案

在工业与公共设施清洁领域，赢创通过其不断开拓的领先精神，针对中国本地市场特点，特别研制出一系列创新的绿色表面活性剂，它们帮助您高效完成每一次的清洗过程，生物可降解材料的使用更能实现您对环境保护的承诺和消费者的安全诉求。

TEGO® Sorb系列对于气味的超高捕捉能力使得各种异味无处遁迹，REWOCID®对于环境中各种细菌及霉菌均有高效的杀灭作用，而TEGOTENS®和REWOQUAT®能满足对各种极端条件下的高效清洗要求。

赢创特种化学(上海)有限公司  
家居护理事业部  
中国上海莘庄工业区春东路55号  
201108

欲了解更多信息，请直接联系我们  
电话 +86 21 6119-3748  
[www.evonik.com/household-care](http://www.evonik.com/household-care)

赢创. 创新原动力。



# ANN CORE



## 北京安洁康生物科技有限公司 是专注于食品安全领域产品开发和服务的提供商

安洁康是北京市高新技术企业，汇集了行业优秀人才。在食品工业安全消毒清洗和食品检测等领域令业界同行瞩目。

倡导并推动中国食品工业绿色、平安、生产线的建设 —— 是安洁康人的使命！

地址：北京市丰台区东大街20号南门（军安消毒研究中心）

电话：010-5266 5066



[www.anncore.com](http://www.anncore.com)