

洗衣凝珠配方的研发与优化

林凯

(上海喜赫精细化工有限公司, 上海 201620)

摘要: 环氧丙烷 (PO) 嵌段脂肪酸甲酯乙氧基化物 (FMEE) 无凝胶化现象, 冷水易溶, 具有优异的渗透力和控泡能力, 在洗涤过程中可缩短衣物浸泡时间, 提高漂洗效率, 并能达到省时节水的效果。以非离子表面活性剂 PO 嵌段 FMEE 和阴离子表面活性剂伯烷基磺酸钠 PAS-80 作为洗衣凝珠基础液的主要成分, 通过单因素试验确定了 FMEE 和 PAS-80 按照质量比 1:1 复配可获得最佳的净洗效果。

关键词: 嵌段; FMEE; 凝胶化; 低泡沫; 洗衣凝珠

中图分类号: TQ649

文献标志码: A

文章编号: 1008-1100 (2022) 08-0006-04

DOI: 10.19482/j.cn11-3237.2022.08.02

The research and optimization of formulation for laundry bead

LIN Kai

(Shanghai Xihe Fine Chemical Co., Ltd., Shanghai 201620, China)

Abstract: The PO blocked fatty acid methyl ester ethoxylates (FMEE) is soluble in cold water and has excellent permeability and foam control ability, which has no gelation phenomenon. The FMEE can reduce the soaking time of clothes, improve the washing efficiency and save time and water in the washing process. PO blocked FMEE and anionic surfactant PAS-80 were used as the main cleaning ingredients in the base solution of laundry beads. PO blocked FMEE and PAS-80 can get the best cleaning effect according to 1:1 compounding through single factor test.

Key words: blocked; FMEE; gelation; low foaming; laundry beads

洗衣凝珠又称洗衣胶囊, 是一款专为机洗设计的产品, 作为“第三代洗衣技术”, 其特有的低泡浓缩配方, 不仅在方便程度上远超洗衣液和洗衣粉, 从清洁效力方面, 具有投放方便、定量分装、多效合一和外型时尚等特点, 日益受到年轻消费者的青睐。

洗衣凝珠将超浓缩洗衣液包裹于水溶性薄膜中, 遇水即溶无残留, 使用时直接将凝珠丢入洗衣机内, 这就要求洗衣凝珠的原料遇水即溶, 低泡易漂。环氧丙烷 (PO) 嵌段脂肪酸甲酯乙氧基化物 (FMEE) 无凝胶化现象, 冷水易溶, 具有优异的控泡性能, 易于漂洗并能增强衣服之间的摩擦力, 有利于对顽固污垢的去除, 提高机洗的效率, 其各种性能适用于洗衣凝珠的制作与加工^[1]。以非离子 PO 嵌段脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 和阴离子伯

烷基磺酸钠 PAS-80 作为洗衣凝珠的主体成分, 通过实验确定了这 2 种原料的最佳比例。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PO 嵌段 FMEE (TEXZO-98, 固含量 98%)、伯烷基磺酸钠 PAS-80 (固含量 80%)、脂肪酸甲酯乙氧基化物磺酸盐 (FMES, 固含量 70%)、无磷乙二胺二邻苯基乙酸钠 (EDDHA-Na), 均为工业品, 上海喜赫精细化工有限公司; 椰子油酸、嵌段聚醚 L61 和 L64, 工业品, 上海清奈实业有限公司; 甘油、丙二醇、甲酸、氯化钙和一乙醇胺, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 蛋白酶、纤维素酶以及淀粉酶, 诺维信生物技术有限公司; 炭黑污布、蛋白污布和皮脂污布, 中国日用化学工业研究院。

收稿日期: 2022-04-22

作者简介: 林凯 (1992-), 男, 硕士, 主要从事日用化学品的研发与应用工作。

XPR 精密电子天平，梅特勒托利多科技（中国）有限公司；RHLQ-II 立式去污机，上海银泽仪器设备有限公司；罗氏泡沫仪，上海隆拓仪器设备有限公司；电热恒温水浴锅，太仓永进实验仪器有限公司；Sigma 702 自动表面张力仪，上海大昌洋行有限公司，WSD-3G 白度仪，上海时和仪器有限公司。

1.2 测试方法

1.2.1 泡沫性能

参照 GB/T 17462—1994 方法测试。罗氏泡沫仪测试质量分数为 0.25% 待测溶液，测定温度为 $(40 \pm 1)^\circ\text{C}$ ，以液流停止后 30s 和 3min 所形成的泡沫毫升数表示结果。

1.2.2 凝固点

参照 GB/T 3535—2006 方法测试。待测样品原液置入试管中，低温条件下放置 1h，将试管 90° 倾斜放平，5s 无明显流动即为凝固状态，记录出现凝固状态的温度。

1.2.3 凝胶范围

将表面活性剂配制成质量分数分别为 10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80% 以及 90% 的水溶液，搅拌均匀，观察流动性，不流动即为凝胶现象发生。

1.2.4 乳化性能

考虑衣物污垢以动植物油为主，将花生油和猪油按照质量比 1:1 混合均匀，取 10g 混合油与 50mL 的 10g/L 的表面活性剂溶液置入 100mL 烧杯，高速搅拌 5min 后，记录油水分离 10mL 的时间。

1.2.5 表面张力

采用自动表面张力仪测定 1% 试样水溶液的表面张力。

面张力。

1.2.6 润湿性与渗透性测试

参照标准 HG/T 2575—94 方法测试。无外力存在下，标准帆布片轻放于 0.2% 待测溶液表面，记录从样布放入到完全润湿所需时间和开始沉降的时间。

1.2.7 亲水亲油平衡值 (HLB) 测试

根据水数法，在 1,4-二氧六环与苯溶剂体系测试 HLB 值。

1.2.8 分散力

采用分散指数法测定钙皂分散力。取 50mL 0.5% 的油酸钠和 300mL 硬水于带塞量筒中，加入一定数量的待测溶液，至量筒内液体无沉淀无絮凝物。按照式 (1) 计算分散指数，分散指数越小，分散力越好。

$$\text{LSDP}\% = m_{\text{分散剂}} / 0.25 \quad (1)$$

式中， $m_{\text{分散剂}}$ 为消耗分散剂的质量。

1.2.9 去污性能

参照 GB/T 13174—2008 方法测试。立式去污机在 30°C 条件下对炭黑、蛋白和皮脂这 3 种污布进行去污试验。将洗涤前后的白度差值除以标准洗衣液洗涤前后的白度差值，计算出去污指数。

2 结果与讨论

2.1 PO 嵌段 FMEE 基础性能

分别测试 PO 嵌段 FMEE 的凝固点、HLB 值、泡沫、渗透力、乳化力以及分散力等基础指标，并与同类型的丙二醇嵌段聚醚 L61、L64 和几种常用的非离子脂肪醇聚氧乙烯醚 AEO-7、十碳醇聚氧乙烯醚 1009 和异构十三碳醇聚氧乙烯醚 1309 进行比较，所得结果见表 1。

表 1 FMEE 与其他表面活性剂的性能对比

名称	HLB 值	凝固点 / $^\circ\text{C}$	30s 泡高 /mL	3min 泡高 /mL	表面张力 /(mN/m)	润湿性 /s	渗透力 /s	乳化力 /mL	分散力 /%	浊点 / $^\circ\text{C}$	凝胶 现象
FMEE	12.1	-5	5	0	27.0	5	9	6	80	60	无
L61	3.3	-20	1	0	40.0	不润湿	不沉降	12	246	24	无
L64	14.8	10	4	0	41.5	不润湿	不沉降	12	382	58	无
AEO-7	12.2	11	132	125	27.8	12	15	5	60	45	明显
1309	13.2	19	101	88	27.5	8	13	6	53	68	明显
1009	14.5	10	85	70	28.0	6	11	8	82	69	不明显

由表 1 可知, PO 嵌段 FMEE 的润湿性和渗透性非常优异, 好于 AEO-7、1309 和 1009 等表面活性剂, PO 嵌段 FMEE 能快速润湿纤维表面, 沿污垢边缘渗透进入污垢与纤维结合处, 降低纤维表面张力减弱污垢与纤维的结合力, 可以加速污垢的剥离^[2]。PO 嵌段 FMEE 分子结构中同时具有环氧乙烷和环氧丙烷结构, 结构与 L61 和 L64 相似^[3], 具有低发泡的特点, 泡沫明显低于 AEO-7 等非离子表面活性剂, 有利于机洗的过水漂洗。低泡沫也可增加衣物在洗衣机内的相互摩擦, 有助于对污垢的清洗。另外 PO 嵌段 FMEE 在任何温度范围内均没有凝胶化的点, 适用于纺织品的冷水洗涤^[4]。在乳化和分散力方面, PO 嵌段 FMEE 的乳化力介于 AEO-7 和 1309 之间, 由于碳链较短, 分散力较差, 分散性能不如 AEO-7 和 1309。

2.2 PO 嵌段 FMEE 与 PAS-80 复配的去污效果

非离子类型表面活性剂在清洗过程中, 表现出优异的乳化和耐硬水的性能, 缺陷是持久力不够^[5], 非离子表面活性剂是通过亲水亲油端, 将污垢乳化成微乳颗粒并悬浮于工作液中, 随着污垢脱落量的增加, 非离子表面活性剂消耗的越多, 导致净洗力下降严重^[6]。阴离子型表面活性剂的亲水基带负电荷, 可以与带负电荷的污垢产生静电排斥作用, 与带正电荷的污垢产生静电吸引作用, 2 种静电作用都可将污垢松动并加速剥离脱落^[7]。因此将非离子和阴离子复配是提高洗涤工作液耐久性的有效途径。伯烷基磺酸钠 PAS-80 渗透与清洗力强, 选择伯烷基磺酸钠 PAS-80 作为阴离子类表面活性剂与低泡沫 PO 嵌段 FMEE 复配, 并通过单因素试验确定 PO 嵌段 FMEE 和 PAS-80 的最佳用量比例。不同比例 FMEE 与 PAS-80 的去污性能对比见表 2。

表 2 不同比例 FMEE 与 PAS-80 的去污性能对比

	1	2	3	4	5	6	7
FMEE	100%	85%	65	50%	35%	15%	0
PAS-80	0	15%	35%	50%	65%	85%	100%
去污指数 (炭黑)	13.12	13.85	15.55	17.72	17.18	14.90	15.28
去污指数 (蛋白)	5.37	5.31	7.02	7.09	7.35	8.20	8.78
去污指数 (皮脂)	15.97	14.69	14.71	13.52	10.38	9.92	7.52

由表 2 可知, PO 嵌段 FMEE 对皮脂污垢的去污效果较明显, 说明非离子表面活性剂的乳化作用有利于油脂的清洗。阴离子表面活性剂 PAS-80 对蛋白污垢的去污明显, 被氧化的蛋白质污垢层是一种拒水、拒油的坚固硬膜, 阴离子表面活性剂对该类型污垢有剥离的作用^[8]。综合 3 种污垢的去污表现, 以 PO 嵌段 FMEE 和伯烷基磺酸钠 PAS-80 按照 1:1 复配作为主洗表面活性剂成分。

2.3 洗衣凝珠基础液的配方

根据 2.2 的实验结果, 以 PO 嵌段 FMEE 和伯烷基磺酸钠 PAS-80 按照 1:1 作为洗衣凝珠基础液的主洗剂成分, 复配其他必要的助洗剂成分, 得到洗衣凝珠基础液的配方 (见表 3), 通过改变填充剂的用量, 获得 2 种成本的配方。

表 3 基础液配方

类别	名称	配方比例	
		低成本	高成本
非离子表面活性剂	脂肪酸乙氧基化物 FMEE	17	32
阴离子表面活性剂	伯烷基磺酸钠 PAS80	17	32
防串色剂	FMES	8	12
助洗剂	油酸	2.5	2.5
防沉积剂	乙二醇二邻苯基乙酸钠	2.5	2.5
中和剂	一乙醇胺	1	1
填充剂	丙二醇	10	8
填充剂	甘油	40	8
助洗剂	蛋白酶	0.2	0.2
助洗剂	淀粉酶	0.2	0.2
助洗剂	纤维素酶	0.2	0.2
稳定剂	甲酸	1	1
稳定剂	氯化钙	0.02	0.02
其他	香精色素杀菌剂	适量	适量

将各种原料用均质混合机混合为液体洗涤剂, 利用 NZC-530 型凝珠自动灌装机采用 PVA 水溶性膜进行灌装, 制得单腔洗衣凝珠, 每颗净重 8g, 其中低活性物含量的洗衣凝珠每颗成本约 0.15 元, 高活性物含量的洗衣凝珠每颗成本约 0.3 元, 参考

QB/T 5658—2021 标准测试洗衣凝珠的相关性能指标见表4。

表4 洗衣凝珠性能指标

	低活性物	高活性物
外观	颗粒饱满	颗粒饱满
pH值(1%水溶液)	7.45	7.32
总磷	0	0
抗压值	850N	850N
观察机洗泡沫	低泡沫	低泡沫
搅拌破膜速率/25℃	<280s	<280s
去污力	标准洗衣液 5 倍	标准洗衣液 10 倍

3 结论

(1) PO 嵌段 FMEE 的润湿性和渗透性要好于 AEO-7、1309 和 1009 等非离子表面活性剂,泡沫低,没有凝胶化的点,适用于民用纺织品的冷水洗涤。PO 嵌段 FMEE 的乳化力介于 AEO-7 和 1309 之间,分散力不如 AEO-7 和 1309。

(2) PO 嵌段 FMEE 对皮脂污布的去污效果较明显,阴离子表面活性剂伯烷基磺酸钠 PAS-80 对蛋白污垢的去污明显,PO 嵌段 FMEE 与阴离子类型的伯烷基磺酸钠 PAS-80,按照 1:1 用量复配后有最佳的清洗效果。

参考文献

- [1] 孙建军.无磷洗涤助剂的研究进展[J].精细与专用化学品,1999,17(24):20-21.
- [2] 巨敏,李宏伟,张晨,等.荧光增白剂在洗涤剂中的应用研究[J].精细与专用化学品,2012,20(2):45-46.
- [3] 唐安喜.低泡沫环氧丙烷封端 FMEE 的合成与性能研究[J].精细与专用化学品,2022,30(3):38-42.
- [4] 徐铭勋.脂肪酸甲酯乙氧基化物及其磺酸盐的生产技术与应用[J].化学工业,2012,30(7):30-32.
- [5] 唐安喜.二元催化剂在脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 合成中的应用[J].中国洗涤用品工业,2022(2):34-39.
- [6] 王书斌.化学清洗与表面活性剂[J].化学清洗,1997(5):5.
- [7] 贾宇航.表面活性剂的复配及其在除油清洗中的应用[J].天津化工,2013,27(6):24-27.
- [8] 冯鹏耀,武守营,胡啸林,董玲,陈名扬.高效渗透剂的制备及应用[J].印染,2018,44(17):28-31.

《工业能效提升行动计划》发布

2022年6月24日,工业和信息化部、发展改革委等6部门联合发布《工业能效提升行动计划》(以下简称《行动计划》)。《行动计划》包含9大部分内容:总体要求、大力提升重点行业领域能效、持续提升用能设备系统能效、统筹提升企业园区综合能效、有序推进工业用能低碳转型、积极推动数字能效提档升级、持续夯实节能提效产业基础、加快完善节能提效体制机制和保障措施。

《行动计划》提出主要目标是:到2025年,重点工业行业能效全面提升,数据中心等重点领域能效明显提升,绿色低碳能源利用比例显著提高,节能提效工艺技术装备广泛应用,标准、服务和监管体系逐步完善,钢铁、石化化工、有色金属、建材等行业重点产品能效达到国际先进水平,规模以上工业单位增加值能耗比2020年下降13.5%。能尽其用、效率至上成为市场主体和公众的共同理念和普遍要求,节能提效进一步成为绿色低碳的“第一能源”和降耗减碳的首要举措。同时,结合产业发展实际提出一系列具体目标,到2025年,新增高效节能电机占比达到70%以上,新增高效节能变压器占比达到80%以上,新建大型、超大型数据中心电能利用效率(PUE)优于1.3,工业领域电能占终端能源消费比重达到30%。

《行动计划》聚焦重点用能行业、重点用能领域和重点用能设备,分业施策,分类推进,系统提升工业能效水平;加强全链条、全维度、全过程用能管理,强化标准引领和节能服务,协同提升大中小企业、工业园区能效水平;统筹优化工业用能结构、数字赋能等对节能提效的促进作用,全面提升工业能效基础。具体提出7个方面任务:

一是大力提升重点行业领域能效。加强重点行业能量系统优化、余热余压利用、可再生能源利用、公辅设施改造等。持续开展国家绿色数据中心建设,提高网络设备等信息处理设备能效。推进跨产业跨领域耦合提效协同升级。二是持续提升用能设备系统能效。围绕电机、变压器、锅炉等通用用能设备,持续开展能效提升专项行动,加大高效用能设备应用力度,加强重点用能设备系统匹配性节能改造和运行控制优化。三是统筹提升企业园区综合能效。实施重点用能行业能效“领跑者”制度,探索打造超级能效工厂。强化工业企业、园区能效管理,加强大型企业能效引领作用,提升中小企业能效服务能力,系统提升产业链供应链综合能效水平。四是有序推进工业用能低碳转型。加强用能供需双向互动,统筹用好化石能源、可再生能源等不同能源品种,积极构建电、热、冷、气等多能高效互补的工业用能结构。五是积极推动数字能效提档升级。充分发挥数字技术对工业能效提升的赋能作用,推动构建状态感知、实时分析、科学决策、精确执行的能源管控体系,加速生产方式数字化、绿色化转型。六是持续夯实节能提效产业基础。着力提升节能技术装备产品供给水平,大力发展节能服务,积极构建绿色增长新引擎,培育制造业绿色竞争新优势。七是加快完善节能提效体制机制。健全完善工业节能有关政策、法规、标准,强化节能监督管理和诊断服务,夯实工业能效提升基础。

(申桂英)