



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

CHINA CLEANING INDUSTRY

中国洗涤用品工业

个人与家居清洁护理



- 洗衣凝珠
- 洗碗珠
- 宠物沐浴珠
- 泡脚珠

专业凝珠ODM/OEM

地址：佛山市三水区中心科技工业园区大塘园A区77-3号

电话：0757-81220390

网址：www.jingliang-pod.cn

ISSN 1672-2701



第 **4** 期
2022

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。

Sunshine 日光

中国 北京

万华化学 护理化学业务部

Unicap K45 & Unicap K41M 分散剂，丙烯酸类聚合物

高品质聚合物分散剂和抗再沉积剂，为家庭护理和工业及公共设施清洁提供更具竞争力的产品及解决方案。

Unicap TU35 增稠剂，聚氨酯微乳液技术

高效的聚氨酯流变改性剂，柔顺剂、酸性清洁剂、护理抛光剂等配方体系，为产品提供突出的流变效果。



家庭护理和工业
及公共设施清洁



个人护理



卫生(SAP)

万华化学集团股份有限公司，全球化工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。

万华化学集团股份有限公司 护理化学业务部

地址：中国上海市浦东新区秀浦路2500号6号楼11F 电话：+86-021-22151581

邮箱：bmcl@whchem.com 网址：www.whchem.com





德源(中国)高科有限公司
Teck Guan(China) Ltd

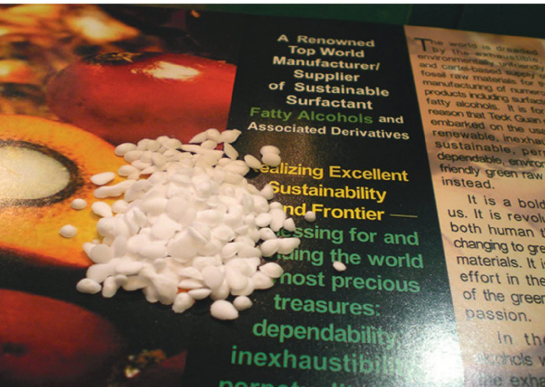
大型的蜡酯脂肪醇生产基地



德源集团始源于马来西亚，成立至今已有 80 余年，由 100 多家跨行公司组成，主要涉及资源基础工业、大型农业等行业，拥有大片棕榈种植园，是一家具备很强的资金实力和较高科技开发水平的大型企业。德源（中国）高科以棕榈仁油、棕油及椰油为原料，年生产高纯度脂肪酸13万吨（含1万吨油酸）、天然脂肪醇10万吨，同时联产 1.7 万吨食品级甘油。现增加的脂肪粉生产装置也已投产。

德源采用的是蜡酯处理技术，运用德国鲁奇的设备，确保产品质量的稳定性。

由于公司主要的资源取自光合作用，因此我们是向自然取得非地球、永续性的财富，进而滋养社会。



天然脂肪醇 C₈、C₁₀、C₁₂、C₁₄、C₁₆、C₁₈、C₈/C₁₀、C₁₂/C₁₄、C₁₆/C₁₈

天然脂肪酸 C₈、C₁₀、C₈/C₁₀、C₁₂/C₁₄、C₁₆/C₁₈、植物油酸

食品级甘油 99.5%

天然蜡酯 C₈+C₈、C₁₀+C₁₀、C₈+C₁₀、C₁₂+C₁₂、C₁₄+C₁₄、C₁₂+C₁₄、C₁₆+C₁₆、C₁₈+C₁₈、C₁₆+C₁₈

脂肪粉 A、AA、AAA

地址: 江苏省南通市如皋港区德源路一号
电话: +86-0513-87589955
传真: +86-0513-87583388
网址: <http://www.teckguan.com/cn>

SWIPE 藍威寶®

以清洁穿梭机为标准

1965年联通美国国家航空航天局研制出藍威寶®
作清洁太空穿梭机和去除引擎油污之用。



·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



得閒睇睇,
乜都識洗!

公司是具有50多年研究、制造、检测、服务日用化学行业经验的高科技研究单位，研发并生产了多种防腐、防霉、杀菌、消毒和功能性添加剂。

公司将凭借多年的技术经验及科研力量，竭诚为洗涤行业用户提供配方、生产、质控等全面服务及系统解决方案。



织物及家居除螨专家 非农药除螨方案

R-301除螨抑菌剂，植物提取、增效复合、强效除螨，经中国疾病预防控制中心寄生虫病预防控制所检测：0.1%用量驱螨率、灭螨率，达到检测A级

专注微生物控制与检测研究 多项目防腐防霉剂国家标准起草单位

技术支持

防腐技术服务 · 微生物问题应急处理 · 在线微生物监控
原料评估检测 · 环境消毒及优化方案 · 专业水检测设备提供

服务领域

个人洗护 织物洗涤 家居清洁 工业清洁 餐具果蔬 婴童洗护

产品系列

防腐防霉剂	消毒杀菌剂	除螨避蚊剂
织物除螨剂	环境消毒剂	抗紫外线剂
表面活性剂	荧光增白剂	护肤抗敏剂

地址：上海市宝庆路20号 邮编：200031
Add：20 Baoqing Road Shanghai China
Website：www.sliri.com.cn

电话：021-64710892 64372070 111
传真：021-64335100
E-mail：chenyijun@sliri.com.cn

德国AB酶制剂公司

全系列洗涤剂酶

BIOTOUCH®



专业酶制剂研发制造及应用推广
匠心经营 百年德企

蛋白酶

去除蛋白
污渍

- 肉类
- 蛋黄
- 草渍
- 血渍

淀粉酶

去除淀粉
污渍

- 小麦和玉
米淀粉
- 糕点类
- 粥类

脂肪酶

去除脂肪
污渍

- 黄油, 油, 猪
油, 油脂类
- 身体脂肪
- 化妆品

甘露聚糖酶

去除甘露聚糖
污渍

- 巧克力布丁
- 调味品
- 各类加工食品
- 化妆品

果胶酶

去除果胶
污渍

- 果酱污渍
- 果肉污渍

纤维素酶

含棉类产品净白
及护理等功效

- 超强净白
- 去除毛球
- 护色, 提升质感
- 极强的稳定性

高品质洗涤剂酶

增强洗涤效能

降低碳排放



英联酶制剂贸易(上海)有限公司

地址: 上海市长宁路1189号长宁来福士
广场T2座2802室

电话: +86 21 60676888

传真: +86 21 60676884

网站: www.abenzymes.com/cn/

邮箱: abechina@abenzymes.com





让我们生活的更好

佛山市博维环保材料有限公司，是一家专业从事 PVA 水性薄膜应用研究、开发、生产和销售的企业。

公司致力于绿色环保新型材料的研发及应用，致力于传统包装材料的升级、创新与替代，致力于实现可持续发展的未来。通过多年的努力，公司作为水溶包装的开拓者，已成为行业的领航企业；在可期的未来，公司会达到国际先进水平，成为水溶包装领域的技术规范者。我们以“成就客户”为基本理念，努力理解客户诉求，聚焦于水溶包装应用服务，为客户提供一站式水溶包装解决方案，让客户从我们的服务中得到价值，成就客户的梦想。



50000m²工厂



自主实验室



优秀的业务拓展团队



无尘生产车间



自主研发专利

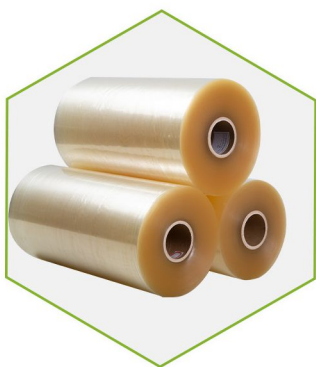


国内外知名品牌



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

水溶包装一站式解决方案



水溶膜



凝珠包装机



洗衣凝珠

“烷基糖苷 APG”的时代到来了



GreenAPG 发凯

中国日用化学工业研究院是国家“八五”（两步法）

“九五”（一步法）烷基糖苷 (APG) 攻关项目的承担单位

上海发凯化工有限公司成功实现了 GreenAPG “万吨级”产业化

技术显专业 品质更优良

- ★ 烷基糖苷 (APG) 是由来源于玉米和土豆淀粉的葡萄糖和来源于椰子油的脂肪醇制成的非离子表面活性剂，属于天然、绿色产品。
- ★ GreenAPG 产品表面张力低，去污力强，配伍性能好，泡沫丰富、细腻、稳定、溶解性好，耐强碱和电解质，有良好的增稠能力。
- ★ GreenAPG 产品与皮肤相容性好，对人体非常温和，能显著改善配方体系的温和性，无毒、无刺激，易生物降解。
- ★ GreenAPG 产品可广泛用于高档香波、儿童香波、洗面奶、沐浴露、餐洗、水果蔬菜清洗剂等民用洗涤用品、化妆品及工业硬表面清洗、农药乳化、分散等领域。
- ★ 低碳 GreenAPG 有突出的耐碱性能，应用于工业清洗剂中。

上海发凯化工有限公司（中国日化院上海分院）

生产、销售地址：上海市金山区亭林镇林宝路 318 号

邮编：201505

电话：021-67231369 67233055 传真：021-37910201

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

网址：www.shfinechem.com

保富乐 MES

脂肪酸甲酯磺酸盐

创新改变生活



卓越的去污性能



绿色环保



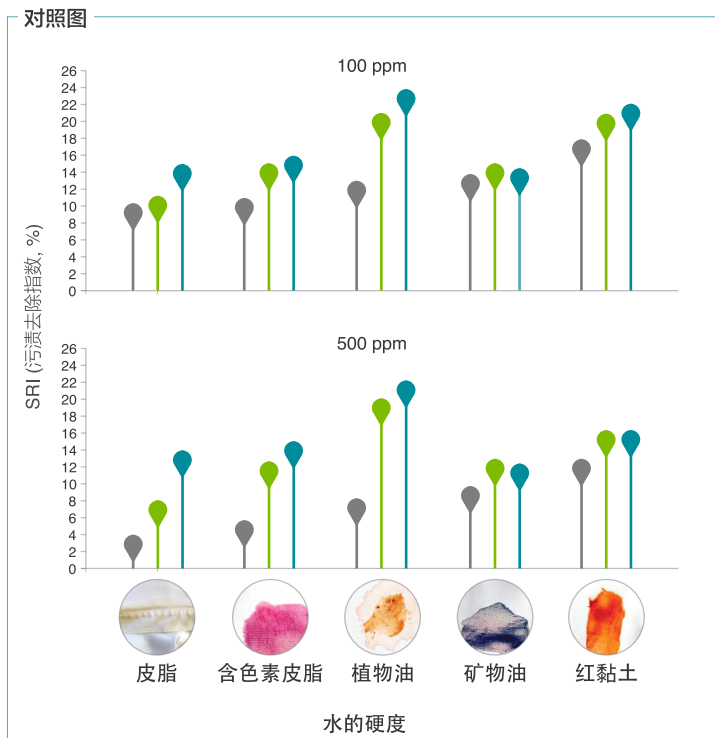
对皮肤温和



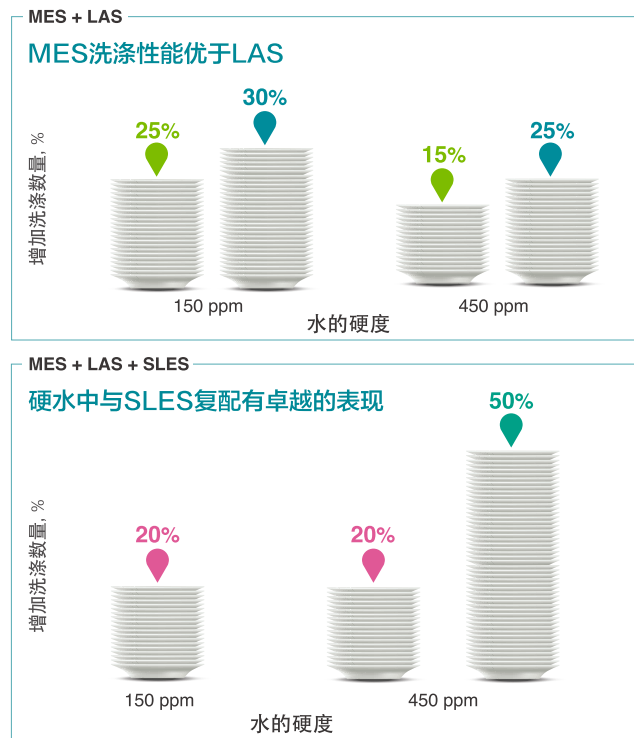
可再生资源



洗衣去污能力



餐具洗涤能力



LAS 100% 保富乐 MES

50% 保富乐 MES + 50% LAS

90% 保富乐 MES + 10% SLES

45% 保富乐 MES + 45% LAS + 10% SLES

扫描二维码查询





液晶型表面活性剂乳液方案



Ucegel PE 950X + Ucefactant MAP 65

不添加遮光剂、不添加油脂，用表面活性剂基础体系即可轻松获得乳液外观。

安全、温和。天然植物来源。不含游离胺、不含二噁烷、不含游离丙烯酰胺，符合日化产品要求。

方便配方师灵活打造新产品，赋予产品非一般的外观，丰富产品的衍生概念。

无硅油方案中加入各类油性调理剂不影响泡沫状态及配方稳定性。

应用方向：
可广泛应用于各类洗发水、沐浴露及洗面奶等个人护理品配方。



液晶型表面活性剂乳液



让你的 嗅觉感官 探索更多

iberchem
爱伯馨

多年来，爱伯馨一直专注研发应用于各类洗涤产品的香精，为产品提供多样化的香型选择，同时受到广大客户及消费者的钟爱。

NeoCaps[®]
香精微胶囊技术

NeoPure[®]
抗恶臭技术

了解更多关于爱伯馨的独家香精技术：

iberchem.com/technologies

广州爱伯馨香料有限公司
广州市经济技术开发区东江大道191号
T. +86 20 82069363/78 - F. + 86 20 82069158
iberchem@iberchem.com.cn - www.iberchem.com



绿伞
EVER GREEN

消毒净护 专利技术 杀菌

绿伞GMC 离子协同复合体系创新引入高性能精密材料专利技术,帮助多种洗涤助剂达成协同与合作,发挥各自功能却互不干涉。

绿伞GMC 清洁系列 在有效清洁及消毒的同时保护表面,深层养护,配方安全无毒,味道清新不刺鼻,使用便捷,满足家庭多元化的清洁需求,时尚的外观受到了新一代年轻消费者的喜爱。



北京绿伞化学股份有限公司
BEIJING LVSAN CHEMISTRY CO.,LTD

● 全国性疫情防控重点保障企业

☎ 010 58711200

北京绿伞化学股份有限公司始创于1993年,是一家集研发、生产、销售于一体的高新技术企业,总部设在中关村永丰产业基地,在平谷和大连拥有两个现代化的生产基地。至今已获得38项专利项目证书,是北京市的专利试点企业。产品涵盖衣物洁护、厨房洁护、卫浴洁护、家居洁护和个人洁护等五大类别上百种产品。

📍 北京市海淀区永丰产业基地永澄北路2号院1号楼B座



lvsan.tmall.com



Unicap[®] TCF2

聚氨酯微乳液护色技术

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



织物
护色



织物
鲜艳持久



防串色
功能



阴非离子
兼容



2021年《中国洗涤用品工业》《中国油脂化工》合订本还有少量库存，
预定从速！

征订启事



《中国洗涤用品工业》

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

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



《中国油脂化工》

本杂志内容包括棕榈油、脂肪酸、脂肪醇、甘油等油脂油料市场分析，中国油脂化工行业进出口统计数据，油脂为原料的衍生物的研究与应用，关于油脂化工的综述，重要的市场咨询等。为油脂化工行业企业之间的信息和技术交流提供服务。

订阅方式 1

微信订阅，请扫二维码



订阅方式 2

全国各地邮局均可订阅

邮发代号：80-631

订阅方式 3

发行部订阅热线：

(010) 65262961-8015



溢倍净C系列 洗涤用纤维素酶

天然生物原料助力洗涤剂清洁护理双重功效
深层去污、洗护合一、除旧翻新、精准无损



广东溢多利生物科技股份有限公司

地址：中国广东省珠海市南屏科技工业园屏北一路8号
电话：86-756-8676888 传真：86-756-8680250 邮编：519060
电邮：vtr@vtrbio.com 网址：www.gym.yiduoli.com



《中国洗涤用品工业》第三届编委会

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

顾问：（按姓氏拼音首字母为序）

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

编辑委员会：（按姓氏拼音首字母为序）

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



编辑委员会：（接上页）

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

I&I委员：（按姓氏拼音首字母为序）

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

《中国洗涤用品工业》第三届编委会

青年编委：（按姓氏拼音首字母为序）

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

轻工行业职业能力评价 行业基地招募



中国洗涤用品工业协会开展轻工（洗涤）行业相关职业（工种）能力评价项目，现招募直属行业基地，面向企业职工、院校学生以及相关职业（工种）的从业人员开展评价工作。

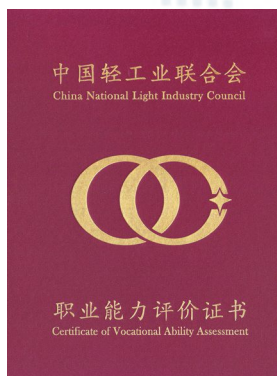
申报流程

材料递交 → 资格审批 → 实地检查 → 结果公示 → 授牌认证

行业基地职能

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

实体证书展示



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

证书优势

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

联系人：吕秀媛、郭伟疆

电话：(010) 65262961-8013

邮箱：claralv@ccia-cleaning.org



扫码了解基地申报

中国洗涤用品工业协会 2022年下半年活动安排

活动时间	活动名称	活动地点
6月	第十五届中国油脂化工行业年会	待定
7月	中国洗协2022年“科技·创新·人才”大会（包含政策法规专家会、期刊编委会、信息统计、新闻报道工作会、乡村振兴活动）	乌鲁木齐
9月27日	中国洗协第八届第六次理事会	南京国际会议中心
9月27-29日	第42届（2022）中国洗涤用品行业年会、2022（第十五届）中国国际日化产品原料及设备包装展览会（CIMP）	南京国际会议中心 南京国际博览中心
10月	第二届中国洗协宠物清洁护理分会暨宠物清洁护理发展论坛、乡村振兴活动	待定
	第八届（2022）工业与公共设施清洁行业年会	待定
	I&I清洁分会“清洁原理及实务技术提高班”	待定

如有合作意向，欢迎洽谈！



会议会展商务合作：

联系人：王旭 010-65262961-8003



期刊订阅：

联系人：宋宇 010-65262961-8015



加入洗协会员：

联系人：强雯 010-65262961-8006



杂志投稿：

联系人：吕秀媛 010-65262961-8013

加入洗协行业交流群：

联系人：申晓亮 17310247010（微信同号）

2022

《中国洗涤用品工业》

CHINA CLEANING INDUSTRY

1984年创刊 月刊

2022年第4期 总第253期

目次

行业报道

洗涤用品行业持续优化升级，加深环保低碳底色成就高质量发展

..... 汪敏燕（25）

研究与应用

碱异构化亚麻酸合成共轭亚麻酸

..... 付若凝，徐坤华，樊 晔，等（28）

蓝风铃香精微胶囊的制备及其在洗衣液中的应用

..... 沈 轲，李桂华，姜瑞琳（34）

“以油养肤”——双连续相卸妆油

..... 李 梦，刘 芬，彭 玉，等（44）

一种洗毛剂产品的开发

..... 董海波，康 健，李 岩，等（48）

乳品行业生产设备的清洗技术研究

..... 王颖瑞，闫雷雷，杨 涛（52）

综述

纳米磷酸钙在口腔护理产品中的应用初探

..... 童 星，杜永卫，张 咪（58）

阳离子表面活性剂在工业清洗中的应用研究

..... 李高峰，李立国（64）

- ✿ 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

主管单位：中国轻工业联合会

主办单位：中国洗涤用品工业协会

社 长：郭伟疆

主 编：郭伟疆

责任编辑：郭伟疆 吕秀媛

美 编：姚 硕

广告经理：王 皓

封面图片：佛山菁亮日化用品有限公司

编辑出版：《中国洗涤用品工业》杂志社

出版日期：2022年4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) 65262961-8001

广告热线：13264086824，18611745310

订阅热线：(010)65262961-8015（宋宇）

E-mail: gwj@ccia-cleaning.org

邮发代号：80-631

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

广告发布登记：京工商广登字20170063

发 行：北京市报刊发行局

国内订阅：全国各地邮局或本刊发行部

印 刷：廊坊市佳艺印务有限公司

国内定价：50元/期

国外定价：15美元/期

技术与市场

功能性清洁产品去污力的测定

薛伟, 由维山, 孟丽君, 等 (71)

近红外光谱技术快速测定手洗餐具洗涤剂中总活性物

周小龙, 杨朝晖 (77)

洗衣凝珠水溶包装膜的储存及使用

张一庆 (82)

杂志稿约

《中国洗涤用品工业》杂志稿约

(88)

版权声明:

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

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



中国洗协
微信二维码



中国洗协网站
手机版二维码

把握行业脉动 服务行业发展

中国洗涤用品工业协会简介

中国洗涤用品工业协会成立于1983年9月, 是民政部评定的国家4A级协会。协会会员由中国境内从事清洁用品、表面活性剂、专用助剂、油脂化工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: 中国洗涤用品工业协会肥皂分会; 中国洗涤用品工业协会洗涤剂分会; 中国洗涤用品工业协会表面活性剂专业委员会; 中国洗涤用品工业协会科学技术专业委员会; 中国洗涤用品工业协会油脂化工分会; 中国洗涤用品工业协会技术装备专业委员会; 中国洗涤用品工业协会工业与公共设施清洁分会; 中国洗涤用品工业协会助剂分会; 中国洗涤用品工业协会宠物清洁护理分会。

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

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

入会热线: 010-65262961转8006



Industry News

The Detergent Industry Continues to Optimize and Upgrade, Deepening the Environmental Protection and Low-carbon Background to Achieve High-quality Development

WANG Minyan (25)



Research & Application

Synthesis of Conjugated Linolenic Acids by Alkali Isomerization of Linolenic Acids

FU Ruoning, et al (28)

Preparation and Application of Microcapsules of Bluebell Fragrance in Laundry Detergent

SHEN Ke, et al (34)

"Nourish Skin with Oil" — Double Continuous Phase Makeup Remover Oil

LI Meng, et al (44)

Development of a Wool Washing Agent Product

DONG Haibo, et al (48)

Study of Cleaning Technology in the Dairy Production Equipment

WANG Yingrui, et al (52)



Review

Preliminary Application of Calcium Phosphate Nanoparticles in Oral Care Products

TONG Xing, et al (58)

Study of Cationic Surfactant Applied in Industrial Cleaning

LI Gaofeng, et al (64)

Technology & Market

Determination of Functional Cleaning Product Detergency

XUE Wei, et al (71)

Rapid Determination of Total Active Substances in Hand Washing Dishwashing Detergent by Near Infrared Spectroscopy

ZHOU Xiaolong, et al (77)

Storage and Use of Water-Soluble Packaging Film for Laundry Beads

ZHANG Qing (82)

Contribution Wanted

China Cleaning Industry Invites Contribution

(88)

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) 82149869

Fax: (010) 65121880

E-mail: gwj@ccia-cleaning.org

ISSN 1672-2701

Price: USD 15



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宝路318号

电话：021-67231369 57234100

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

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

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

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

产品种类及性能

品名	GREENAPG PC [®] 0810	GREENAPG PC [®] 0814	GREENAPG PC [®] 1214	GREENAPG IC [®] 06	GREENAPG IC [®] 08	GREENAPG IC [®] 0810	FC-39	FC-40
外观（室温）	浅黄色液体	浅黄色液体	浅黄色液体或膏体	琥珀色液体	琥珀色液体	浅黄色液体	琥珀色液体	浅黄色液体
固含量（%）	≥50.0	≥50.0	≥50.0	75±2	60±1	65±1	40±1	40±1
pH （10%水溶液）	11.5~12.5	11.5~12.5	11.5~12.5	7~9	7~9	10~12	7.5~9.5	7.5~9.5
黏度 cp (20°C)	≥100	≥1000	≥3000	≥500	≥100	≥2000	≤100	≤100
泡沫 (mm)	30"	540	530	500	0	120	495	0
	3'	490	510	490	0	50	415	0
	5'	440	500	480	0	20	340	0
耐碱性 g/L	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[®] 0810、0814和1214为天然醇烷基糖苷，主要用于个人、家居清洁及保护用品，如香波、浴液、洗面奶、洗手液、餐具及果蔬清洁剂等。GREENAPG IC[®] 0810、08和06为工业用耐碱烷基糖苷；FC-39和FC-40为工业用耐碱、无泡两性表面活性剂；可用于金属、玻璃、啤酒瓶、食品机械、纺织精炼等工业清洗领域。

洗涤用品行业持续优化升级， 加深环保低碳底色成就高质量发展

由人民网·人民健康主办的2022年“国民消费”系列圆桌座谈近日在北京举行。在“展望洗涤领域新趋势 探索行业发展新共识”专场座谈会上，中国洗涤用品工业协会理事长汪敏燕就我国洗涤用品行业发展现状、浓缩洗涤产品的发展与前景等话题，分享了自己的观点。

“我国是全球洗涤剂的生产 and 消费大国，近年来，洗涤用品不仅应用在织物护理、餐具清洁等传统领域，还向工业与公共设施清洁、宠物清洁等新领域拓展。”汪敏燕介绍，相关数据显示，行业产品结构正在从普通洗涤剂向功能性、高附加值产品转型，企业营业能力显著增强，行业经济效益持续向好。“目前中国洗涤用品工业已形成产业链完整、配方工艺优化升级、本土自主品牌市场占有率稳步提高、技术进步不断加快、创新能力持续增强的战略布局”。

随着低碳时代的到来，汪敏燕认为，中国洗涤用品未来将以液体化、浓缩化、功能化、绿色化、更安全为主基调，并将市场端呈现五个趋势：一是绿色环保，消费者更加关注洗涤产品原料是否安全健康；二是功能性强，消费者对洗涤



汪敏燕
中国洗涤用品工业协会 理事长

产品的需求已由传统单一的清洁功能转向对衣物护理功能的重视；三是市场细分，逐渐出现适合母婴、老人、宠物等特殊消费群体的产品，无刺激、无异味的高技术洗护产品不断涌现；四是抗菌抑菌，伴随公共消杀防护意识的普及，消杀

产品由小众产品跃升为生活必需品；五是时尚便捷，年轻消费群体选购洗涤产品时更注重良好的体验感，洗衣凝珠、洗衣留香珠、机用洗碗剂、防串色片等新型洗涤剂越来越受欢迎。

“绿色低碳”是近年来频频出现在洗涤领域的热词，据汪敏燕解释，浓缩洗涤剂与普通洗涤剂相比，体积更小，去污力更强，生产、包装、仓储、运输成本更低，碳排放更少，符合绿色消费的发展方向。

“为推动浓缩洗涤剂绿色化发展，我们协会联合中国轻工业联合会于2009年7月发布了我国首个“浓缩洗衣粉标志”，旨在鼓励会员企业使用绿色可循环原料，采取清洁生产工艺，推广浓缩化产品，合力降低能源消耗，减少污染物和温室气体的排放。”她补充道，“协会发布的《中国洗涤用品工业“十四五”高质量发展指导意见

（2021年-2025年）》也明确要求，企业主体应该通过技术创新开发出更多浓缩且高效的产品，采用更简便、更紧凑的可回收包装，推动生产方式绿色化，实现绿色循环低碳发展。”

汪敏燕表示，在政策引导和绿色消费势趋推动下，我国洗涤行业将持续实施增品种、提品质、创品牌的“三品”战略，协会也将继续引导企业落实“双碳”目标，利用协会的各项活动平台，倡导行业研发推广绿色原料、绿色产品、绿色工艺和减塑、再生资源应用技术。“我相信，在当前新一轮科技革命的推动下，产业发展方式将进一步升级，不断涌现新产业、新业态、新增长点”。（冯斯正）

责任编辑：蔡熊更
来源：人民网·人民健康



嘉宾精彩观点陆续发布，敬请期待！

2022两会 全国两会 人民网 人民优选

洗涤用品行业持续优化升级，
加深环保低碳底色，成就高质量发展。



汪敏燕

中国洗涤用品工业协会
理事长

2022两会 全国两会 人民网 人民优选

践行绿色消费市场主体责任，
铺就全链条生态发展之路。



何丽明

纳爱斯集团党委书记、
董事长兼总裁

2022两会 全国两会 人民网 人民优选

绿色低碳是中国洗涤用品行业发展大事，
需多方助力同心同行。



陈凯旋

立白科技集团董事长

2022两会 全国两会 人民网 人民优选

关注消费者美好生活需求，
促进洗涤用品行业绿色低碳高质量发展。



秦东言

宝洁织物与家居护理部
研发高级总监

2022两会 全国两会 人民网 人民优选

强化科技支撑，扩大绿色供给，
推动绿色浓缩洗涤用品创新发展。



郑月明

全国人大代表、
联泓新科董事长

2022两会 全国两会 人民网 人民优选

加强基础研究与浓缩化创新
助力洗涤用品行业走上绿色发展快车道。



姚晨之

中国日用化学研究院有限公司
副总工程师、
全国表面活性剂和洗涤用品标准化
技术委员会秘书长、
国家洗涤用品质量检验检测
中心主任



碱异构化亚麻酸合成共轭亚麻酸

付若凝¹ 徐坤华² 樊晔¹ 方云^{1*} 方银军²

1.江南大学合成与生物胶体教育部重点实验室, 化学与材料工程学院, 江苏无锡, 214122;

2.赞宇科技集团股份有限公司, 浙江杭州, 310030

摘要: 采用碱异构化法从 α -亚麻酸(LN)合成共轭亚麻酸(CLN), 用紫外和红外光谱表征产物, 并用气相色谱分析产物中CLN的百分含量。用紫外吸光度监控, 考察了催化剂种类和用量、溶剂种类和用量、异构化反应时间及温度对CLN含量的影响。实验结果表明, 当 $m(\text{LN}) : m(\text{KOH}) : V(\text{EG}) = 1 : 1.6 : 10$ 时在 160°C 下异构化反应100 min, CLN含量最高可达40.0%。CLN粗产品经尿素包含后CLN含量可达74.3%, 而经低温分步结晶处理CLN含量可达90%以上。

关键词: 共轭亚麻酸; 亚麻酸; 碱异构化; 尿素包含; 低温结晶

中图分类号: TQ216 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701(2022)04-28-06

共轭亚麻酸(CLN)是一类十八碳共轭三烯酸的总称, 由多种位置和几何异构体组成^[1,2]。CLN

比共轭亚油酸(CLA)具有更强的生理活性, 其抗癌、抗氧化、降血糖及降胆固醇等功能被用于医药及营养添加剂^[1-5]。CLN以甘油酯的形式天然存在, 富含于桐籽^[6]、苦瓜籽^[7]、石榴籽^[8]等植物种子中, 但其不易水解且后期分离提纯困难, 故从植物种子

基金项目: 国家自然科学基金(No.21606107)和赞宇科研基金(2022-13)资助

通信作者: 方云, E-mail: yunfang@126.com



中富集CLN的收率低^[2]。目前主要采用化学法^[9]和生物法^[10,11]合成CLN,生物法选择性高但特异酶不易获得且过程烦琐和副产物较多,而化学法收率虽较低^[12,13]但步骤简单且易于量产。化学法主要包括碱异构化法、化学合成法和脱水法。碱异构化天然 α -亚麻酸(LN)是目前合成CLN的高效方法,常用的催化剂为叔丁醇钾和KOH等^[12,13],常用的溶剂为乙二醇(EG)、丙三醇等^[5]。2000年Igarashi等^[13]在KOH-EG体系中异构化合成CLN的收率为22.5%,后期经改进有所提高^[9]。本文将LN为原料,考察碱异构化法中催化剂种类和用量、溶剂种类和用量、异构化时间和温度的影响,并探讨其分离纯化。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

尿素、氢氧化钾、叔丁醇钾、氯化钠、无水乙醇、95%乙醇、乙二醇、丙三醇、无水乙醚,均为AR,购自国药集团化学试剂有限公司;LN(73%)根据文献方法^[14]从亚麻籽油(市售食品级)中提取;超纯水(18.2M Ω ·cm),南京艾普瑞UPW-30UV超纯水机制备。

TU-1950型双光束紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;GC9720型气相色谱仪,温岭市福立分析仪器有限公司;Nicolet 6700型红外光谱仪,美国赛默飞世尔科技有限公司;DF-101S型集热式磁力搅拌器,金坛市荣华仪器制造有限公司。

1.2 碱异构化合成CLN

将LN、碱和溶剂按一定比例加入三口烧瓶中,在N₂保护下加热至指定温度后,回流反应一定时间。产物冷却至室温,用2 mol/L盐酸酸化至pH

为2~3,经无水乙醚萃取及饱和食盐水洗涤至中性后,用无水Na₂SO₄干燥、过滤后得到棕褐色油状固体,即为CLN粗产物。

1.3 尿素包合法富集CLN

在80℃、N₂保护、搅拌回流的条件下,将尿素全部溶解在95%乙醇中,然后滴加CLN粗产物的95%乙醇溶液,滴加完毕后继续回流1 h。冷却至室温后置于-18℃包合结晶10 h,快速抽滤并将滤液旋转蒸发去除溶剂乙醇。产物用2 mol/L盐酸酸化至pH为2~3,经无水乙醚萃取及饱和食盐水洗涤至中性后,用无水Na₂SO₄干燥、过滤后旋蒸得到CLN棕褐色油状固体。

1.4 低温分步结晶法富集CLN

根据脂肪酸熔点差异^[16],称取5 g的CLN粗产物,加入一定体积的溶剂(甲醇、乙醇、丙酮)在指定温度下结晶一定时间,迅速抽滤,收集晶体并再加入上述溶剂,于33℃进行二次结晶,1 h后迅速抽滤得到CLN白色晶体。

1.5 CLN的分析方法

称取50 mg白色晶体CLA于试管中,加入1 ml三氟化硼-甲醇溶液,于沸水浴中加热3 min,冷却至室温后用1 ml无水乙醚萃取,充分摇匀后加入3 ml饱和食盐水,静置至溶液分层,取乙醚层经无水Na₂SO₄干燥后用气相色谱分析各组份含量,以面积归一化法计算产物中各组份峰面积百分比^[17]。气相色谱条件:PEG-20000毛细管柱(60 m×0.32 mm),FID检测器,柱温240℃,进样器温度280℃,检测器温度280℃;载气(N₂)柱前压0.14 MPa,载气(N₂)流速0.1 ml/min,进样量0.4 μ L^[18]。采用涂膜法测定其红外光谱。用无水乙醇配制0.01 g/L的CLN溶液,利用紫外分光光度计测定其紫外光谱。

2 结果与讨论

2.1 CLN结构鉴定与含量分析

图1为CLN白色晶体及CLN粗产品的紫外光谱图, 268 nm处为共轭三烯的特征吸收峰, 归因于CLN的 $\pi-\pi^*$ 跃迁; 234 nm处为共轭二烯的特征吸收峰, 归因于未完全共轭LN的 $\pi-\pi^*$ 跃迁^[18]。图2为CLN和LN的红外光谱图, 3018 cm^{-1} 和1654 cm^{-1} 处分别对应不饱和碳氢(=CH)和碳碳双键(C=C)的伸缩振动峰, 1710 cm^{-1} 处为羰基(C=O)的特征吸收峰, 992 cm^{-1} 附近为共轭三烯的特征吸收峰, 而967 cm^{-1} 处对应共轭二烯的特征吸收峰^[9]。CLN白色晶体和LN经甲酯衍生化后的气相色谱见图3, 根据色谱柱极性以及各组分极性进

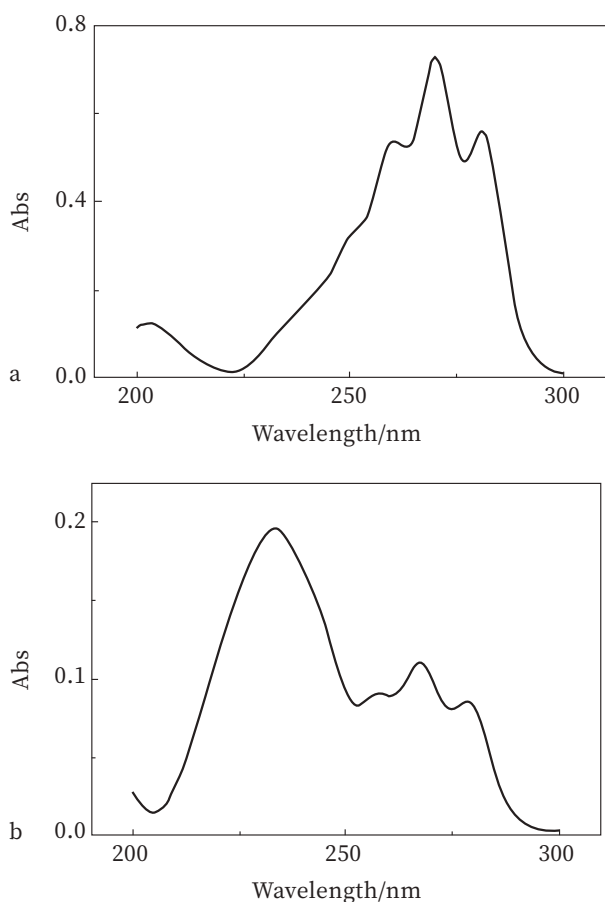


图1 CLN白色晶体 (a) 和CLN粗产品 (b) 的紫外光谱图

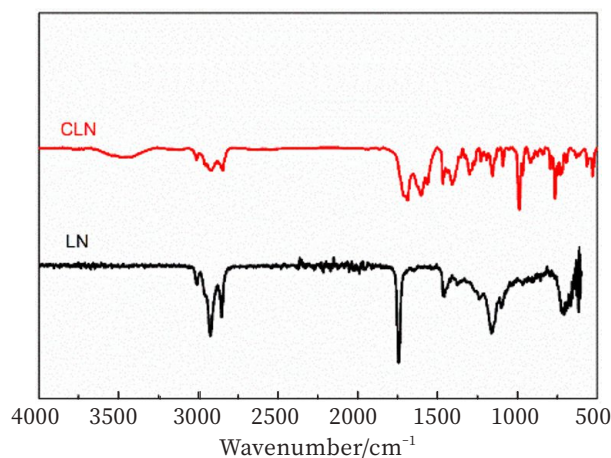


图2 CLN和LN的红外光谱图

行综合判断^[19], 左图中保留时间在28~35 min的峰群为CLN组分, 面积归一化法计算面积百分比为90.0%; 右图中保留时间在26~28 min的峰群为

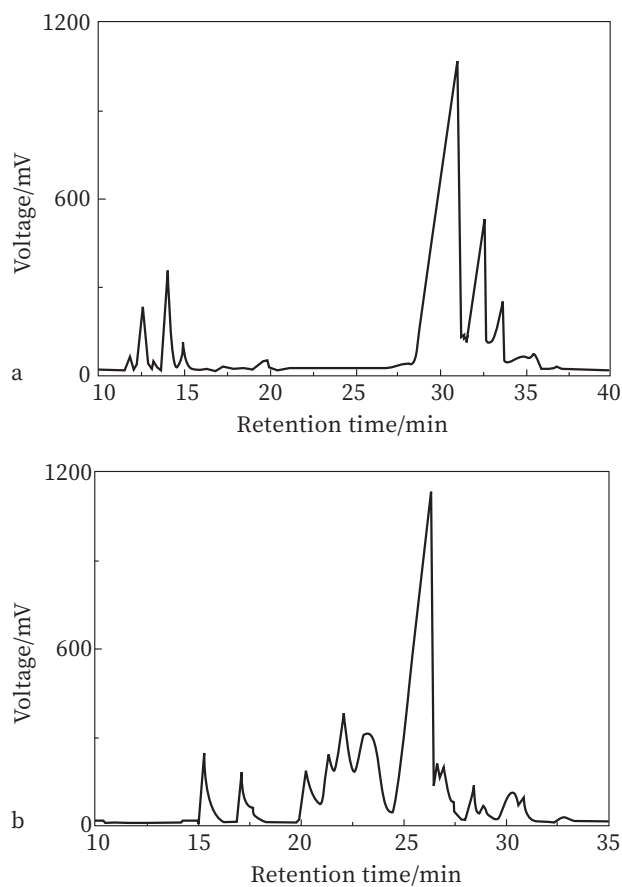


图3 CLN (a) 和LN (b) 甲酯衍生化产物的气相色谱图

LN组分^[14]，面积百分比为73.0%。

2.2 合成条件的影响

以EG为溶剂及KOH为催化剂，考察投料比、异构化时间和温度对CLN含量的影响，以紫外吸光度法计算的CLN含量结果见表1。CLN含量随反应时间延长和温度升高均先增加后减小，这是因为延长时间和升高温度虽然可以使异构化更加充分，但也会使LN、CLN等分子发生聚合^[9]；CLN含量随 $m(\text{LN}) : m(\text{KOH})$ 及 $m(\text{LN}) : V(\text{EG})$ 减小而增大，但过度添加碱及增大溶剂比例均会增大消耗。LN在KOH-EG体系中适宜异构化条件为 m

(LN) : $m(\text{KOH})$: $V(\text{EG}) = 1 : 1.6 : 10$ 、反应温度160℃、反应时间100 min，此时产物中CLN含量为40.0%，CLN收率为52.3%。在上述优化条件下，分别以丙三醇和叔丁醇钾替换EG和KOH，异构化结果见表2，发现两者的CLN含量均

表2 溶剂和催化剂种类对碱异构化结果的影响

催化剂	溶剂	CLN含量/%
KOH	丙三醇	39.4
	乙二醇	40.0
叔丁醇钾	丙三醇	25.2
	乙二醇	26.3

表1 KOH-EG体系中异构化条件对CLN含量的影响

$m(\text{LN})/\text{g}$	$m(\text{KOH})/\text{g}$	$V(\text{EG})/\text{ml}$	t/min	$T/^\circ\text{C}$	CLN含量/%
1	1	10	40	180	4.2
1	1	10	60	180	5.5
1	1	10	80	180	10.3
1	1	10	100	180	22.5
1	1	10	120	180	20.4
1	1	10	40	160	3.5
1	1	10	60	160	7.9
1	1	10	80	160	16.8
1	1	10	100	160	36.9
1	1	10	120	160	34.9
1	1	10	40	140	4.3
1	1	10	60	140	6.2
1	1	10	80	140	13.9
1	1	10	100	140	17.8
1	1	10	120	140	17.9
1	0.4	10	100	160	20.2
1	0.8	10	100	160	27.9
1	1.2	10	100	160	38.6
1	1.6	10	100	160	40.0
1	2	10	100	160	40.1
2	1	10	100	160	33.2
1.5	1	10	100	160	34.9
0.5	1	10	100	160	40.3

不如KOH-EG体系。

2.3 尿素包合法富集CLN

改变CLN粗产物、尿素和95%乙醇的比例探索包合的适宜条件。由表3可知, $m(\text{CLN粗产物}) : m(\text{尿素}) : V(95\% \text{乙醇}) = 1 : 2.5 : 8$ 时, 富集效果最好, CLN含量由粗产物中的40.0% 提高到74.3%。

表3 不同尿素包合条件富集物中CLN含量

$m(\text{CLN粗产物}) : m(\text{尿素}) : V(95\% \text{乙醇})$	CLN含量/%
1 : 0.5 : 4	43.7
1 : 1.5 : 4	55.4
1 : 2.5 : 4	57.9
1 : 0.5 : 8	55.7
1 : 1.5 : 8	66.2
1 : 2.5 : 8	74.3
1 : 3.5 : 8	70.4

2.4 低温分步结晶法纯化CLN

根据表4中各物质的熔点差异分别考察了 $m(\text{CLN粗产物}) : V(\text{乙醇}) = 1 : 2$ 、 $1 : 3$ 、 $1 : 5$ 、 $1 : 7$ 、 $1 : 9$, 时间为4 h、6 h、8 h、10 h、12 h、24 h, 温度为 -18°C 、 -5°C 时所得纯化晶体中CLN的含量, 发现 $m(\text{CLN粗产物}) : V(\text{乙醇}) = 1 : 3$ 时, 在 -18°C 结晶6 h效果最好, CLN含量由40.0%提高到77.4%。继续以 $m(\text{CLN粗产物}) : V(\text{乙醇}) = 1 : 3$ 在 33°C 下结晶1 h, CLN含量可以提高到88.3%。重复上述操作, CLN含量可以提高到90%以上。在上述优化条件下, 分别以甲醇和丙酮替换乙醇, 两者富集的CLN含量均低于乙醇体系。

图4为粗产品、尿素包合富集物和低温分步结晶富集物中CLN含量, 可见两种方法均可有效提高产品中CLN的含量, 结晶法更有利于深度纯化CLN。

表4 CLN粗产品中主要成分的熔点

物质	熔点/ $^\circ\text{C}$
α -共轭亚麻酸	48 ^[20]
β -共轭亚麻酸	71 ^[20]
亚麻酸	-12 ^[21]
亚油酸	-5 ^[21]
油酸	13.4 ^[21]

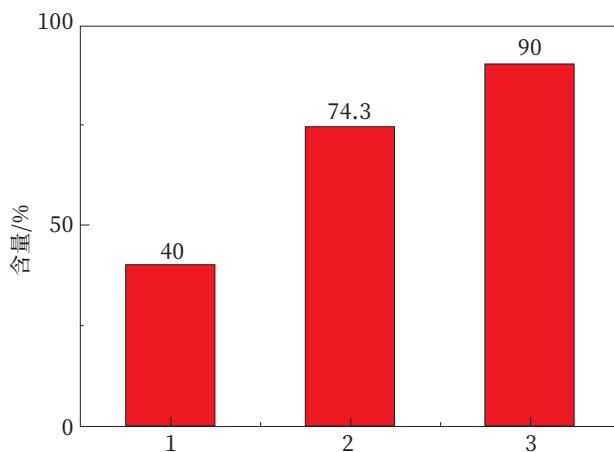


图4 粗产品、尿素包合富集物和低温分步结晶富集物中CLN含量

3 结论

本文以LN为原料, 通过碱异构化法合成了CLN, 考察催化剂种类和用量、溶剂种类和用量、异构化时间和温度对碱异构化过程的影响, 发现以EG为溶剂, KOH为催化剂, $m(\text{LN}) : m(\text{KOH}) : V(\text{EG}) = 1 : 1.6 : 10$ 时在 160°C 下反应100 min异构化结果最好, CLN的含量可达40.0%。当 $m(\text{CLN粗产物}) : m(\text{尿素}) : V(95\% \text{乙醇}) = 1 : 2.5 : 8$ 时, 尿素包合富集结果最明显, CLN含量为74.3%。采用低温分步结晶法在 -18°C 和 33°C 分步富集, CLN含量可以提高到90%以上。碱异构LN合成CLN及其提纯过程操作简单, 产物富集率高, 易于量产。

参考文献

- [1] DUBEY K, SHARMA G, KUMAR A. Conjugated Linolenic Acids: Implication in Cancer[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(22): 6091-6101.
- [2] 彭永健, 许新德, 张莉华, 等. 共轭亚麻酸的研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2015(1): 165-170.
- [3] ZOU C, SHI H, LIU X, et al. Conjugated Linolenic Acids and Nutraceutical Components in Jiaogulan (*Gynostemma pentaphyllum*) Seeds[J]. LWT - Food Science and Technology, 2016, 68: 111-118.
- [4] 朱光贞, 杨波, 杨芹, 等. 乳酸菌源共轭亚麻酸的分离制备[J]. 中国油脂, 2019, 44(1): 86-91.
- [5] 高红丽, 曹莹, 陈振宇, 等. 共轭亚麻酸的制备、表征和生物活性研究进展[J]. 化学通报, 2007, 70(2): 96-104.
- [6] 林珍红. 桐油酸精制工艺的研究[J]. 化学工程与装备, 2015, (11): 34-36.
- [7] 刘旭庆, 黄永忠, 张海霞, 等. 苦瓜籽中脂肪酸的分离鉴定与比较[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2004, 40(1): 50-52.
- [8] 苗利利, 仇农学, 庞福科, 等. 不同提取方法对石榴籽油中石榴酸含量的影响[J]. 中国油脂, 2009, 34(3): 6-8.
- [9] 马红超, 初婷婷, 张锐, 等. 碱催化异构化制备共轭亚麻酸的研究[J]. 大连工业大学学报, 2010, 29(2): 130-132.
- [10] 陈海琴, 杨波, 陈卫, 等. 一株假小链双歧杆菌及其制备共轭亚油酸或共轭亚麻酸的应用: CN 106148230[P]. 2016-11-23.
- [11] WANG D H, WANG Z, LE K P, et al. Potentially High Value Conjugated Linolenic Acids (CLnA) in Melon Seed Waste[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(37): 10306-10312.
- [12] SUZUKI R, NOGUCHI R, OTA T, et al. Cytotoxic Effect of Conjugated Trienoic Fatty Acids on Mouse Tumor and Human Monocytic Leukemia Cells[J]. Lipids, 2001, 36(5): 477-482.
- [13] IGARASHI M. Newly Recognized Cytotoxic Effect of Conjugated Trienoic Fatty Acids on Cultured Human Tumor Cells[J]. Cancer Letters, 2000, 148(2): 173-179.
- [14] 张巧云, 马养民. 花椒籽油高纯度 α -亚麻酸提取[J]. 粮食与油脂, 2011(7): 21-24.
- [15] 张敏, 曹庸, 黄如义. 桐油酸精制的初步研究[J]. 生物质化学工程, 2007, 41(2): 35-37.
- [16] 罗庆华, 宋英杰, 王海磊, 等. 低温结晶法富集鳃鱼内脏油中多不饱和脂肪酸[J]. 中国油脂, 2015, 40(10): 36-39.
- [17] 袁高峰, 陈小娥, 李铎. 共轭亚麻酸甲酯化方法的比较和优化[J]. 中国粮油学报, 2011, 26(10): 70-74.
- [18] 傅伟昌, 陈尚卫, 顾小红, 等. 葡萄籽油的脂肪酸分布分析及共轭亚麻酸的鉴定[J]. 中国油脂, 2009, 34(5): 79-83.
- [19] GONG M, WEI W, HU Y, et al. Structure Determination of Conjugated Linoleic and Linolenic Acids[J]. Journal of Chromatography B, 2020, 1153: 122292.
- [20] BERG J, COOK N E, TRIBBLE D L. Reinvestigation of the Antioxidant Properties of Conjugated Linoleic Acid[J]. Lipids, 1995, 30(7): 599-605.
- [21] CORNELIUS A S, YERRAM N R, KRATZ D A, et al. Cytotoxic Effect of Cis-parinaric Acid in Cultured Malignant Cells[J]. Cancer Research, 1991, 51(22): 6025-6030.

Synthesis of Conjugated Linolenic Acids by Alkali Isomerization of Linolenic Acids

FU Ruoning¹, XU Kunhua², FAN Ye¹, FANG Yun^{1,*}, FANG Yinjun²

1. The Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids (Ministry of Education), School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu;

2. Zanyu Technology Group CO., Ltd., Hangzhou 310030, Zhejiang

Abstract: Conjugated linolenic acids (CLN) are synthesized by alkali isomerization of α -linolenic acid (LN), and the structure of CLN is identified by ultraviolet and infrared spectroscopy, the yield of CLN is determined by gas chromatography. Monitored by ultraviolet absorbance, effects of catalyst types and dosages, solvent types and dosages, isomerization times and temperatures on the CLN levels are investigated. Experimental results show that the highest content of CLN of 40.0% in crude products is obtained under appropriate conditions of $m(\text{LN}) : m(\text{KOH}) : V(\text{EG}) = 1 : 1.6 : 10$ at 160°C for 100 min. A 74.3% content of CLN is enriched through urea inclusion of the crude CLN product, while more than 90% by low-temperature stepwise crystallization.

Keywords: conjugated linolenic acid; linolenic acid; alkali isomerization; urea inclusion; low-temperature crystallization



蓝风铃香精微胶囊的制备及其在洗衣液中的应用

沈轲 李桂华 姜瑞琳

合肥芯能相变新材料科技有限公司，安徽合肥，230088

摘要：本实验开发了一种以蓝风铃香精为芯材，以异佛尔酮二异氰酸酯和三乙醇胺为壁材单体的芳香微胶囊。利用扫描电子显微镜(SEM)、激光粒度仪，分别表征了芳香微胶囊的微观形貌，研究了乳化剂种类、芯材和壁材比例对于微胶囊工艺的影响，得到了优选工艺，粒径分布分析(DLS)测试表明其D50粒径为 $2.694\mu\text{m}$ 。傅里叶红外光谱(FTIR)和紫外可见光光谱证明蓝风铃香精被包裹在微胶囊中，并且包埋率为86.15%。热重分析(TGA)显示所制备芳香微胶囊的初始分解温度为 192.90°C 。将所得蓝风铃微胶囊应用于洗衣液中，进行了洗涤测试，并通过感官评价，测试了洗衣液用芳香微胶囊的缓释效果。当复合蓝风铃微胶囊和黏合剂PU用量1:1时，在洗涤晾干后放置72h感官分值为3.82，120h后感官分值为3.44，可实现香精长效缓释。

关键词：芳香微胶囊；异佛尔酮二异氰酸酯；聚脲；缓释

中图分类号：TQ651.3 **文献标识码：**A **文章编号：**1672-2701(2022)04-34-10

随着人们生活水平的不断提高，芳香材料越来越不可或缺。但天然香精往往容易受到外界环境，如光、热等的影响^[1,2]。香精用于洗衣液中，在洗涤过程转移到衣物上并不容易。香精还可能跟洗衣液配方中的表面活性剂或漂白剂等发生反应，从而改

变香气类型，甚者直接将香精分解。此外，直接使用香精，会瞬间释放，洗后衣物芳香持续时间短。

将香精微胶囊化可以实现日化用品中芳香释放的高效管理^[3,4]。制备微胶囊的方法主要有原位聚合法^[5]、界面聚合法^[6]、复凝聚法^[7,8]等。郭俊华采

用复凝聚法以阿拉伯胶和明胶为壁材制备了铃兰香精微胶囊^[9]。但复凝聚法往往含有甲醛等。胡静等研究了海藻酸钠、羟丙基- β -环糊精2种壁材包覆桂花香精微胶囊, 根据体系储能模量和损耗模量得到了优化工艺^[10]。但所得微胶囊直径较大, 稳定性不佳。焦鑫等采用界面聚合法, 制备了聚二甲基丙烯酸乙二醇酯为壁材的薄荷素油微胶囊^[11], 但香精包埋量不高。

此外, 上述报道对所得香精微胶囊在洗衣液中的应用性缺乏研究。因此, 本实验以脂肪族异氰酸酯为微胶囊壁材单体, 制备了蓝风铃香精的聚脲微胶囊, 并对其在洗衣液中的应用, 尤其是其释香性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 药品和仪器

药品: 异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI, 工业级, 烟台万华化学集团股份有限公司), 三乙醇胺(TEA, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 无水乙醇(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 盐酸(36.5%水溶液, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司), 十二烷基硫酸钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 明胶(化学纯, 国药集团化学试剂有限公司), 氢氧化钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 19%苯乙烯-马来酸酐共聚物水溶液(SMA, 工业级, 上海皮革化工厂), 蓝风铃香精(工业级, 浙江赛兆香精香料有限公司), 聚氨酯黏合剂(PU, 工业级, 拜尔材料科技有限公司)

仪器: EVO 18扫描电子显微镜(德国卡尔蔡司公司), Nicolet 6700型傅里叶红外光谱仪(美国Thermo Fisher科技公司), Lamda35紫外分光光度计(Perkin-Elmer仪器(上海)公司),

Pyris 1 TGA型热重分析仪[Perkin-Elmer仪器(上海)公司], Master Sizer 2000粒度分析仪(英国Malvern公司), G80L120-B洗衣机[TCL家用电器(合肥)有限公司]。

1.2 实验方法

1.2.1 蓝风铃香精微胶囊的制备

先将各乳化剂配制为质量分数19%的水溶液。

将24 g蓝风铃香精与2 g乳化剂水溶液、58 g去离子水按一定比例混合, 恒温40°C搅拌15 min, 在12000 转/min速度下高速剪切3 min, 形成白色乳液A。

将6 g异佛尔酮二异氰酸酯IPDI与0.5 g乳化剂溶液、14.5 g去离子水按一定比例混合, 在12000 转/min高速剪切形成乳液B。

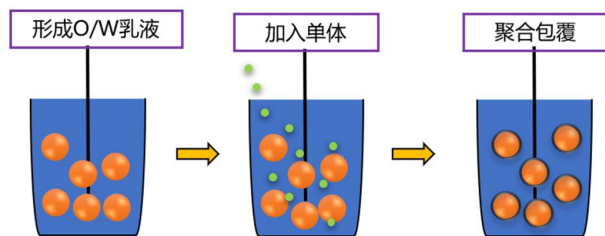


图1 香精微胶囊制备原理示意

升温到60°C后, 将乳液B逐滴加至乳液A中, 滴加时间约0.5 h。滴加完毕后加入0.65 g三乙醇胺TEA, 继续60°C保温3 h出料, 经过滤、洗涤、烘干即可得到蓝风铃香精微胶囊固体粉末。

1.2.2 香精微胶囊的洗涤测试

将所得香精微胶与洗衣液复配, 进行洗涤测试。其中:

测试组: 蓝风铃香精微胶囊+洗衣液。

参照组: 蓝风铃香精+洗衣液。

称取5 g洗衣液样品组合, 置于洗涤容量完全相同的小型洗衣机中; 加入相同质量的实验织物,

40℃自来水1.5 kg, 浸泡15 min后同时开机洗涤15 min, 再分别加入1.5 kg自来水清洗3 min, 循环清洗3次。将洗涤后的织物置于分隔开的环境相同的干燥室内晾干。晾干后开始计时。一定时间后检测香气情况。

香气评价采取5人感官评定小组, 测试释香情况。感官评价标准见表1。

表1 香气感官评价特征描述及评分标准

特征描述	评分
香气强烈	5
香气浓, 舒适协调	4
香气一般, 比较协调	3
香气弱, 比较一般	2
香气很弱, 几乎闻不出香气特征	1

2 结果与讨论

2.1 蓝风铃香精微胶囊的制备

微胶囊制备原理如图1所示。乳化剂溶解在去离子水中一起形成水相, 蓝风铃香精为油相。油水两相在高速剪切下形成水包油(O/W)乳液。随着异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和三乙醇胺(TEA)的加入, IPDI中的-NCO和TEA中活泼的-OH在油水界面发生逐步加成聚合反应, 生产聚氨酯聚合物。而二异氰酸酯有2个-NCO基团, TEA则有3个羟基, 使得聚合物进一步交联成网络状聚合物, 最终形成微胶囊的壁材。图2所示是微胶囊壳层形成的主要聚合反应方程式。

2.2 乳化剂对胶囊化的影响

在微胶囊的制备工艺中, 乳液的状态是重要影

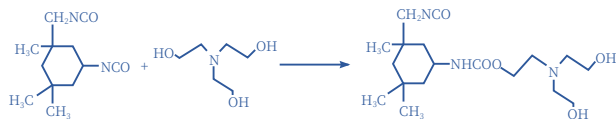


图2 聚合物壳层聚合反应原理方程式

响因素。在其他条件不变的情况下, 选用十二烷基硫酸钠、明胶和苯乙烯-马来酸酐共聚物钠盐水溶液(SMA), 分别用作乳化剂。为了便于比较, 3种乳化剂在体系中的质量也相同。

在微胶囊制备过程中, 三种乳化剂形成的乳液中, 明胶乳化剂所形成的乳液稳定性较差, 仅4h就发生了分层现象, 另外2种均能稳定静置超过24h。

分别使用三种乳化剂, 得到香精微胶囊的电子扫描显微镜照片(图3)。

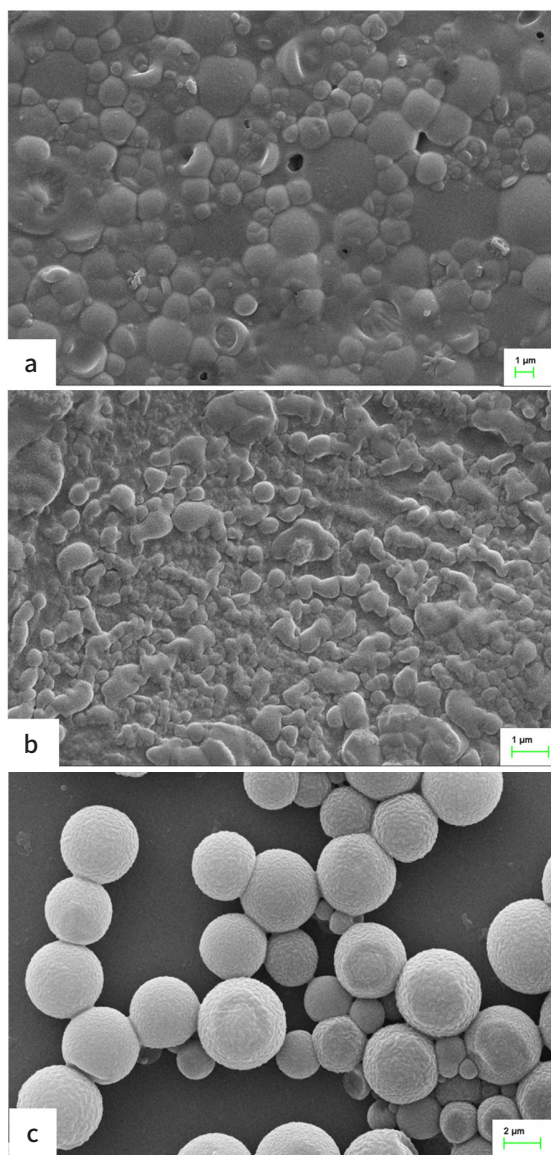


图3 三种不同乳化剂制备的芳香微胶囊扫描电镜照片

图3a为明胶为乳化剂所制备的微胶囊；微胶囊之间粘连情况比较严重，微胶囊形状为不饱满的球形。图3b为十二烷基硫酸钠为乳化剂制备的微胶囊；三种乳化剂中，这种微胶囊颗粒最小，但微胶囊的形状最不不规则；图3c为苯乙烯-马来酸酐共聚物钠盐水溶液(SMA)制备的微胶囊，该微胶囊形状为饱满的球形。

图4所示，是采用不同乳化剂制备香精微胶囊的粒径测试曲线。其中A乳化剂为明胶，B为十二烷基硫酸钠，C为苯乙烯-马来酸酐共聚物钠盐水溶液SMA。同等条件下，十二烷基硫酸钠制备微胶囊粒径D50最小，仅1.948 μm ，但拖尾比较严重，说明有大粒径或微胶囊形状不规则程度高。以明胶为乳化剂制备微胶囊粒径出现多个峰值，说明不均匀，结合扫描电镜照片，可知微胶囊之间粘结团聚情况比较严重。而以SMA为乳化剂制备微胶囊粒径分别仅有一个单峰，D50粒径为2.694 μm 。比较三者的粒径分散系数PDI，样品C即SMA为乳化剂所制备的芳香微胶囊粒径分布系数PDI仅为0.294。

结合乳液稳定性、SEM和粒径测试，选取SMA为乳化剂，进行芳香微胶囊的进一步分析。

聚合物单体是油溶性的。为使其均匀铺展在油水界面，在乳液A形成后滴加单体。加入TEA后，油水界面处的聚合物壳层开始形成。由于油性单体外界加入，形成的壳层将沿着油水界面生长，这使得微胶囊的粒径与初始乳液相比会进一步增大。

采用SMA为乳化剂，进一步改变乳化剂用量，考察对微胶囊化的影响。图5是乳化剂用量（质量百分比）分别为0.5 g、1 g、2 g、3 g时制备的芳香微胶囊粒径测试曲线。从图中可知，随乳化剂比例提高，微胶囊的粒径减小，且粒径分布变窄。当乳化剂SMA用量为3 g时，粒径最小，D50粒径仅

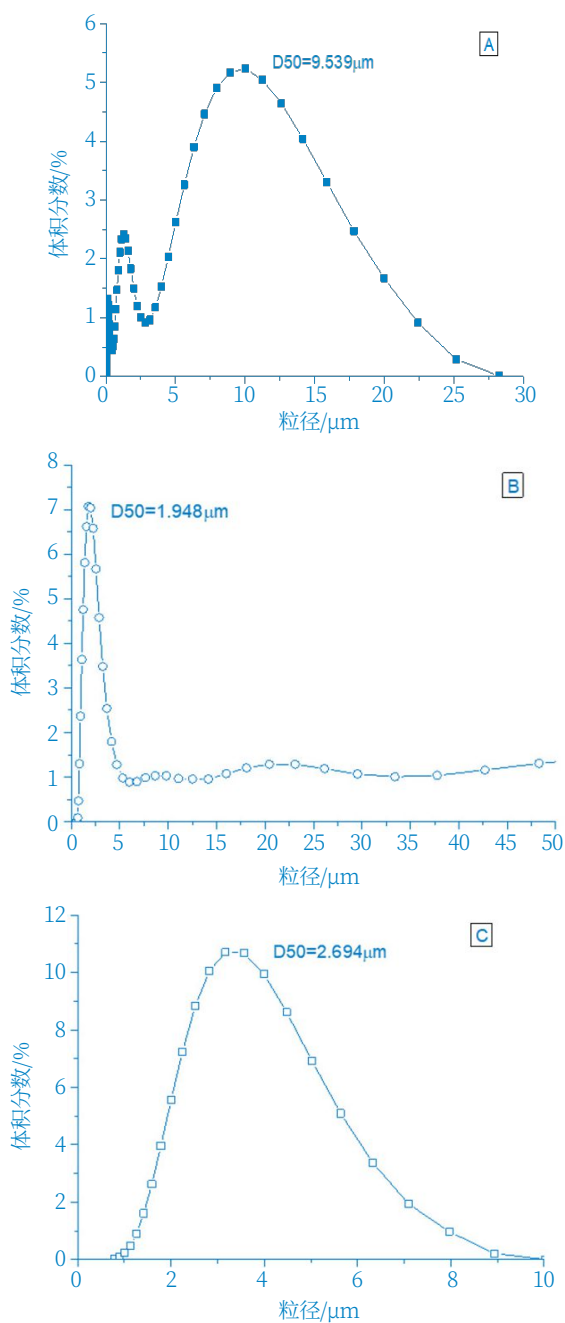


图4 不同乳化剂制备芳香微胶囊的粒径测试曲线

2.281 μm 。但该用量下，体系乳化时泡沫较多，且黏度增大迅速。因此SMA最佳用量为2 g。

2.3 芯材壁材比例对微胶囊化的影响

MDI或TDI二者反应活性过高，不但不易控制，而且芳香族异氰酸酯水解会产生有毒物质苯

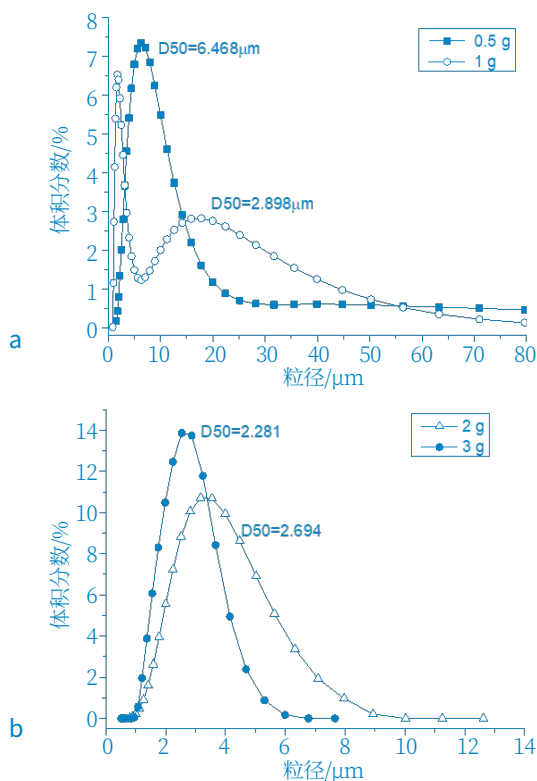


图5 不同SMA用量的微胶囊粒径

胺,同时容易黄变^[12-14]。本文选用异佛尔酮二异氰酸酯IPDI作为微胶囊的壳层聚合物单体。

固定油相总质量不变,通过控制壁材单体和蓝风铃香精的用量,来调控微胶囊壁材和芯材的比例,详细配方见表2。

表2 不同芯材壁材用量的芳香微胶囊配方

编号	蓝风铃香精/g	IPDI/g	壁材/芯材
S1	20.00	10.00	1:2
S2	22.50	7.50	1:3
S3	24.00	6.00	1:4
S4	25.00	5.00	1:5

不同芯材壁材比例的蓝风铃微胶囊SEM照片见图6。其中,图6a为S1样品,即壁材芯材比例为

1:2,可见微胶囊之间粘连团聚的情况比较严重,这是由于壁材比例高;图6b样品S2的壁材芯材比例为1:3,微胶囊的轮廓逐渐明显,但壁材比例还是比较高,因此微胶囊不太饱满,塌陷情况比较多;随着壁材进一步减少,如图6c壁材芯材比为1:4时,微胶囊球形逐渐饱满,轮廓清晰;随着壁材继续减少,如图6d壁材芯材比为1:5时,微胶囊出现了破损情形,又出现了一定程度的搭桥。

进一步对不同芯材壁材比例的蓝风铃微胶囊样品粒径进行分析,粒径分别见图7。将粒径测试结果汇总于表3中。从粒径表征可知,随着壁材单体比例减小,从1:2到1:5,微胶囊粒径D50,呈现出逐渐降低的趋势。这是由于油相总质量是固定的,壁材占比下降,蓝风铃香精比例增加。而香精黏度较低,并且分子结构中有更多的极性基团。香精比例的增加有利于得到平均粒径更小的微胶囊。但是壁材在微胶囊化过程中,对于体系的稳定、界面的固化起到了不可替代的作用。

不同于乳化,壁材聚合物网络阻止了香精分子的逸散,防止了微胶囊的粘连。微胶囊之间的粘连,有两种情况,①壁材过多,微胶囊出现搭桥,如S1样品;②壁材过少,聚合物网络无法完全包覆香精,如S4样品。这些也反映在各个样品的D90粒径数据偏大。

因此,最佳壁材芯材比例为1:4。

2.4 芳香微胶囊的红外分析

通常在625~4000 cm⁻¹的红外光谱能够揭示香精中含有的特征基团。对异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),蓝风铃香精和香精微胶囊进行FTIR表征。如图8所示,谱线a、b、c分别IPDI、蓝风铃香精和香精微胶囊的红外谱线。

谱线a中,2251 cm⁻¹处吸收峰是-N=C=O不

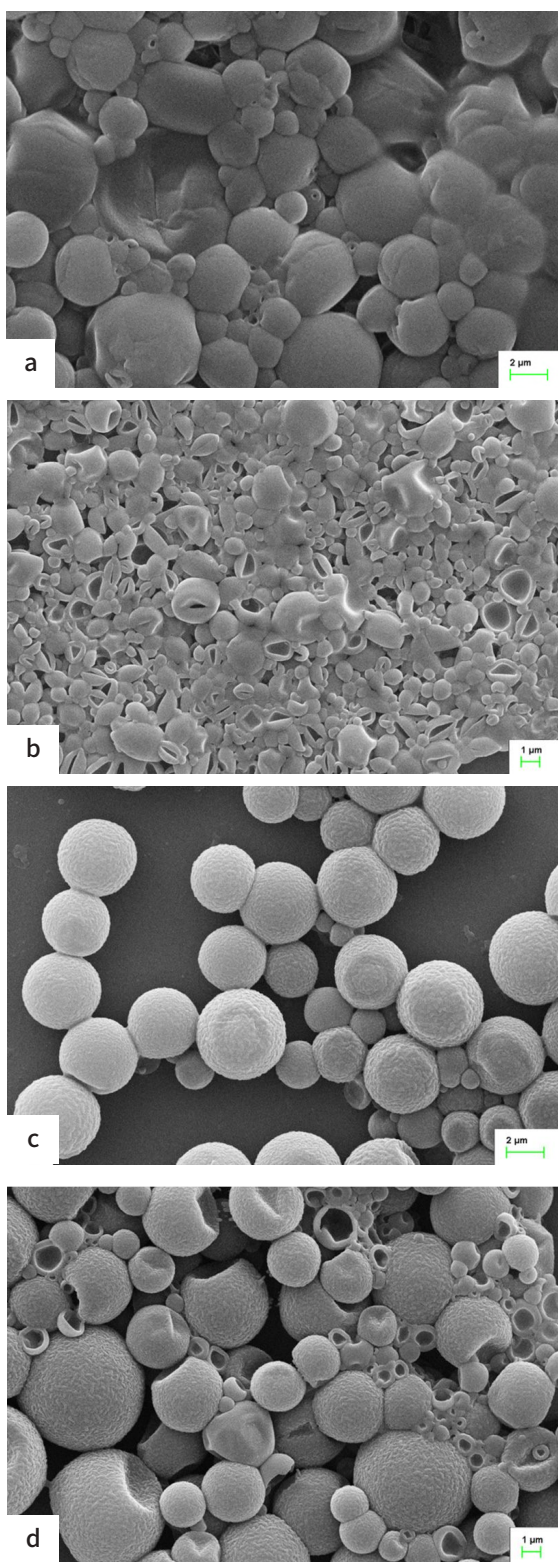


图6 不同芯材壁材比例制备的芳香微胶囊的扫描电镜照片
a.1 : 2; b.1 : 3; c.1 : 4; d.1 : 5。

表3 不同壁材芯材比例的芳香微胶囊配方

编号	壁材/芯材	D50/ μm	D90/ μm
S1	1 : 2	6.040	11.22
S2	1 : 3	3.698	9.993
S3	1 : 4	2.694	5.183
S4	1 : 5	1.656	16.34

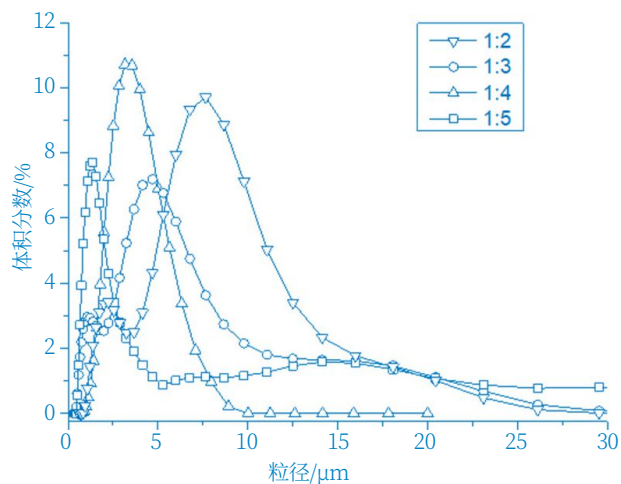


图7 不同壁材芯材比例制备芳香微胶囊粒径

对称伸缩振动吸收峰，也是单体IPDI的特征吸收峰。谱线b中 1727 cm^{-1} 和 1270 cm^{-1} 为精油的特征吸收峰，相应位置也出现在谱线c微胶囊中，且强度没有减弱。这说明精油被包覆在微胶囊中。谱线c中找不到IPDI特征峰，同时， 3346 cm^{-1} 处为脲基-NH-CO-NH-中N-H的伸缩振动吸收峰， 1560 cm^{-1} 处有脲基-NH-CO-NH-中C=O的伸缩振动吸收峰，表明IPDI单体聚合形成聚脲壁材。

2.5 香精微胶囊的热稳定性

微胶囊中的香精位于聚合物网络形成的壁材包覆中。聚合物隔绝或延缓了外界的光热等影响，可以避免香精的爆发释放。图9是对所制备的以SMA为乳化剂、壁材芯材比例1 : 4的微胶囊进行室温到 600°C 的热失重表征。图中曲线a和b分别是蓝风铃香精和香精微胶囊的热失重曲线。

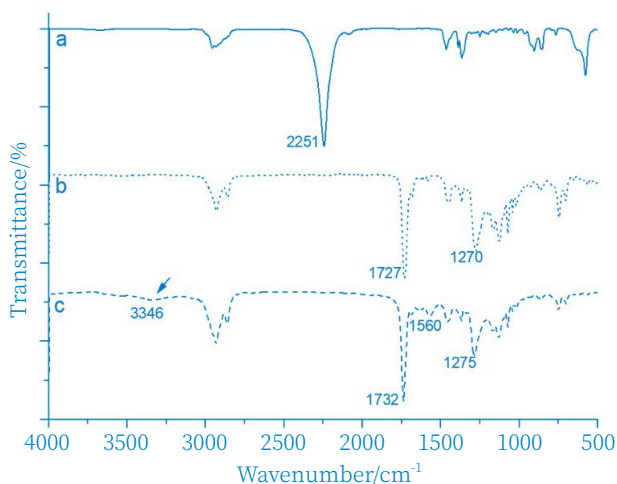


图8 红外谱线
a. IPDI; b. 蓝风铃香精; c. 香精微胶囊。

TGA分析表明,整体上微胶囊的热失重起始温度明显晚于蓝风铃香精。蓝风铃香精的5%失重温度为143.17℃;而香精微胶囊的5%失重温度为192.90℃。

纯香精没有保护,因此迅速挥发,99%失重率对应温度为230.03℃。同温度下香精微胶囊失重率为15.05%。曲线a求导可知,香精最大失重温度217.26℃。

而曲线b中出现了2个失重台阶。积分求导可知,曲线b的第一个台阶最大失重温度为255.86℃,第二个台阶的最大失重温度为329.03℃。曲线b中的2个台阶分别对应了2个阶段:第一个阶段是聚合物保护下的芯材香精挥发;第二个阶段是聚合物壁材的热分解。可见,微胶囊对其包裹的蓝风铃香精芯材起到了保护作用,体现了良好的缓释效果。

2.6 蓝风铃香精的包埋率

包埋率是香精在微胶囊中的装载量与香精投料之间的比例关系^[15]。这一指标可以揭示微胶囊的包裹效率,也可用于评价香精利用效率。香精中的

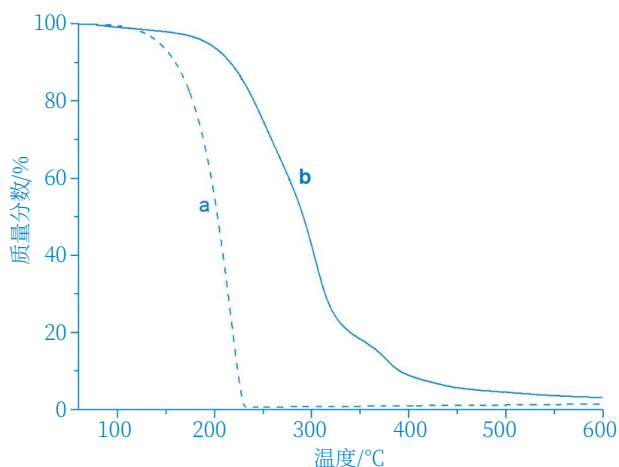


图9 蓝风铃香精和香精微胶囊的热失重曲线

特征基团对一定波长的紫外线有吸收。利用这一现象,可以用紫外可见分光光度计对香精微胶囊的包覆率进行表征。

首先称取60 mg蓝风铃香精,分散于25 g二甲苯中,轻轻摇晃均匀,并静置15 min。以二甲苯为空白样,在190~400 nm波长范围进行扫描,确认蓝风铃香精在二甲苯中的最大吸收波长为317 nm。再分别称取蓝风铃香精10 mg、20 mg、30 mg、40 mg、50 mg、60 mg分别分散于25 g二甲苯中。以二甲苯为空白样,在317 nm波长分别测试各组的吸光度。测试结果见表4。

表4 蓝风铃香精的吸光度数据

香精样品	1	2	3	4	5	6
质量/mg	10	20	30	40	50	60
吸光度A	0.159	0.314	0.453	0.626	0.791	0.935

以蓝风铃香精质量为x轴,吸光度为y轴,根据上表数据可得标准曲线,如图10所示。拟合方程为:

$$y=0.0157x-0.0021$$

其中,均方差 $R^2=0.9992$ 。

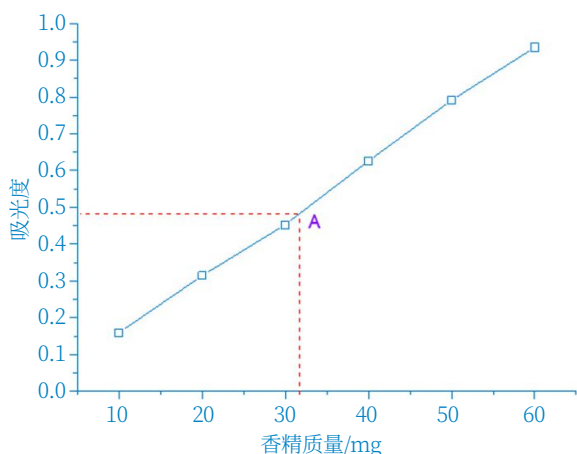


图10 蓝风铃香精吸光度曲线

再取所制备香精微胶囊的浆液1 g加入25 g二甲苯中，轻微搅拌，静置后取上层清液测量其吸光度。对所制备的以SMA为乳化剂、壁材芯材比例1:4的香精微胶囊进行表征，如图10中A点所示，测得吸光度为0.492，代入拟合方程得到对应的游离香精质量为31.47 mg。

包埋率 η 计算公式见式1。

$$\eta = \left(1 - \frac{m_1}{m_0 \cdot w\%}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中 m_0 为所测微胶囊浆液质量， $w\%$ 为微胶囊配方中香精的质量分数22.72%， m_1 为通过拟合曲线计算所得香精质量。

计算可得，蓝风铃香精包埋率 η 为86.15%。

2.7 蓝风铃微胶囊的洗涤和缓释性测试

洗涤测试织物选取克重为200 g/m²的梭织纯棉

表5 复合洗衣液配方

样品编号	L1	L2	L3	L4
蓝风铃香精/g	0.05	0	0	0
香精微胶囊/g	0	0.05	0.05	0.05
PU黏合剂/g	0	0	0.05	0.1
洗衣液/g	4.95	4.95	4.9	4.85

面料。该类面料常用于床上用品，是广泛应用的家纺用品，非常具有代表性。

按程序洗涤后，将洗涤后的织物置于分隔开的环境相同的干燥室内晾干。洗涤过程中，复合洗衣液总质量均为5 g。复合洗衣液配方见表5。

晾干后开始计时。于4 h、8 h、24 h、48 h、72 h、120 h检测一次香气情况。香气评价采取5人感官评定小组，测试释香情况，统计5个人的评分后求平均值，见表6。

将表6中数据整理绘制成如图11所示的柱状图，图中纵坐标为样品的平均感官分值，横坐标为时间。L1样品为直接使用蓝风铃香精和洗衣液配制。L1样品不是微胶囊，缺少聚合物壁材的保护，因此释香迅速，并且在最初4 h的感官分值最高，但在8 h后香味迅速下降，24 h后几乎闻不到蓝风铃香味。

而样品L2、L3和L4均采用了壁材芯材比例为1:4的蓝风铃微胶囊。初始4 h，微胶囊释香感官稍稍弱于香精。但微胶囊样品在洗涤后72 h，L3样品甚至在120 h后仍然有芬芳的蓝风铃香味。

表6 感观评价得分表

样品	时间/h						面料揉搓后是否有爆香感
	4	8	24	48	72	120	
L1	4.68	3.82	1.2	1	1	1	无
L2	4.62	4.32	4.28	3.66	2.9	1.1	有
L3	4.44	4.32	4.26	4.18	3.82	3.44	有
L4	4.28	4.04	3.88	3.78	3.56	2.5	有

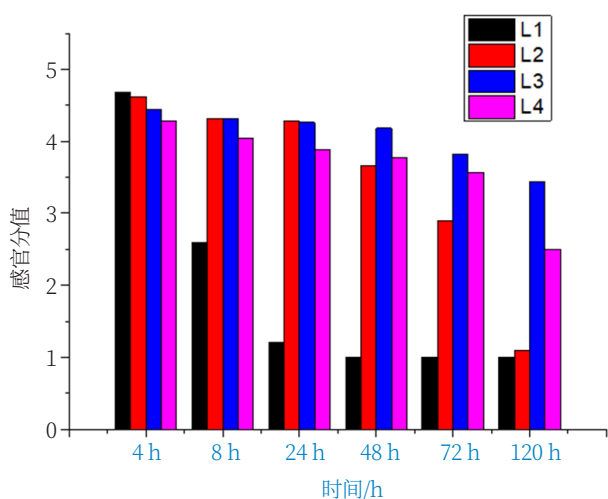


图11 蓝风铃香精和微胶囊的洗涤后释香测试

由于采用微胶囊工艺，样品L2、L3和L4在揉搓后香味更加浓郁，出现了爆香感，是直接使用香精的L1样品没有的独特效果。这是由于香精被聚合物网络形成的壁材包裹，揉搓后一部分微胶囊壁材发生破裂，香精得以迅速释放。

样品L2的配方中没有使用黏合剂，微胶囊在洗涤过程中损失，仅有少量留在织物上。因此L2样品在洗涤晾干72 h以后的释香效果不如使用黏合剂的L3、L4样品。此外，使用过多黏合剂，会降低蓝风

铃香味，因此L4样品在进一步延长到120 h后释香效果反而不如L3。

因此，在洗涤后缓释性能测试中，样品L3，即蓝风铃微胶囊和黏合剂PU用量1:1的复合洗衣液配方，展示了最持久的香气。

3 结论

以IPDI和TEA为壁材单体，蓝风铃香精为芯材，制备了洗涤液用芳香微胶囊，研究了乳化剂种类、壁材比例等对微胶囊工艺的影响，得到了优选工艺。优选工艺为乳化剂选择苯乙烯-马来酸酐共聚物钠盐水溶液，用量2 g，壁材芯材比1:4，制备的蓝风铃香精微胶囊D50粒径2.694 μm，紫外光谱测试微胶囊中香精的包埋率为86.15%，热重分析显示所制备芳香微胶囊的初始分解温度为192.90°C。

将所制备蓝风铃香精微胶囊用于织物洗涤测试，采用感官评价法，得到了优化的复合洗衣液芳香微胶囊配方。蓝风铃微胶囊和黏合剂PU用量1:1的复合洗衣液配方，在洗涤晾干后放置72 h感官分值为3.82，120 h后感官分值为3.44，并且织物在揉搓后有爆香感。



参考文献

- [1] HU J, DENG W, LIU L, et al. Synthesis and application of polyacrylate nanocapsules loaded with linal[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(8): 631-644.
- [2] LIU C, LIANG B, WANG Y, et al. Core-shell nanocapsules containing essential oil for textile application[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 135(4): 45695.
- [3] 李世忠, 刘慧珍. 包载技术及其在化妆品中的应用[J]. 中国洗涤用品工业, 2010(4): 63-66.
- [4] 张换换, 刘浪浪, 邓宝军, 等. 微胶囊技术及其在洗涤用品中的应用[J]. 中国洗涤用品工业, 2009(6): 6-8.
- [5] JUNGHANSS T, BOOCK A U, VOGEL M, et al. Phase Change Material for Thermo-therapy of Buruli Ulcer: A Prospective Observational Single Centre Proof-of-Principle Trial[J]. Plos Neglect Trop D, 2009, 3(2): 1-7.
- [6] LAN X Z, YANG C G, TAN Z C, et al. Microencapsulation of n-icosane as energy storage material synthesized by interfacial polymerization[J]. Acta Phys Chim Sin, 2007, 23(4): 581-584.
- [7] ONDER E, SARIER N, CIMEN E. Encapsulation of phase change materials by complex coacervation to improve thermal performances of woven fabrics[J]. Thermochim Acta, 2008, 467(1/2): 63-72.
- [8] 尚晓玥, 麻文效, 张艳飞. 复凝聚法制备棕榈油相变蓄热微胶囊[J]. 印染, 2018, 44(7): 36-39.
- [9] 郭俊华. 香精微胶囊悬浮剂的研制及其在洗衣液中的应用[J]. 中国洗涤用品工业, 2013(6): 42-45.
- [10] 胡静, 王宇轩. 洗涤剂用香精微胶囊的制备及其性能研究[J]. 中国洗涤用品工业, 2016(8): 42-47.
- [11] 焦鑫, 赵迪, 张姚, 等. 聚二甲基丙烯酸乙二醇酯壁材微胶囊的制备及其表征[J]. 高分子学报, 2016(3): 345-351.
- [12] INGMAR P, SUJIT S D, DAVID A W. Controlling the morphology of polyurea microcapsules using microfluidics[J]. Langmuir, 2014, 30(44): 13405-13410.
- [13] HEDAOU R K, MAHULIKAR P P, CHAUDHARI A B, et al. Fabrication of core-shell novel polyurea micro-capsules using isophorone diisocyanate (IPDI) trimer for release system[J]. Int J Polym Mater, 2014, 63(7): 352-360.
- [14] WANG Y, LI X, SHEN C, et al. Lignin assisted pickering emulsion polymerization to microencapsulate 1-tetradecanol for thermal management[J]. Int J Biol Macromol, 2020, 146: 1-8.
- [15] 刘婷, 但卫华, 但年华, 等. 微胶囊的制备及其表征方法[J]. 材料导报, 2013, 11(27): 81-84.

Preparation and Application of Microcapsules of Bluebell Fragrance in Laundry Detergent

SHEN Ke, LI Guihua, JIANG Ruilin

Hefei Xinneng Phase Change New Material Technology Co. Ltd., Hefei Anhui 230088, China

Abstract: A kind of aromatic microcapsule with blue wind bells essence as core material and isophorone diisocyanate and triethanolamine as wall material was developed. The micromorphology of aromatic microcapsules was characterized by scanning electron microscope (SEM) and laser particle size analyzer, and the effects of emulsifier type, core material and wall material ratio on the microcapsule process were studied. The optimized process was obtained. The D50 particle size was 2.694 μm by particle size distribution analysis (DLS). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and UV-vis spectra showed that the blue wind chime essence was encapsulated in microcapsules, and the embedding rate was 86.15%. Thermogravimetric analysis (TGA) showed that the initial decomposition temperature of the prepared aromatic microcapsules was 192.90°C. The obtained microcapsules were applied to laundry detergent and tested. The sustained release effect of aromatic microcapsules was tested by sensory evaluation. When the dosage of composite blue wind chime microcapsule and adhesive PU was 1:1, the sensory score was 3.82 after 72 hours of washing and drying, and 3.44 after 120 hours, which could realize the long-term sustained release of the essence.

Keywords: aromatic microcapsules; isophorone diisocyanate; polyurea; slow release



“以油养肤”——双连续相卸妆油

李梦 刘芬 彭玉 张蕾
天津尚美化妆品有限公司，天津，00385

摘要：双连续相技术是当下卸妆油市场的技术创新，但因双连续相卸妆油开发技术难度较大，乳化剂的种类和用量及油脂的选择对配方体系及使用后的感觉有较大的影响。因此，文中通过介绍双连续相卸妆油的配方组成、乳化剂及油脂的选择、乳化技术，对双连续相卸妆油进行了简单的剖析。

关键词：卸妆油；双连续相；乳化剂；水相；油相

中图分类号：TQ658 **文献标识码：**A **文章编号：**1672-2701(2022)04-44-04

近年来，“以油养肤”的理念已成为一个热门的趋势，日常生活中使用最多的油类产品有精华油、身体护肤油、护发油、卸妆油、沐浴油等。2021年3月2日，第一财经商业数据中心（CBNData）联合美丽修行发布《2021卸妆趋势白皮书》显示，在化妆成为女性日常的今天，卸妆成为高频刚需，卸妆市场也正经历着新一轮的升级考验，将养肤提前到卸妆，即“卸妆养肤”已成为市场新风尚。卸妆油几乎全部由油脂制成，清洁力强，更加适用于油性彩妆，但对于油痘肌来说却过于油腻；双连续相卸妆油配方中含有

较多的水相，质地清爽不油腻，卸妆能力强，无论水性还是油性彩妆都能轻松卸除，更受大众青睐。

卸妆，是养肤第一步，是现代女性护肤必须要做的事情。市场中卸妆产品多样化，不免让众多新手眼花缭乱，不知如何挑选适合自己的卸妆产品。一款好的卸妆产品，卸妆力强，不会引起黑头、痤疮等一系列肌肤问题，清洁、护理同时进行。此外，卸妆还能防止化妆品色素沉淀而导致的暗沉、眼部细纹和黑眼圈等问题。呵护肌肤，从好的卸妆产品开始！



1 卸妆产品分析与介绍

市场中的卸妆产品包括卸妆油、卸妆膏、卸妆液、卸妆乳霜、卸妆凝胶、卸妆泡泡。

卸妆油，以油脂和乳化剂为主，原理是以油溶油、相似相溶，可以快速、温和卸除浓重的彩妆，但对有些人会引起不适，可能因过度清洁、破坏人体自身皮脂或清洗不彻底等造成粉刺、痘痘等肌肤问题，且遇水易乳化，大大降低卸妆力。当下市场上最受欢迎的卸妆产品就是卸妆油，因极易乳化，需保持干手干脸。

卸妆膏，以油脂、乳化剂和蜡类为主，还有较少的水分，膏体质地，轻揉即可融化成油状，卸妆力好，温和不刺激，清洁效果稍逊于卸妆油。

卸妆液，一种是液体状，即卸妆水；一种是油水分离状，以及市场上的双层卸妆液。二者均以水剂为主，更加适合淡妆和水溶性彩妆产品，对于防水性产品，卸妆力差，且卸妆液要配合卸妆棉使用，所需的摩擦力较大，有可能会损伤皮肤屏障，使肌肤变得脆弱敏感。

卸妆乳霜分为油包水和水包油两种类型，质地呈乳霜状，体系主要成分由水、多元醇、表面活性剂、油脂、乳化剂组成，油性肌肤不易冲洗。长期卸妆不彻底，会因毛孔堵塞而引起一系列皮肤问题，建议搭配洗面奶进行二次清洁。

卸妆凝胶，又称卸妆凝露，卸妆温和，可有效卸除淡妆，适合于年轻的敏感肌。

卸妆泡泡，温和不刺激，更加适合于淡妆及敏感脆弱的中干性肌肤^[1-2]。

双连续相卸妆油是新兴起的一类卸妆产品，是卸妆类产品市场的一次再升级。不仅满足当下大众“以油养肤”理念，且相较于当下流行的卸妆油来说，质地清爽不油腻，不易引起各种皮肤问题，而其最重要的特点是湿手可卸，不影响卸妆力。

2 双连续相卸妆油

2.1 何为双连续相卸妆油

双连续相卸妆油因其采用双连续相技术而得名，此项技术是当前卸妆类产品中，尤其是在卸妆油中新兴的一项制作技术。所谓双连续相，是指油相与水相各为连续相，通过乳化剂与助乳化剂而形成的一种热力学稳定体系。因其粒径尺寸为纳米级，外观呈现为无色透明或半透明状态；双连续相的结构是双向的乳化剂（亲水亲油结构），将水、油分开，不是传统意义的W/O或O/W结构，而是水、乳化剂、油三相以层状结构存在，非包裹体系；其形成过程是由W/O结构（反相）向O/W结构（正相）转变过程中的中间结构，在此结构中油相与水相比例较为接近。

2.1.1 三相存在的形式

水相、油相、乳化剂三相只有在特定的比例区间内才能形成双连续相结构，如图1中红色部分，其结构的位置与大小根据乳化剂类型及油脂类型的变化而变化。

双连续相卸妆油中的水相、油相、乳化剂三相在不同的区域内，所形成的结构不同。如图1中，从左往右，首先是油相用量占主导时，为全油体

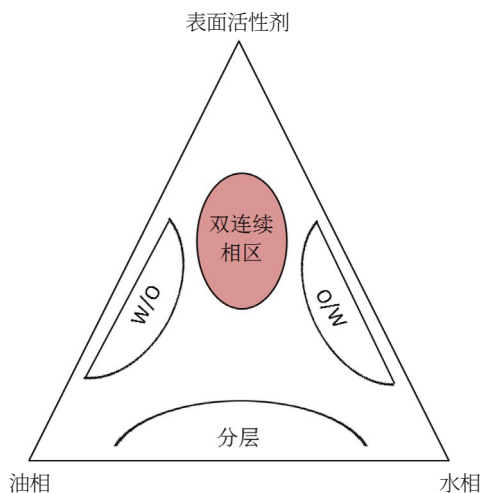


图1 三相图

系,此时为卸妆油,随着水相与乳化剂的加入,先形成W/O结构,区域向右方移动,直到三相比例调整到红色区域,形成双连续相;随着水相添加量的不断增加,三相比例开始偏向右侧,水相用量占主导,此时为O/W结构。当三相图位于下方位置时,因乳化剂的用量不合理,易出现分层不稳定现象,即市面出现的双层/多层卸妆产品。

电导法是确定双连续区域简单、直观的方法^[3]。当体系处于W/O时,没有连接的导电通道,电导率很低;随着水分的不断加入,进入双连续相区域,导电通道增多,电导率迅速增大;当继续增加水分含量时,进入O/W结构区,电导率趋于稳定。

不同双连续相卸妆油配方中的乳化剂与助乳化剂的选择类型、HLB值不同,形成双连续相区域的位置不尽相同,可以根据图2,按照红色箭头方向,找到合适的三相比例,绘制双连续相结构图。

2.1.2 三相对配方体系的影响

水相由去离子水与多元醇组成,可以通过提高多元醇的添加量来提高水相的含量。体系的透明度及低温稳定性与水相的折光率密切相关,可通过调整水相的折光率来影响体系的透明度及低温稳定

性。水相的用量根据乳化剂HLB值的变化而变化,添加量可多可少,但水相过多会降低卸妆力。

油相由各种油脂组成,建议选择轻薄、酯类油脂作为基础油脂,搭配皮肤亲和性好且有养肤作用的油脂,不建议配方中过多使用矿油(油脂和乳化剂的兼容问题)。油脂的折光率也会影响体系的透明度。

乳化剂,即表面活性剂,主要存在于界面膜中,其亲水基与疏水基与两种溶剂分别发生溶剂化作用,溶剂插入定向排列的表面活性剂分子间^[4]。当乳化剂临界排列参数 P_c 接近1,可形成双连续相结构。双连续性卸妆油的乳化剂用量会比一般卸妆油用量高,卸妆力也更强。乳化剂的种类会影响配方体系的搭建,乳化剂分为阴离子型、阳离子型、非离子型及两性乳化剂,其中不同类型乳化剂的搭配对卸妆能力、肤感、体系黏度有不同程度的影响,可通过调整乳化剂的种类和用量调整体系HLB值。

2.2 双连续相卸妆油的特点

(1) 湿手可卸。湿手是手上可沾有少量的水,未变浑。卸完妆,先用少量的水乳化就开始出现变白,此时为微乳化结构,再用大量水冲洗。该特点打破了众多消费者在日常使用过程中的限制,即使湿手湿脸,也有非常强的清洁效果。

(2) 卸妆能力强。双连续相卸妆油结合了卸妆水、卸妆油两种卸妆机制的优势,双连续相中的油相可以溶解油溶性彩妆,同时,双连续相的界面有大量的亲水表面活性剂和亲油表面活性剂,可以轻松将水相彩妆洗去,且无须二次清洁。

(3) 肤感清爽不油腻,易冲洗。双连续相卸妆油遇水稀释时会逐渐自发形成纳米乳液,使液滴最小化,可提供清爽的肤感,大大降低油脂的残留黏腻感。

(4) 配方难度大。在三相(水相、油相及乳化剂)配比的巧妙组合下,才能形成无色透明状态

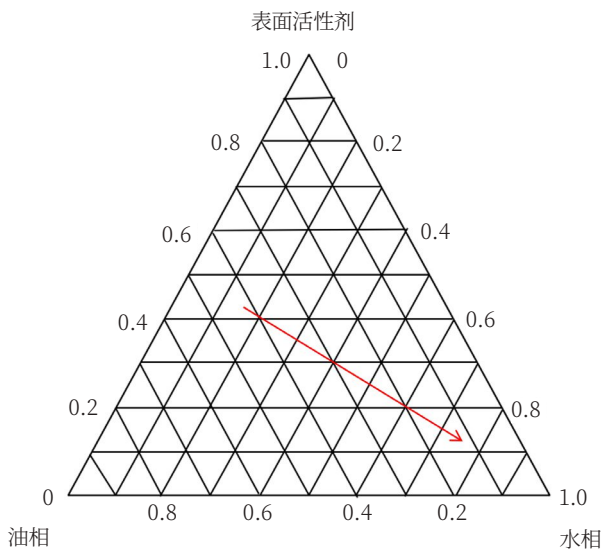


图2 数据代入图

的稳定体系，且遇水不黏腻，对眼睛无刺激性。

2.3 双连续相卸妆油的制备技术

双连续相卸妆油的制备技术是成功的关键性因素。三相的添加顺序：先将油脂与乳化剂混合均匀后加热，再加入水相，整个过程需要搅拌完成。在此过程中，最先形成W/O结构，再添加水相调节体系的透明度，逐渐形成与O/W的中间结构——双连续相结构。

水相的添加量是决定体系黏度的关键因素，水的量不是越高越好，在保持体系透明的前提下，低水量可以使整体配方流动感增加，涂抹感更轻薄，若水的含量增加到一定范围，体系黏度会增加，涂抹阻力大，肤感黏腻，如水量继续增加，超过临界值，形成O/W的纳米乳，其中水相中的多元醇在中间起到缓冲作用，多种多元醇可使配方更稳定。除此之外，油相的黏度和组成也会影响洗感，有些油脂的搭配在使用过程中，遇少量水会有增黏的过程，卸妆过程黏腻、摩擦力增大，体验感较差。

在前期摸索配方时，在加入水相时可缓慢滴加，观察体系呈透明状态时水相添加量的范围，从而调整乳化剂的类型及用量，逐渐筛选出三相的最终添加量。配方确定后，要及时观察静置后是否分层及不同环境下的稳定性。

2.4 双连续相卸妆油的鉴定方法

水溶性色素与油溶性色素都能在体系中分散均匀，这是鉴别是否为双连续相结构最简便的方法，

还可通过低温穿透式电子显微镜（cryo-TEM）观察显微图像来辨识溶液的结构来辨别^[5]。

3 结论

双连续相卸妆油在日本卸妆市场中占有较大比重，“湿手可卸”也在国内推广也较少，而最近我国化妆品行业才开始发展此项技术。因双连续相技术难度较大，开发过程不仅需要不断探索的精神、敏锐细微的观察力，还需要配方师多年的知识积累。需求迭代也对卸妆产品的创新提出了更明确的方向。未来中国本土品牌的卸妆产品，将不仅仅是性价比，而是在技术创新和供应链成本上，推动国际市场的迭代。过去中国市场的卸妆产品配方还处于不断学习国际先进配方的过程，未来中国品牌有极大潜力，联合国际优秀的原料供应链资源，结合中国本土市场的多样化需求，研发出具有国际领导性的创新型配方。

参考文献

- [1] 冯嘉文, 卢晓斌, 杨晓珊. 卸妆产品的研究与应用[J]. 广东化工, 2019, 46(20): 53-54.
- [2] 陶诗秀. 如何选择卸妆产品[J]. 黄河.黄土.黄种人, 2016(7): 50.
- [3] 林耿东, 高静, 刘振枫, 等. 助乳化剂对双连续微乳液聚合稳定性的影响[J]. 福建化工, 2002(4): 29-31.
- [4] 刘丽萍. 多相平衡微乳液、模板效应与离子液调节微乳液速率研究[D]. 济南: 山东大学, 2009.
- [5] 友国敦史, 村濑靖幸, 山田真尔, 等. 由双连续微乳化体系构成之卓越卸妆品[C]//第八届中国化妆品学术研讨会论文集, 2010: 133-136.

"Nourish Skin with Oil" — Double Continuous Phase Makeup Remover Oil

LI Meng, LIU Fen, PENG Yu, ZHANG Lei
Tianjin Shinemax Cosmetics Co., Ltd., Tianjin, 300385

Abstract: The dual-continuous phase technology is a technological innovation in the current makeup remover market. However, due to the great difficulty in the development of dual-continuous phase makeup remover, the type and amount of emulsifier and the choice of oil have a great impact on the formula system and the feeling after use. Therefore, this paper introduces the composition of the formulation, the choice of emulsifier and oil, emulsification technology, and makes a simple analysis of the dual-continuous phase makeup remover oil.

Keywords: makeup remover; dual-continuous phase; emulsifier; water phase; oil phase



一种洗毛剂产品的开发

董海波¹ 康健² 李岩² 许加乐¹ 王鹏¹

1. 江苏斯尔邦石化有限公司, 江苏连云港, 222000;
2. 盛虹石化集团上海新材料有限公司, 上海, 201199

摘要: 本实验开发了一种洗毛剂产品, 测试了洗毛剂配方的泡沫、乳化、白度及柔软性等性能, 结果表明, 最佳羊毛洗涤剂配方: 异构C₁₃醇聚氧乙烯醚RitenT7 18%, 改性醇聚氧乙烯醚RitenSH-A 18%, 磺酸 2%, 脂肪醇醚硫酸钠 5%, 乙二醇5%, 三乙醇胺 2%, 余量为去离子水。

关键词: RitenT7; RitenSH-A; 羊毛洗涤剂

中图分类号: TS133.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701 (2022) 04-48-04

羊毛是人类最早开发的天然纤维, 其资源的稀缺性导致羊毛加工而成的毛纺织物更是占据着高档面料的地位。在对进出口原毛(包括羊毛、羊绒等)的细度、含脂率、植物性杂质、长度等重要指标进行检测时, 必须对原毛进行洗涤, 而洗毛剂在洗涤过程中无疑承担了最重要的作用^[1-4]。

市场上常用的洗毛表面活性剂有脂肪醇聚氧乙烯醚AEO₉、十二烷基苯磺酸钠、脂肪醇醚硫酸钠等^[3-4], 这些表面活性剂在洗毛过程中均存在一些缺陷, 如倾点高、泡沫高且极易形成不可流动的凝

胶。为了解决目前市场上存在的技术难题, 笔者选取异构C₁₃醇聚氧乙烯醚RitenT7和改性醇聚氧乙烯醚RitenSH-A, 与其他表面活性剂及助剂配伍, 筛选出洗毛剂最佳配方。

1 实验

1.1 主要试剂与设备

主要原料: 异构C₁₃醇聚氧乙烯醚RitenT7 (99.9%), 改性醇聚氧乙烯醚RitenSH-A (99.9%), 三乙醇胺 (99.9%), 乙二醇

(99.9%)，脱盐水，江苏斯尔邦石化有限公司；磺酸（96%），脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠（70%），浙江赞宇；羊毛，连云港羊绒市场。

RitenT7产品起始剂的分子结构式及产品技术指标参考文献^[1]。表面活性剂RitenSH-A是改性醇聚氧乙烯醚，其产品性能参数见表1。

表1 改性醇聚氧乙烯醚RitenSH-A性能参数

化学特性	改性醇聚氧乙烯醚
外观 (23°C)	无色或淡黄色 液体
浊点 (1%水) /°C	61
pH (3%水溶液)	5.5~7
密度/c.g·cm ⁻³	约1.0237
凝固点/°C	约16
黏度 (20°C, 60转/min) /mPa·s	约51
表面张力 (25°C, 1%水) /mN·m ⁻¹	约30.5
泡沫 (0.1%水, 初始/5min) /mm	65/5

主要设备：玻璃反应釜，上海申生科技有限公司；恒温水浴槽，北京市永光明医疗仪器厂；pH计，梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司；均质机T18，IKA；白度仪XSD-3C，上海昕瑞。

1.2 实验步骤

洗毛剂制备：向反应釜中依次加入热水、三乙醇胺、磺酸，搅拌30min，成透明液体，随后加入AES、异构C₁₃醇聚氧乙烯醚RitenT7、改性醇聚氧乙烯醚RitenSH-A、乙二醇等进行搅拌复配。降温至室温，用三乙醇胺调节洗毛剂pH至7~9，备用。原毛清洗时，温度控制在55~65°C，配制5 g/L的洗毛剂溶液，通过对配方的性能测试来获取最佳配方。

1.3 性能测试

1.3.1 泡沫性能测试

采用手动摇晃测试方法：将配方配置成质量分数为1%的去离子水溶液；将固定体积（25 ml在

100 ml量筒内）的溶液加入至具塞量筒内；用恒定的力上下摇动量筒相同的次数（20次）；记录晃动结束时泡沫高度和5 min后的泡沫高度；重复3次取平均值。

1.3.2 乳化性能测试

配制1.0 g/L洗毛剂试样溶液，备用。用移液管移取40 ml质量浓度为1.0 g/L的试样和40 ml液体石蜡于100 ml高口烧杯中，在均质机1000 转/min转速下均质60 s，静置记录其水相分离出10 ml所需时间。

1.3.3 去污性能测试

参照国家标准GB/T 17644—2008《纺织纤维白度色度试验方法》进行羊毛纤维白度测试。取样按照相应标准规定进行，实验室样品不少于30 g。除去实验室样品中影响白度、颜色的杂质、油脂等，调湿至平衡状态（对于回潮率较大的纤维，应先进行预调湿：50°C预烘30 min）。称取质量为（5.00±0.05）g的纤维试样，将纤维整理成均匀厚度且表面压实的状态，采用白度测试仪检测反射强度，每个试样取10个点，读取白度，计算其平均值。

1.3.4 柔软性能测试

对于羊毛柔软性能的测试，目前国内外还没有一个定量的测试方法。本实验借鉴一般织物柔软性能测试方法（手感评价法）。具体过程：配制5 g/L的洗毛剂溶液，将相同质量的羊毛放入洗涤剂中搅拌清洗30 min，水洗至中性，最后将洗后的羊毛晾干，每个样品重复5次，打分进行评价并统计，分数越高，说明柔软性越好。其中洗涤温度为55~65°C。

2 结果与讨论

2.1 洗毛剂配方开发

针对羊毛表面污垢的情况，结合洗毛工艺要求，开发出符合市场需求的洗毛剂。具体配方见

表2。

开发的洗毛剂具有优异乳化性能、中等泡沫或低泡、洗后手感好不损伤羊毛等特点。

2.2 泡沫性能

羊毛的净洗过程要求低泡，减少溢槽风险，同时减少水洗次数，节约水资源。按照1.3.1所述的测试方法，对比观察a、b、c、d、e五个配方的起始泡沫体积和5min后的泡沫体积，结果显示，b、c、d配方的发泡力和稳泡力低于配方a、e（图1）。

2.3 乳化性能

通过出现相分离的时间了解乳液的稳定性，相

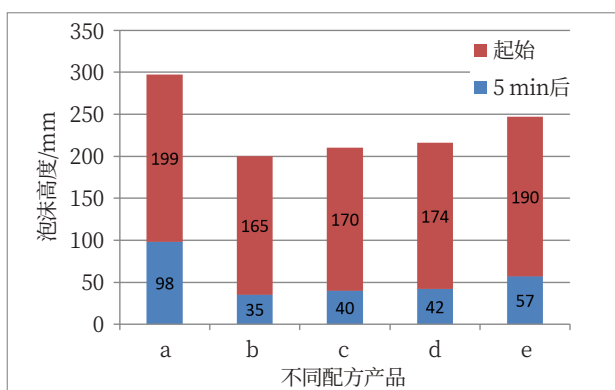


图1 洗毛剂配方泡沫性能

分离发生得越早，乳液越不稳定。将此现象与油污的去除相联系，相分离发生得越早，清洗剂与油污的相容性越差，欲将油污剥离下来所需的外力就越大。从图2可知，配方c对矿物油的乳化力优于其他配方。

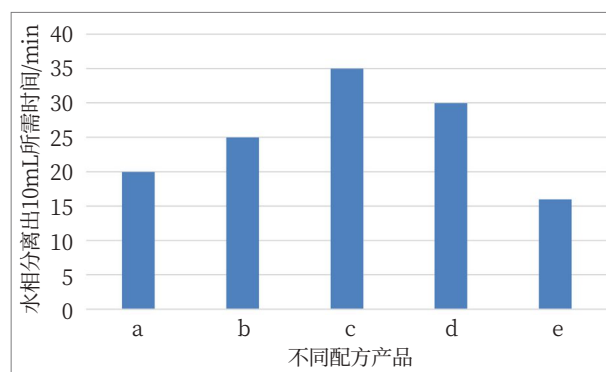


图2 洗毛剂配方乳化性能

2.4 去污性

采用1.3.3所述方法对5组洗毛剂配方进行白度测试，结果见表3。数据显示，配方c和d清洗效果较好，与乳化性能测试数据一致，表明RitenSH-A和RitenT7二者合适的比例可以提高配方的净洗能力。

表2 洗毛剂配方

原料	a	b	c	d	e
RitenSH-A/%	0	26	18	10	36
RitenT7/%	36	10	18	26	0
AES (70%) /%	5	5	5	5	5
磺酸/%	2	2	2	2	2
三乙醇胺/%	2	2	2	2	2
乙二醇/%	5	5	5	5	5
去离子水/%	余量至100	余量至100	余量至100	余量至100	余量至100

表3 洗后羊毛白度测试结果

配方	a	b	c	d	e
洗涤前后差值	7.23	8.55	11.3	10.49	7.19
差值/洗前	36.16	39.2	56.46	51.57	31.60



2.5 柔软性

采用1.3.4所述方法对5组洗毛剂进行柔软性评价,结果见表4。数据显示5组配方均有较好的手感。

2.6 洗毛剂的技术指标

洗毛剂的外观状态、水溶性、pH、活性物含量、稳定性等,是衡量产品品质的常规分析方法,其数据见表5。

从表5可以看出:本文开发的洗毛剂与市场畅

销的产品技术指标基本一致,去污力好于竞品。

3 结论

综合羊毛洗涤剂配方的泡沫、乳化性、洗后手感及白度等性能,开发出最佳羊毛洗涤剂配方:异构 C_{13} 醇聚氧乙烯醚RitenT7 18%,改性醇聚氧乙烯醚RitenSH-A 18%,磺酸2%,脂肪醇醚硫酸钠5%,乙二醇5%,三乙醇胺2%,余量为去离子水。

表4 洗后羊毛柔软性能测试结果

处理次数	1	2	3	4	5	总分
a	21	20	20	22	20	103
b	17	21	22	22	22	104
c	24	21	22	22	20	109
d	20	22	22	21	21	106
e	18	20	22	22	22	104

表5 洗毛剂的主要技术指标对比

产品	外观	水溶性	固含量	pH	高低温稳定性	去污性
洗毛剂(自主)	淡黄色透明液体	任意比例溶于水	48.9	9	稳定	56.48
洗毛剂(市场)	淡黄色透明液体	任意比例溶于水	50.3	7.5	稳定	52.37

参考文献

- [1] 王笑平. 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.
- [2] 傅科杰. 原毛洗毛剂: CN 102041187A[P]. 2010-12-22.
- [3] 张凤涛, 等. 非离子表面活性剂在洗毛中的应用[J]. 长春工业大学学报, 2005, 26(2): 109-111.
- [4] 徐铭勋. 脂肪酸甲酯乙氧基化物的合成及在洗毛工业中的应用[J]. 纺织科技进展, 2013(1): 55-57.

Development of a Wool Washing Agent Product

DONG Hai¹, KANG Jian², LI Yan², XU Jiale¹, WANG Peng¹

1. Jiangsu Sailboat Petrochemical Co., Ltd, Lianyungang 222000, Jiangsu;

2. Shenghong Petrochemical Group Shanghai New Material Co., Ltd, Shanghai, 201199

Abstract: A wool washing agent was developed, and the foaming, emulsification, whiteness and softness of the wool washing agent formula were tested. The results showed that the best wool detergent formula was: Isomerized C_{13} alcohol polyoxyethylene ether RitenT7 18%, modified alcohol polyoxyethylene ether Ritensh-A 18%, sulfonic acid 2%, fatty alcohol ether sodium sulfate 5%, ethylene glycol 5%, triethanolamine 2%, the residual is deionized water.

Keywords: RitenT7; RitenSH-A; wool detergent



乳品行业生产设备的清洗技术研究

王颖瑞 闫雷雷* 杨涛

陕西科菱恩生物科技有限公司，陕西咸阳，710048

摘要：随着人民生活水平的提高，乳品卫生安全问题受到广大消费者的关注。乳品行业（牧场、乳品厂等）生产设备的清洗方式和清洗剂的改进也迫在眉睫。原位清洗（cleaning-in-place, CIP）技术普遍应用于乳品企业，其清洗时高效、便捷，无需拆卸乳品生产设备，解决了传统清洗方式的弊端。本文通过分析CIP的工作原理以及影响清洗效果的因素，探讨CIP在乳品行业中的应用。

关键词：原位清洗；乳品清洗剂；污垢组成

中图分类号：TS252.3 **文献标识码：**A **文章编号：**1672-2701（2022）04-52-06

乳品卫生与安全问题是人们生活中非常关心的话题。从某种意义上说，乳品设备清洗不当会对人体健康造成一定影响，并干扰乳品质量的污垢残留问题^[1]。乳品生产设备和管道表面的残留物会导致污垢沉积和微生物黏附，最终影响产品的质量，并产生严重的公共健康风险^[2]。为此，自2013年以

来，国家在乳品安全监管方面的力度不断加大。

1 乳品加工设备清洗系统

1.1 原位清洗技术

原位清洗（cleaning-in-place, CIP）技术是一种高效方便，无需拆卸乳品生产设备的清洗技术（图1）。目前，很多乳品加工企业在清洗时均选用CIP，不仅可以降低生产成本，而且符合高品质产品要求^[3]。Niamsuwan等^[4]研究表明CIP适当运

*为通信作者：闫雷雷，E-mail: 961508616@qq.com。

行可以减少清洗剂的用量和缩短清洗时间。CIP通过五个自动循环系统包括清洗生产工艺线的储罐、管道及其他工作空间进行清洗工作。清洗乳品生产设备后可以恢复设备的正常功能，满足乳品的卫生要求并延长其使用寿命。

1.2 清洗原理

CIP现场清洗时无需拆卸生产设备和管道。使用设备原有的管道和配件通过清洗液的化学效应（转化反应）、物理效应（如热溶解、离子交换等）和清洗液高速流动引起的湍流机械效应进行快速高效清洗。泵送清洗液进入生产设备后，构成清洗循环直接清洗设备和管道。

1.3 污垢种类及产生原理

一般情况下，乳品公司的生产超过建议的加工时间或者在不合适的条件下进行（如高温），可能会在设备表面（如板式热交换器）形成严重的污垢或更多的附着沉积物，从而增加清洗所需的时间。如表1所示，污垢的主要来源是原材料、生产工艺、水质和生产设备，出现的形式多种多样，包括：液体、干燥的薄膜以及受热沉淀的成分（如蛋白质、脂肪、盐类等）。例如牧场中的生乳是一种复杂的基质，管道中的冷牛奶残膜几乎完全是有机物，其成分中含有蛋白质、碳水化合物和脂肪^[5]。而加热设备的沉积物则主要是无机矿物盐，乳品厂

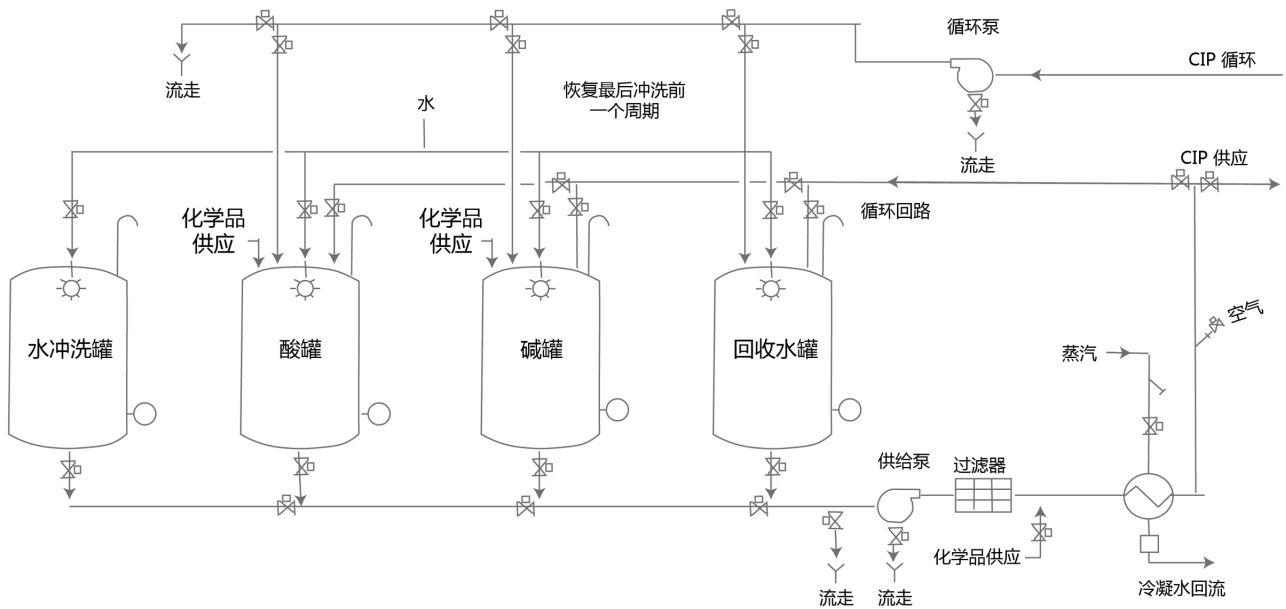


图1 CIP流程示意图

表1 乳品生产中污垢类型及清洗方法

污垢本质	污垢性状	清洗特点		清洗方法
		加热前	加热后	
糖类（乳糖）	易溶于水	易清洗	焦糖化，较难清洗	碱洗
蛋白质	难溶于水	较难清洗	蛋白变性，难清洗	碱洗
脂肪	难溶于水	难清洗	脂肪聚集，难清洗	碱洗
无机物	难溶于水	难清洗	沉淀，难清洗	酸洗

中的乳石主要是酪蛋白和磷酸钙的混合物，也包括其成分中的脂肪、蛋白质和其他来自牛奶和水硬度以及清洗剂的化学成分矿物质。

2 影响CIP清洗效率的因素

2.1 清洗剂

如表2所示，市场上的清洗消毒产品主要有酸性清洗剂、碱性清洗剂、消毒剂（主要成分为过氧乙酸、次氯酸钠）等，由于各自的产品特点（pH、有效成分等）及细分行业（设备、生产管理）的发展水平不同，导致乳品企业对供应商的差异性选择。饮料及食品加工厂为了保证产品质量，应该使用专业的清洗剂，即食品设备清洗剂。

(1) 碱性清洗剂：根据pH分为强碱（pH>10）和弱碱（8<pH<10）清洗剂两大类。碱性清洗剂主要成分为氢氧化钠或氢氧化钾，由于氢氧化钾成本过高，基本不考虑使用。碱洗原理大致分为四种：第一，与油脂反应生成具有水溶性的表面活性剂脂肪酸钠，能把不溶性的乳品油脂乳化、分散。第二，当乳品蛋白质分子中存在过剩羧基时，

与碱反应后带上负电荷，使分子之间产生斥力，导致蛋白质在水中的溶解性增加。第三，加热的条件下，碱会促进大分子的蛋白质水解，转变成较小分子的氨基酸而溶解。第四，难溶于酸和水的无机盐垢，例如坚硬的硫酸钙、硅酸钙垢等，在碱性环境下可以转化为疏松的易溶于酸的新盐，以便进一步用酸洗去除。此外，添加少量的食品级表面活性剂、螯合剂及其他助剂增强清洗能力，提高清洗剂的乳化性、湿润性、悬浮性、软化性、漂洗性、螯合力等。市面上一些复合型碱性清洗剂可为乳品企业在清洗周期中省去酸洗，大大节省清洗成本。

(2) 酸性清洗剂：酸性清洗剂成分为无机酸（硝酸、磷酸等），有机酸（柠檬酸、苹果酸、葡萄糖酸等）。酸性清洗剂主要去除无机污垢，包括乳制品、发酵制品生产设备的乳石（磷酸钙），水锈、铁锈等。因此，常常添加少量的螯合剂提高其清除无机污垢的能力。由于酸对生产设备的腐蚀性较大，添加一定量的缓蚀剂可延长设备的使用寿命。

(3) 杀菌性清洗剂：杀菌性清洗剂分为酸性和碱性，应用最广的杀菌剂主要成分是次氯酸钠，

表2 某清洗企业的清洗剂

种类	成分	用途	清洗原理
强碱清洗剂	NaOH (KOH)、表面活性剂、缓蚀剂	洗瓶机、牧场、乳品厂、饮料、畜业	去除不同类型的有机污垢；皂化脂肪并水解蛋白；高pH时具有杀菌消毒作用
弱碱清洗剂	弱碱性有机及无机盐类、表面活性剂	浸渍或半自动洗瓶机、饮料	中等污染程度的有机垢清洗
酸性清洗剂	有机酸、无机酸、螯合剂、表面活性剂、缓蚀剂	牧场、乳品厂、洗瓶机、饮料	去除无机矿物薄膜；螯合或络合钙镁等硬度离子，防止结垢；抗矿物质再沉积
杀菌性清洗剂	有机无机氯素化合物、过氧化物、碘化合物、稳定剂、表面活性剂	以上均可	碱性酸性两种，轻度及中等污垢清洗

具有杀灭微生物种类广、杀菌效果快、几乎不受水硬度影响等优点。然而，使用最广的次氯酸钠具有刺激性气味，对于大部分乳品加工企业有负面影响。理想化的乳品杀菌剂除了以上三点外，应保证对生产设备及乳品质量无影响、杀菌后抑菌持续时间长、安全无毒、对废水处理设施及环境的不利影响小等优点。

2.2 清洗剂的浓度

如表3所示，清洗储罐、管道和发酵罐的复合碱性清洗剂浓度约为0.8%~1.5%，清洗多用途储罐和板式换热器为1.2%~1.5%，清洗超高温（UHT）为2%~2.5%。然而，清洗污染严重的设备可能需要高5%^[6]。酸性清洗剂通常用0.8%~1.2%的浓度范围进行清洗，因为在较高浓度下会发生金属表面及密封件的腐蚀。

2.3 清洗温度

Timperley等^[6]证明清洗时间的自然对数与溶液的绝对温度成反比（图2）。碱处理时，手动清洗在最高45~50℃下进行，但CIP清洗在70~90℃下进行（表3）。在超高温设备的碱洗过程中使用的是85~137℃（结合实际的清洗温度范围较大）。然而，过高的温度可能会对目标污垢的物理和化学稳定性产生负面影响，导致形成一层坚韧的

污垢膜不易清洗。当温度高于80℃时，许多蛋白质易变性更难去除。酸处理时，温度越高腐蚀性越强并且温度越高酸洗对设备的腐蚀性越强，因此酸处理温度通常在60~80℃。

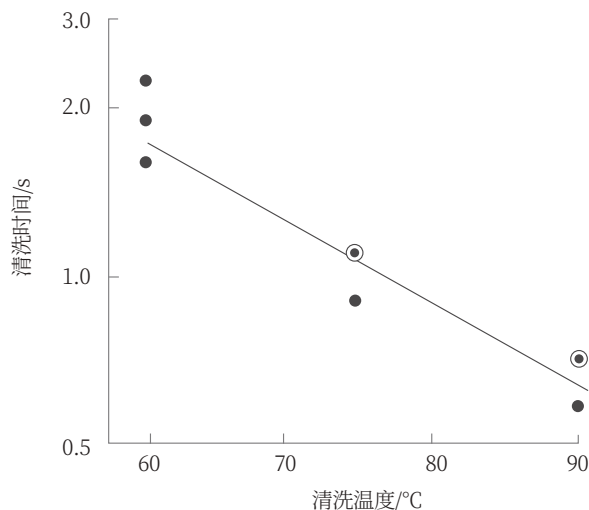


图2 清洗温度与清洗时间的关系

2.4 清洗流速

当流速从0.2 m/s增加到1.5 m/s时，板式换热器的清洗时间缩短了近90%^[6]（图3）。但是实际的清洗时间只减少了70%左右。在流速达到0.5 m/s之后，清洗时间随着流速的增加而减小，渐近线出现在1.5 m/s左右。多年来，1.5 m/s的流速一直被广泛引用为整个管道系统的目标值。如果流速过高，

表3 不同乳品行业生产设备的CIP清洗浓度、温度及时间

清洗场景	清洗设备	清洗浓度/%	清洗温度/°C	清洗时间/min
牧场	挤奶器	碱0.8~1.5; 酸0.8~1.2	碱酸70~85; 循环温度>40	碱5~10; 酸5~10
	储奶罐	碱0.8~1.5; 酸0.8~1.2	碱酸70~85; 循环温度>40	碱5~10; 酸5~10
	管道	碱0.8~1.5; 酸0.8~1.2	碱酸70~85; 循环温度>40	碱5~10; 酸5~10
	储奶罐	碱0.8~1.5; 酸0.8~1.2	碱75~85; 酸60~80	碱10~15; 酸30~40
乳品厂	巴氏罐	碱1.2~1.5; 酸0.8~1.2	碱75~85; 酸65~80	碱15~20; 酸15~20
	UHT	碱2.0~2.5; 酸0.8~1.2	碱85~137; 酸80~105	碱10~15; 酸10~15
	发酵罐	碱1.5~2.0; 酸0.8~1.2	碱80~90; 酸65~80	碱15~20; 酸15~20

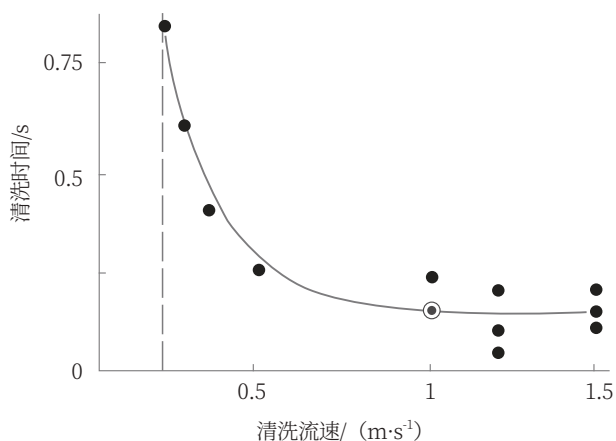


图3 清洗流速与清洗时间的关系

可能会导致“管锤”，也可能会损坏设备，特别是密封件。

值得重点介绍的是一种固定式清洁装置（图4），即静态喷球装置。该装置可以将清洗剂以静态模式喷洒到容器、设备或储罐的内表面（通常是储罐的上部）。清洗效果更多地依赖于化学作用、温度的影响和清洗过程的持续时间，而不是流速^[7]。然而，喷球的设计随着科技的发展，其喷出的清洗液流速大幅度提高，为清洗过程提供便利。

2.5 清洗时间

一般来说，CIP清洗时间越长，清洗效果就越

好。但清洗时间过长，效率的额外提高很小，反而浪费了大量的生产时间。所需清洗时间是很难估计的，这取决于许多因素，包括污垢的结构、堵塞程度、被清洗设备的类型、清洗剂的特性及其浓度、清洗液的温度、清洗液在管道中的速度以及清洗液喷洒/喷射对设备表面的影响。例如，与产品在设备表面干燥时形成的薄膜相比，潮湿的污垢更易清除。如果工艺操作在过高的温度下进行，产品粘聚力（污垢-污垢粘结剂）和粘合力（污垢-表面粘结剂）都会增加。因此，必须提供更多的化学能、热能和机械能，从而增加清洗时间。如表3所示，确定的清洗时间需要在实践中加以验证^[8]。

3 结语

综上所述，随着科技的发展，乳品加工企业对选择最佳的加工设备清洗技术及绿色化学清洗剂提出更高的要求。乳品企业对于清洗剂的选择要综合考虑其高需求度和高使用率。这样不仅可以保障乳品生产的卫生与安全，而且促进企业在激烈的竞争市场当中长久地生存以便更好地发展下去。

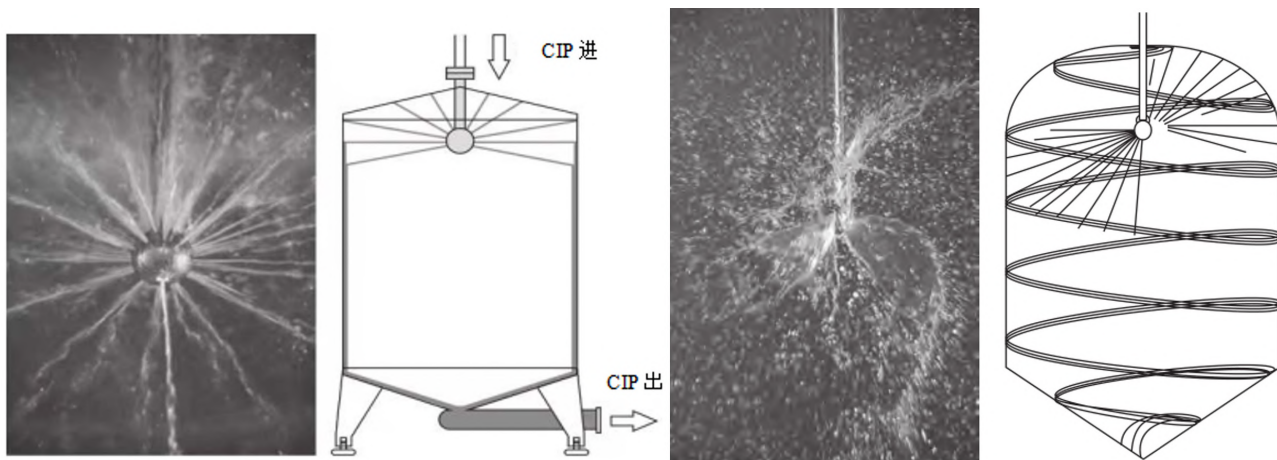


图4 储罐上部区域采用喷球清洗

参考文献

- [1] FYSUN O, KERN H, WILKE B, et al. Evaluation of factors influencing dairy biofilm formation in filling hoses of food-processing equipment[J]. Food Bioprod Process, 2019, 113:39-48.
- [2] KUMARI S, SARKAR P K. In vitro model study for biofilm formation by Bacillus cereus in dairy chilling tanks and optimization of clean-in-place (CIP) regimes using response surface methodology[J]. Food Control, 2014, 36:153-158.
- [3] Gabri D, Gali K, Timmerman H. Handbook of hygiene control in the food industry[J]. Cleaning of Surfaces, 2016, 31:447-463.
- [4] NIAMSUWAN S, KITTISUPAKORN P, MUJITABA I M. Minimization of water and chemical usage in the cleaning in place process of a milk pasteurization plant[J]. J Sci Technol, 2011, 33(4):431-440.
- [5] CHALUPA-KREBZDAK S, LONG C J, BOHRER B M. Nutrient density and nutritional value of milk and plant-based milk alternatives[J]. Int Dairy J, 2018, 87:84-92.
- [6] TIMPERLEY D, SMEULDER C. Cleaning of dairy HTST plate heat exchangers: optimization of the single-stage procedure[J]. J Society Dairy Technol, 1988, 41(1):4-7.
- [7] FRANKS J W, SEIBERLING D A. CIP Spray Device Design and Application[M]. New York: Seiberling, D.A. (ed.), 2008:159-174.
- [8] BAUMBACH F. Cleaning in place-ScienceDirect[J]. Hygien in Food Process, 2003, 78(4):197-219.



Study of Cleaning Technology in the Dairy Production Equipment

WANG Yingrui, YAN Leilei*, YANG Tao

Shanxi Kelingen Biotechnology Co., Ltd., Xianyang, Shaanxi 710048, China

Abstract: With the improvement of people's living standard, the health and safety of dairy products are concerned by the majority of consumers. Dairy industry (pasture, dairy, etc.) production equipment cleaning methods and cleaning agent improvement is also imminent. Cleaning-in-place (CIP) technology is widely used in dairy enterprises. It is efficient and convenient for cleaning without disassembling dairy production equipment, which solves the disadvantages of traditional cleaning methods. The application of CIP in dairy industry was discussed by analyzing the working principle of CIP and the factors affecting cleaning effect.

Keywords: cleaning-in-place; dairy detergent; dirt composition



纳米磷酸钙在口腔护理产品中的应用初探

童星 杜永卫 张咪

江苏雪豹日化有限公司，江苏无锡，214400

摘要：纳米磷酸钙与人体骨、牙齿等硬组织的化学成分相似，具有很高的生物相容性和生物降解性，已被应用于治疗骨缺损、牙齿修复等领域。本文主要介绍了纳米磷酸钙的种类、合成方式及在生物医学领域应用的研究现状，探讨了纳米磷酸钙在口腔护理产品中的应用前景。

关键词：磷酸钙；纳米粒子；抑菌；再矿化

中图分类号：R783.1 **文献标识码：**A **文章编号：**1672-2701(2022)04-58-06

纳米粒子具有特定的物理化学、生物、光学、电学和催化性能，氧化铁、二氧化硅、金、磷酸钙等无机纳米粒子，因其机械稳定性和完整性、易制备、尺寸可调、表面化学多样等优点，受到人们的高度关注^[1]。与其他人造纳米粒子不同，纳米磷酸钙广泛存在于生物矿化的硬组织中，是人体牙齿的主要无机成分，约占牙釉质中无机物的90%，以纳米羟基磷灰石相的形式存

在，赋予牙齿良好的力学硬度和生物学功能。纳米磷酸钙粒子具有很高的生物相容性、内在的无毒性和生物降解性，在植入物的制造和生物矿化等生物医学方面的应用进行了深入研究，已被应用于治疗骨缺损、牙齿修复等领域。

本文主要介绍纳米磷酸钙的种类、合成方式及在生物医学领域应用的研究现状，探讨纳米磷酸钙在口腔护理产品中的应用前景。



1 纳米磷酸钙的种类

虽然羟基磷灰石纳米晶体是牙釉质最基本的组成单元，但研究发现，早期牙釉质中的矿物质是无定形磷酸钙，接着是结晶性比较差的羟基磷灰石、磷酸八钙、非磷灰石磷酸钙^[2]，最终才形成成熟牙釉质的羟基磷灰石晶体。

基于磷酸根离子(PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-)质子化状态不同，以及磷酸钙离子取代其他离子的能力不同，磷酸钙纳米材料通常含有不同磷酸钙相，如纳米羟基磷灰石、纳米无定形磷酸钙等。

1.1 纳米羟基磷灰石

纳米羟基磷灰石是具有生物相容性和生物活性的材料之一，在牙体硬组织上具有良好的再矿化作用和根管封闭性，可以作为防龋、根管充填材料^[3]。化学合成的纳米羟基磷灰石具有一定的骨传导性能，但骨诱导性能较低，达不到替代骨组织功能的标准要求，所以，在合成过程中必须采取相应措施加以改进，而其中降低钙磷比至关重要，例如羟基磷灰石的理论组成为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ，钙磷比为1.67，人工合成的纳米羟基磷灰石钙磷比应低于1.67^[4]。此外，纳米羟基磷灰石难以用传统的化学方法制备，其晶体形貌会受溶液pH、温度、离子强度、反应物溶剂、反应物配比、材料结晶行为等诸多因素的影响。

1.2 纳米无定形磷酸钙

无定形磷酸钙是结晶羟基磷灰石的前驱体，通过释放 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 在脱矿牙齿上沉积，抑制矿物质的流失从而实现再矿化作用，同时，纳米无定形磷酸钙的尺寸、相互作用面积、离子释放性都优于普通无定形磷酸钙，再矿化能力强^[5]，所以纳米无定形磷酸钙可以作为再矿化剂应用。

2 纳米磷酸钙的合成方式

纳米磷酸钙的合成方式有很多种，如火焰喷雾热解法、微波辅助法、溶胶-凝胶法、模板合成法等，合成的方法不同，合成产物在粒径、化学成分、结晶度等方面会有所差异，这些差异又会影响到纳米颗粒在应用过程中的吸收率、矿化作用等。

研究发现，以无机磷酸盐作为磷源，前驱体溶液中高浓度的钙离子和磷酸盐离子会导致磷酸钙快速成核、无序生长，难以控制合成产物的形貌和尺寸；而以含磷生物分子作为磷源，可以通过水解参数来控制磷酸根离子的水解速率，从而决定合成产物的结构、形貌、尺寸，避免磷酸钙的快速成核和无序生长^[6]。

2.1 火焰喷雾热解法

火焰喷雾热解法是一种通过雾化的前体溶液燃烧来合成纳米颗粒的过程，是制备大量具有特定性能磷酸钙纳米颗粒的一种通用方法^[7]。在制备过程中，溶剂或前驱体、局部温度和火焰停留时间，都会影响燃烧反应。

Jung等^[8]通过高温火焰喷雾热解法，制备了具有尺寸可控的纳米羟基磷灰石粉末，钙磷比为1.67。当喷雾溶液的浓度从0.05 mol/L提高为2 mol/L时，纳米羟基磷灰石的平均尺寸从21 nm增加到81 nm；随着烧结温度的增加，纳米羟基磷灰石晶粒的尺寸增加，在1200 °C、1300 °C、1400 °C的温度下，烧结粒料的平均晶粒尺寸为0.93 μm、4.9 μm、18 μm，所以，可以通过改变喷雾溶液的浓度和烧结温度来控制合成颗粒的平均尺寸。

2.2 微波辅助法

微波加热是一种快速容积加热方法，与常规加热方法相比，反应速率更高，通常反应在几分钟内

完成,能够节省时间、降低能耗。

S.Turk等^[9]以磷酸氢二铵作为磷源,氯化钙、硝酸钙四水合物、氢氧化钙作为钙源,以800 W功率进行微波辅助加热15 min,可以合成球形和六方棒纳米羟基磷灰石,钙磷比为1.5,合成纳米羟基磷灰石的结晶度和晶体尺寸分别在0.53~2.37、29.5~45.4 nm之间变化,表明微波辅助合成是一种在较短的工艺时间内获得纳米羟基磷灰石的有效方法。

2.3 溶胶—凝胶法

溶胶—凝胶法合成纳米磷酸钙是基于一种钙源和一种磷源的反应,通常在有机溶剂中进行,具有简单、通用性强、产物组成(钙磷比)相对均匀、合成温度低等优点。

K.P. Sanosh等^[10]分别以硝酸钙、磷酸二氢钾为钙、磷的前体,双蒸水作为稀释介质制备 β -磷酸三钙溶胶,用氨水调节pH;老化后,将 β -磷酸三钙凝胶在40 °C下干燥,然后煅烧至200~800 °C,随着温度的升高, β -磷酸三钙颗粒的结晶度和微晶尺寸均增加。该研究表明,使用简单的溶胶—凝胶法技术可以获得高结晶纳米 β -磷酸三钙粒子。

2.4 模板合成法

近年来,利用模板控制晶体生长方向的仿生合成,是获得与天然矿化硬组织中磷酸钙结构、成分相似的纳米磷酸钙的一个重要方法。模板合成可以得到结晶度和钙磷比相对较低的纳米磷酸钙,目前研究较多的模板主要是聚磷酸酯、聚乙二醇等有机聚合物模板和明胶、硫酸软骨素、壳聚糖等生物模板。

2.4.1 有机聚合物模板

聚磷酸酯具有良好的可降解性和生物相容性,

Linjing jing等^[11]通过原位熔融聚合的方法,将纳米羟基磷灰石/聚氨基酸(n-HA/PAA)与环磷酸酯(CPE)复合,来改善n-HA/PAA的降解性能。研究结果显示,纳米羟基磷灰石/聚磷酸酯-氨基酸(n-HA/PPE-AA)复合材料在模拟体液中浸泡1周后,表面形成了类磷灰石层;细胞在n-HA/PPE-AA复合材料表面铺展良好,表型正常延伸,无细胞毒性和高增殖,表明n-HA/PPE-AA复合材料具有可控的降解性能、良好的生物活性和细胞相容性。

聚乙二醇(PEG)是一种具有良好的水溶性有机物,Huailfa Zhang等^[12]以PEG为辅助,采用化学沉淀法合成纳米羟基磷灰石(n-CHAp),发现在球形n-CHAp中加入2%~6% PEG,可得到粒径30~50 nm的球形n-CHAp,n-CHAp的结晶度随着PEG浓度的增加而增大,表明PEG能够促进n-CHAp的生成,调节颗粒形貌和尺寸,并且能有效降低n-CHAp粉体的团聚,排除反应副产物。

2.4.2 生物模板

自然界中矿化物质的成核和生长往往通过蛋白质、多糖等有机大分子来控制,硫酸软骨素(ChS)也是这些生物大分子的一种,在骨和牙齿形成的早期阶段就存在。Dan He等^[13]以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为试剂,ChS为模板,合成纳米羟基磷灰石(nHAP)。研究发现,以ChS为模板剂,低浓度时可以得到纤维状nHAP,而在高浓度($\geq 0.5\text{wt.}\%$)时可以得到片状nHAP,并且nHAP结晶度随ChS含量不断增加,说明HAP的成核和生长依赖于nHAP与ChS之间的化学作用,ChS浓度会影响HA的生长行为和形态。

明胶是胶原的局部水解产物,是肌腱和骨组织的主要有机成分,含有氨基酸等多个功能基团,具

有典型的三维螺旋结构。Yue Liu等^[14]将一种明胶水溶液与纳米羟基磷灰石（nHAP）颗粒进行戊二醛化学交联，制备了明胶/nHAP支架；然后将骨形成蛋白-2（BMP-2）负载的纤维蛋白胶（FG）引入多孔明胶/nHAP支架中，制备了rhBMP-2负载的明胶/nHAP/FG杂化支架。研究结果显示，明胶可以调控纳米羟基磷灰石，使其定向沿着一定的方向生长，所制备的复合支架在成分上与天然骨相似，具有三维多孔结构，可以增强新生骨组织的形成，解决nHAP单独作为支架材料的脆性问题。

3 纳米磷酸钙在口腔领域的应用现状

目前，纳米磷酸钙在口腔领域的应用研究主要集中在抑制口腔致病菌生长、牙体硬组织再矿化、预防和修复龋病、过敏等口腔问题。

3.1 抑菌作用

牙龈炎、龋齿、牙周炎等口腔慢性疾病都与口腔内微生物菌落的组成和结构密切相关，当菌群失调时，变异链球菌、牙龈卟啉单胞菌、牙髓卟啉单胞菌、韦荣氏球菌、放线菌等致病菌就会大量繁殖，引发口腔疾病。

Victoria M.Wu等^[15]研究了纳米无定形磷酸钙和纳米羟基磷灰石对革兰氏阳性菌（金黄色葡萄球菌、表皮葡萄球菌、粪肠球菌）、革兰氏阴性菌（铜绿假单胞菌、大肠杆菌）这些常见菌株和多重耐药菌（耐甲氧西林金黄色葡萄球菌、肺炎克雷伯菌等）的抗菌作用，结果显示：纳米无定形磷酸钙对革兰氏阳性菌更有效，纳米羟基磷灰石对革兰氏阴性菌更有效，与常规菌株相比，纳米无定形磷酸钙对多重耐药菌的抑菌活性弱，而纳米羟基磷灰石对多重耐药菌的抑菌活性则高。除了纳米磷酸钙的

固有抗菌作用外，Zainab等^[16]还研究了纳米颗粒与抗生素之间的协同作用，研究发现采用化学沉淀法合成的磷酸钙纳米颗粒对多重耐药菌（铜绿假单胞菌和肺炎克雷伯菌）无抗菌活性，但将其与抗生素环丙沙星（CIP）结合后，对多重耐药菌具有了抗菌活性，并且随着CIP浓度增加和纳米颗粒粒径的减小，抗菌活性有所增强。这些发现使具有良好生物活性的纳米磷酸钙在临床应用过程中，可以避免出现细菌感染，有望成为药物和治疗应用的靶点。

3.2 再矿化作用

釉质是人体最硬、最矿化的组织，可以抵抗机械损伤、擦伤和化学攻击。当口腔环境 $\text{pH} < 5.5$ 时，牙釉质中的磷酸钙会发生溶解，即脱矿过程开始发生；随着酸的消耗以及口腔唾液的缓冲作用， pH 逐渐上升到中性，脱矿过程被抑制，唾液中的钙磷离子又重新在牙釉质表面结合形成新的磷灰石，这个过程就是再矿化。釉质在口腔内不断受到再矿化和脱矿的过程，如果脱矿相持续较长时间，会造成矿物质的过度流失，从而导致釉质结构丧失和空化^[2]。

目前多项研究显示，纳米无定形磷酸钙（NACP）与传统磷酸钙颗粒相比，具有较大的比表面积、体积比和高离子释放性能，可作为脱矿剂用于促进脱矿牙釉质再矿化^[17-18]。Siyong Tao等研究了包含NACP纳米粒子的粘合剂，在牙科生物膜环境中对人牙本质的再矿化作用，结果显示，NACP粘合剂可以减少生物膜的菌落数、生物膜的乳酸生成，并增加生物膜的钙、磷酸盐含量，与市售的氟释放胶粘剂相比，NACP胶粘剂的再矿化值更高，表明NACP粘合剂在受到生物膜挑战的环境下，对粘合界面仍具有保护能力，可以保护牙齿结

构、抑制继发龋齿。

3.3 脱敏剂

牙本质过敏症是指牙齿在受到温度（冷、热）、化学物质（酸、甜）、机械作用（摩擦或咬硬物）这些外界刺激引起的酸、软、痛等症状^[19]，是成年人的常见口腔问题。靠近牙齿表面的牙本质小管直径约0.5 μm，通常被釉质层或牙骨质层所覆盖，当失去保护层时，牙本质小管便暴露出来，继而引发牙本质敏感。目前牙本质过敏症的治疗集中于封闭牙本质小管、牙髓神经纤维去极化两个方面，近年来，酪蛋白磷酸多肽—非结晶型磷酸钙（CCP-ACP）、纳米羟基磷灰石等新兴生物材料也被作为脱敏剂应用于临床治疗牙本质过敏症^[20-21]。

Jutharat等以油酸为外相、十二烷基硫酸钠为表面活性剂，加入5%~15%重量的明胶，用乳液法合成了凝胶形式的磷酸钙纳米颗粒，从研究结果中可以看出，随着明胶添加量的增加，磷酸钙纳米颗粒的尺寸逐渐减小；含15%明胶的磷酸钙纳米颗粒过夜应用后可以完全封闭牙本质小管，并且可以通过重新溶解和再沉淀过程来抵抗酸性溶液侵蚀。Vano等比较了含2%纳米羟基磷灰石无氟牙膏与氟化物牙膏对牙本质过敏的治疗功效，受试者每天使用测试牙膏两次，每次10 min，在2周和4周时，测试组的冷空气敏感度、触觉敏感度、视觉模拟评分均显著降低；与氟化物牙膏相比，使用含2%纳米羟基磷灰石的无氟牙膏敏感性更低，说明纳米羟基磷灰石是一种有效的脱敏剂，可以缓解牙本质过敏症状。

4 展望

纳米磷酸钙在抑制口腔致病菌生长、牙体硬

组织再矿化、预防和修复龋病、过敏等口腔问题上的研究，为口腔临床治疗开辟了新途径。随着对纳米磷酸钙性质、合成方法和作用机制的深入研究，具有更多型式和功效的纳米磷酸钙材料将应运而生，纳米磷酸钙在口腔护理产品中会得到更广泛的应用。

参考文献

- [1] SOKOLOVA V, EPPL M. Biological and medical applications of calcium phosphate nanoparticles[J]. Chemistry, 2021, 27(27):7471-7488.
- [2] 李莉. 纳米磷酸钙和生物玻璃对牙釉质的仿生修复[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [3] 彭童, 伍廷芸. 新型纳米材料在牙体硬组织再矿化作用中的研究进展[J]. 医学理论与实践, 2021, 34(7): 1119-1121.
- [4] DOU L B, ZHANG Y C, SUN H W. Advances in synthesis and functional modification of nanohydroxyapatite[J]. J Nanomater, 2018(9):1-7.
- [5] MELO M A S, WEIR M D, PASSOS V F, et al. Ph-activated nano-amorphous calcium phosphate-based cement to reduce dental enamel demineralization[J]. Artif Cells Nanomed Biotechnol, 2017, 45(8):1778-1785.
- [6] ZHU Y J. Nanostructured materials of calcium phosphates and calcium silicates: synthesis, properties and applications[J]. Chinese J Chem, 2017, 35:769-790.
- [7] LOHER S, STARK W J, MACIEJEWSKI M, et al. Fluoro-apatite and calcium phosphate nanoparticles by flame synthesis[J]. Chem Mater, 2005, 17(1):36-42.
- [8] CHO J S, KO Y N, JUNG D S, et al. Characteristics of size controlled hydroxyapatite powders with nanometer size prepared by flame spray pyrolysis[J]. J Nanopart Res, 2009, 11(10):1060-1064.
- [9] TURK S, ALTINSOY I, CELEBIEFE G, et al. Microwave-assisted biomimetic synthesis of hydroxyapatite using different sources of calcium[J]. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl, 2017, 76(1):528-535.
- [10] SANOSH K P, CHU M-C, BALAKRISHNAN A, et al. Sol-gel synthesis of pure nano sized β-tricalcium phosphate crystalline powders[J]. Curr Appl Phys, 2010, 10(1):68-71.
- [11] JING L J, CHEN L, PENG H T, et al. Employing the cyclophosphate to accelerate the degradation of nano-

- hydroxyapatite/poly(amino acid) (n-HA/PAA) composite materials[J]. *J Biomater Sci Polym Ed*,2017,28:1-17.
- [12] ZHANG H, LIU M, FAN H S, et al. An efficient method to synthesize carbonated nano hydroxyapatite assisted by poly(ethylene glycol)[J]. *Mater Lett*,2012,75(15):26-28.
- [13] HE D, XIAO X F, LIU F, et al. Chondroitin sulfate template-mediated biomimetic synthesis of nano-flake hydroxyapatite[J]. *Appl Surf Sci*,2008,225(2):361-364.
- [14] LIU Y, LU Y, TIAN X Z, et al. Segmental bone regeneration using an rhBMP-2-loaded gelatin/nanohydroxyapatite/fibrin scaffold in a rabbit model[J]. *Biomaterials*,2009,30(31):6276-6285.
- [15] WU V M, TANG S, USKOKOVIC V. Calcium phosphate nanoparticles as intrinsic inorganic antimicrobials: the antibacterial effect[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*,2018,10:34013-34028.
- [16] AL-MIMAR Z A F, HASAN H S, AL-UBAIDI G T. Preparation of Calcium Phosphate Nanoparticles: Study their Characterization and Antibacterial Activity[J]. *Int J Drug Deliv Technol*,2020,10(3):440-447.
- [17] TAO S Y, HE L B, XU H K, et al. Dentin remineralization via adhesive containing amorphous calcium phosphate nanoparticles in a biofilm-challenged environment[J]. *J Dent*,2019,89:103193.
- [18] WEIR M D, CHOW L C, XU H H K. Remineralization of demineralized enamel via calcium phosphate nanocomposite[J]. *J Dent Res*,2012,91(10):979-984.
- [19] 中国口腔清洁护理用品工业协会. 牙膏生产技术概论[M].北京:中国轻工业出版社,2014.
- [20] WAIYAWAT J, KANJANA P, KONGSEMA M, et al. Tooth desensitizing calcium phosphate composite gelatin-based gel[J]. *J Bioact Compat Polym*,2020,35(6):491-503.
- [21] VANO M, DERCHI G, BARONE A, et al. Reducing dentine hypersensitivity with nanohydroxyapatite toothpaste: a double-blind randomized controlled trial[J]. *Clin Oral Investig*,2018,22:313-320.

Preliminary Application of Calcium Phosphate Nanoparticles in Oral Care Products

TONG Xing, DU Yongwei, ZHANG Mi

Jiangsu Snow Leopard Household Chemical Co., Ltd., Wuxi, Jiangsu 214400, China

Abstract: Calcium phosphate nanoparticles has high biocompatibility and biodegradability due to its chemical similarity with human bone, teeth and other hard tissues. It has been deeply explored in biomedical applications such as implant manufacturing and biomineralization, and has been applied to the treatment of bone defects and tooth repair. This paper mainly introduces the types, synthesis methods and research status of nano calcium phosphate in the biomedical field, and discusses the application prospect of calcium phosphate nanoparticles in oral care products.

Keywords: calcium phosphate; nanoparticles; bacteriostasis; remineralization



阳离子表面活性剂在工业清洗中的应用研究

李高峰¹ 李立国^{1,2}

1. 太原中清新材料科技有限公司，山西太原，030045；
2. 中北大学信息商务学院，山西晋中，030600

摘要：阳离子表面活性剂易吸附于通常带负电的固体表面，使固体表面疏水，易吸附油污，不利于清洗，工业清洗中常被忽视。然而在阴离子、非离子表面活性剂清洗体系中，复配少量阳离子表面活性剂可以显著提升清洗效率。本文综述了通过改性后可以普遍与阴离子、非离子表面活性剂复配的阳离子表面活性剂的类型、结构及其应用特点，并指出了应用于工业清洗的阳离子表面活性剂在设计开发及应用的关键要素。

关键词：阳离子表面活性剂；工业清洗；复配；吸附；增效

中图分类号：TQ423.9 **文献标识码：**A **文章编号：**1672-2701(2022)04-64-07

工业生产中，对油类或含油、携油原料或产品的传送、加工以及设备或设备部件在润滑油、冷却油等油类环境中运行，会造成设备、工具、容器、环境等污染，如食品加工设备、器具、场地、物品等在生产过程中形成的各种油垢；印刷、油墨、彩绘等造成的油墨、涂料、色素等污染；石化的采油设备、输油管、炼油设备的污染；车辆、设备运行过程油类环境运行部件内形成的油污等。另

外，机械加工过程使用的各种油品，会对设备及工件造成污染。这些油污不但影响加工工序的顺利进行，而且会引起并加速金属表面腐蚀，影响设备效率和性能。所以清洗工序已成了现代工业生产中不可缺少的重要环节。清洗效果的好坏，不仅涉及能源、安全及环保等重大问题，而且直接影响到产品的性能和质量^[1]。工业清洗剂一般分为水基型、溶剂型两类。水基金属清洗剂具有以水代油、节省能

源、不危害操作者健康、污染少、环境友好、不易燃(安全)和清洗成本低等一系列优越性,得到迅速发展^[2]。但水基清洗剂对油污的作用速度往往较溶剂慢,因此,针对一定油污尤其是重垢,不断提升水基清洗剂去污效率是水基清洗剂开发的关键。表面活性剂及其复配体系在水基清洗剂中发挥重要作用,选择合适的表面活性剂或其复配体系,对提升水基清洗剂去污效果至关重要。

1 表面活性剂的类别及其去污性能

一般情况下非离子表面活性剂较离子型表面活性剂有较高的表面活性,其溶液的表面张力低,对难溶物质增溶性较离子型表面活性剂也较大,吸附性强,且由于亲水基较大,在固体与污垢间形成空间位阻,有利于去污,且污垢不易再沉积,同时气液有较大的空间阻隔,液膜强度较低,因此通常较离子性表面活性剂的泡沫低。另外非离子表面活性剂耐酸碱、不受电解质影响,有很好的钙皂分散性等特性^[3],因此,非离子表面活性剂成为工业清洗中最常用的一类表面活性剂。阴离子表面活性剂在增溶、吸附等性能比非离子、阳离子、两性表面活性剂都弱,但能很好的在被清洗表面或油污界面润湿铺展,在固液界面形成双电层,使得污垢与材料表面电性相同,产生静电斥力,污垢的黏附力变弱,易于去污^[4]。两性表面活性剂常用于与其他表面活性剂的复配。而阳离子表面活性剂由于亲水基带正电,易吸附于带负电的固体表面,使得界面电势降低或消除,不利于油污分离。亲水基由于电力吸附于固体表面,疏水链朝外,使得固体表面呈疏水性即对固体表面不润湿,反而使固体表面易与疏水的油污结合,造成油污再沉积,所以通常不能用于去污^[4]。

2 阳离子表面活性剂的去污增效

通常情况下,阳离子表面活性剂不能用于工业清洗中,甚至,其去污性比纯水差。且在一般情况下,阴、阳离子表面活性剂在水溶液中易形成相对分子量较大、不易电离的、由疏水阴离子与疏水阳离子构成的不溶物,使体系的表面活性丧失。因此,在工业清洗领域阳离子表面活性剂常被忽视。然而,当阴/阳离子的疏水基团活性不大时,其形成的盐可溶于水,便可形成稳定的复配体系。由于阴、阳离子间相互作用很强,复配后体系的表面活性很高。

阴、阳离子表面活性剂的复配性、增效程度与两者的结构有关。结构上,碳链长度越接近、结构越相似,其作用越强,体系表面活性越高。碳链增长(碳数8~14),吸附量有所增加,其复配体系表面活性也随之提升。但碳链过长,各表面活性剂分子截面积大,吸附量降低,且其复配体系易形成不溶物。另外,阴、阳离子表面活性剂的摩尔比对体系有重要影响。采用不等摩尔比的阴/阳离子表面活性剂复配有较强的增效作用,有报道提出阴/阳离子表面活性剂的摩尔比一般为(4~50):1^[5-6]。阴离子表面活性剂体系中,加入少量阳离子表面活性剂,溶液表面形成阴阳离子混合吸附层,相反电性的亲水基间的静电引力降低了原阴离子间的静电斥力,使其在表面吸附层排列紧密,分子截面积较小,体系的吸附量增大。见图1所示。

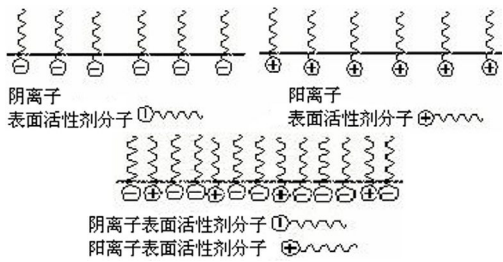


图1 阴、阳离子表面活性剂及其复配体系中表面活性剂分子在溶液表面上的吸附

在溶液体相,少量阳离子表面活性剂自发地插入到阴离子表面活性剂胶束中,静电斥力被部分屏蔽,使吸附分子排列紧密,促进了两种表面活性剂离子间的缔合,使复配溶液中胶团更易形成,从而提升了吸附性能和体系的表面活性。祝丽丽等^[6]研究了2种具有不同环氧乙烷(EO)加合数的阴离子表面活性剂:壬基酚聚氧乙烯醚丙基磺酸钠[NPSO- $n(n=5,8)$]与阳离子表面活性剂十二烷基二甲基苄基氯化铵(1227)复配体系的表面活性和应用性能、混合吸附层和混合胶束的组成及相互作用参数(β_s 和 β_m)。结果表明:复配体系的临界胶束浓度(CMC)较单一组分低得多,并随1227摩尔分数的增加而降低,当1227的摩尔分数达0.5时,CMC最低,比单一表面活性剂的CMC低2个数量级;并且混合胶束和混合吸附层中的分子相互作用较强,混合胶束和混合吸附层中阴阳离子表面活性剂的摩尔比接近1:1;两种复配体系均具有比单一阴离子表面活性剂更好的泡沫、润湿和乳化性能。若在阴阳离子表面活性剂复配体系中,同时加入溶解度较大的非离子表面活性剂,阴-阳离子表面活性剂在水中溶解度会明显增加。苏岩等^[7]在阴离子表面活性剂脂肪醇聚氧乙烯硫酸铵(11.40%)、阳离子表面活性剂二甲基二丙基卤化铵丙烯酰胺共聚物(2.0%)组成的复配体系中加入非离子表面活性剂壬基酚聚氧乙烯醚(7.6%)和油酸酰胺(7.6%),研发了一种稳定性好、去污率(按JB4322-86配制油污及清洗)高的水基金属清洗剂,室温下即可达到98.50%的清洗率。

不仅带有相反电荷的离子型表面活性剂的适当配伍可形成具有很高表面活性的分子复合物,对润湿、增溶、起泡、杀菌等均有增效作用,在非离子表面活性剂体系中加入少量阳离子表面活性剂形成的体系,其去污性能也有提升。这种非-阳离子表面

活性剂复配体系中不会出现阴-阳离子复配时易形成的不溶物,而且还能提高非离子表面活性剂的浊点。如Berol226(Nouryon,非-阳离子表面活性剂组成的复合表面活性剂)凭借着它较常规表面活性剂体系去除油脂的速度明显快的优势也在业内进行了大力的推广。笔者^[8]开发的一种脱矿物油用的表面活性剂体系即为非-阳离子表面活性剂的复配体系,不仅仅去除油污的速度大大加快,而且其容量也有极大的提高。在与非离子表面活性剂复配的体系中,如果使用常规阳离子表面活性剂,尽管不会形成不溶物,复配占比小时增效效果不明显,而占比稍大就会影响体系的润湿性,使油污容易再沉积,若要消除不利影响,需要加大非离子表面活性剂用量,对吸附在固体表面且携带油污的阳离子表面活性剂进行润湿、卷缩、分散,造成较大浪费,使用一些特殊结构的阳离子表面活性剂,其复配性、增效性明显改善,甚至,本身具有很好的去污性。

3 特殊结构的阳离子表面活性剂

在工业清洗中,复配适当(结构、数量)的阳离子表面活性剂,会对清洗油明显增效。在结构上一般会选疏水链活性不强的阳离子表面活性剂,这是因为阳离子疏水链表面活性越高,越容易吸附在固体表面,使得表面疏水、亲油,易吸附油污,造成污垢再沉积。同时会和清洗剂体系中的阴离子表面活性剂或油污中的脂肪酸皂等阴离子型物质形成不溶物,沉积在固体表面,形成更难去除的垢。对阳离子表面活性剂疏水链改性,使得其疏水性降低,大大增强了其复配、去污性能。

3.1 短链、支化结构

碳链越短,疏水链表面活性就越低。带支链结构,或亲水基在中间位置,疏水链表面活性也较

低。疏水链表面活性较低的阳离子表面活性剂，易与阴离子表面活性剂复配，形成高表面活性的复配体系。王新英等^[9]以1H,1H,2H,2H-全氟己-1-醇和三氟甲烷磺酸酐为起始原料合成了两种具有不同连接基团的短氟碳链季铵盐表面活性剂。研究表明，以酯基为连接基的表面活性剂具有更小的临界胶束浓度(CMC)，更低的表面张力，其CMC为0.3 mmol/L， γ_{CMC} 为18.9 mN/m，其与SDBS（十二烷基苯磺酸钠）复配后的表面张力最低值为20.5 mN/m，而以酰胺基为连接基的表面活性剂则具有更好的润湿性及水溶性，其CMC为1.1 mmol/L， γ_{CMC} 为19.4 mN/m。

3.2 烷氧基化季铵盐阳离子表面活性剂

乙氧基化季铵盐阳离子表面活性剂是一类具有优异性能的特殊阳离子表面活性剂，是新型吉米奇阳离子表面活性剂，由乙氧基化物非离子表面活性剂季铵化的改性产物，兼有非离子和阳离子表面活性剂的性能^[10-11]。由于疏水链中接入环氧乙烷(EO)，降低了疏水链的表面活性，降低了分子的电荷密度，减弱了离子头间的静电作用，EO的亲水性及空间位阻效应可以减弱其与阴离子的相互作用，因此易与阴离子复配而不产生沉淀。复配后，体系有很好的协同效应。降低表面张力效率和能力更加突出，具有较高的表面活性，低的克拉夫特点，良好的钙皂分散、润湿、增溶、吸附、去污能力。与非离子表面活性剂复配，能提高体系浊点，增强去污力。另外，由于其亲水头为阳离子，能保持阳离子表面活性剂的特性，在通常情况下，固体表面易带负电，静电作用下，吸附性优越，与常规阳离子表面活性剂不同的是疏水链含有亲水基EO，具有了非离子表面活性剂的性能，对固体表面润湿，从而具有去污性能。用于工业清洗的烷氧基化季铵盐阳离子表面活性剂主要的产品类别见表1。

表1 烷氧基化季铵盐阳离子表面活性剂

烷氧基化季铵盐阳离子表面活性剂	结构式
烷基酚聚氧乙烯醚季铵盐	$\text{R}^1-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{EO})_y-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{R}^2-\text{X}$
烷基乙氧基胺醚季铵盐	$\text{R}^1-\text{N}^+(\text{EO})_y\text{H}-\text{R}^2-\text{X}$
烷基EO/PO胺醚季铵盐	$\text{R}^1-\text{N}^+(\text{EO})_y(\text{PO})_x\text{H}-\text{R}^2-\text{X}$
烷基乙氧基醇醚季铵盐	$\text{R}^1-\text{O}-(\text{EO})_y-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{R}^2-\text{X}$

注：结构式中通常R¹为碳数8~14烷基，R²为碳数1~4的烷基（也有R²为长碳链的双链季铵盐），X为Cl或Br，x、y=1~20。

另外，既含有季铵基又含有聚醚结构单元(EO/PO)的聚醚季铵盐，是一类新型的水溶性高分子表面活性剂，既有低泡聚醚非离子表面活性剂的特性，又具有季铵盐阳离子表面活性剂的性能，对提高体系的表面活性、去污增效有很好的作用^[12]。李明勇等^[13]通过环氧氯丙烷、三乙胺和三氟化硼乙醚合成一种低聚合度的阳离子表面活性剂，测定了不同质量浓度水溶液的动态表面张力。结果表明：溶液浓度越高，动态表面活性越高，其CMC值为6.99 g/L， γ_{CMC} 为41.04 mN/m。

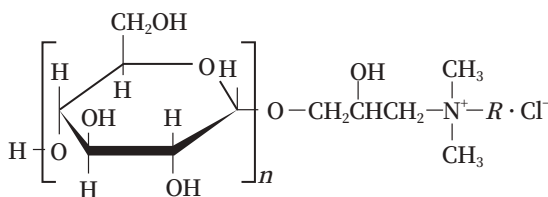
3.3 糖基季铵盐阳离子表面活性剂

糖基季铵盐表面活性剂是一种新型表面活性剂，具有糖基表面活性剂的温和性和季铵盐型表面活性剂的高效性，来源天然可再生资源、结构多样、自身和阴离子表面活性复配性能优良以及刺激性低等优点。目前已经实现工业化的糖基表面活性剂有烷基多苷(APG)、葡糖酰胺和糖酯等。

3.3.1 烷基糖苷季铵盐

烷基糖苷季铵盐阳离子表面活性剂是对非离子表面活性剂烷基糖苷季铵化的改性产物。兼有烷基

糖苷的绿色、低毒、低刺激性、易生物降解,良好的复配性,耐酸、碱、电解质等性能,同时具有季铵盐类阳离子表面活性剂的性能,易在固体表面吸附。由于其疏水链的亲水性增强,降低了固体表面的疏水性,增强了其润湿性能,易与阴离子、非离子表面活性剂复配^[14]。王金涛等^[15]研究了糖苷基季铵盐(CAPG,见图2)与十二烷基硫酸钠(K12)复配体系的稳定性、表面活性、泡沫性能和润湿性能:CAPG与K12复配体系的稳定性好,并表现出很好的协同增效作用。当n(CAPG):(K12)等于0.1:1、0.3:1、0.5:1时,复配体系的临界胶束浓度(CMC)分别为0.081 mmol/L、0.065 mmol/L、0.054 mmol/L,大大低于单一组分的CMC,临界胶束浓度时的表面张力比单一组分略低,起泡力和泡沫稳定性均好于单一组分,润湿力比K12略低,但比CAPG好得多。

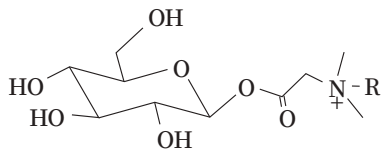


(其中n=1~2, R为C12/C14烷基)

图2 烷基糖苷基季铵盐(CAPG)

3.3.2 糖酯季铵盐

汪昊曙^[16-17]以无水葡萄糖、氯乙酰氯和十二烷基二甲基叔胺为原料,制备了葡萄糖酯季铵盐(CAGE-12)新型阳离子表面活性剂,结构式见图3。



R为十二烷基

图3 葡萄糖酯基季铵盐阳离子表面活性剂(CAGE)

首先,对CAGE-12的表面活性、泡沫性能、润湿性能以及抑菌性能进行了考察: CAGE-12的临界胶束浓度(CMC)为 1.996×10^{-3} mol/L,表面张力(γ_{CMC})为 24.5×10^{-3} N/m, CAGE-12泡沫性能一般,润湿性能差,抑菌性能与十六烷基三甲基溴化铵(1631)相当。其次,考察了CAGE-12与阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(K12)的复配性,在较大的范围内(摩尔比 $\geq 2.0:1$ 或 $\leq 0.4:1$),复配溶液保持着很高的透光率($> 90\%$),溶液清澈透明,表明CAGE-12与K12具有很好的复配稳定性。最后考察了CAGE-12与K12复配体系的表面活性、泡沫性能、润湿性能和抑菌性能:当n(CAGE-12):n(K12)为0.1:1、0.3:1、0.5:1时,复配溶液的CMC分别是 0.398×10^{-3} mol/L、 0.251×10^{-3} mol/L、 0.158×10^{-3} mol/L,显著低于单一组分的CMC;表面张力 γ_{CMC} 分别为 25.4×10^{-3} N/m、 24.8×10^{-3} N/m、 24.4×10^{-3} N/m,低于K12,与CAGE-12相当;复配溶液的泡沫性能优于单一组分,润湿能力略低于K12,但比CAGE-12显著提高,复配对CAGE-12的抑菌性能影响不大。CAGE-12与K12具有良好的协同增效作用。

3.4 多羟基多季铵盐

多羟基、异构、烷氧基化等结构的双季铵盐、三季铵盐、四季铵盐等在清洗方面也有应用。

夏雨等^[18]以三乙醇胺、环氧氯丙烷和丙三醇为原料,经过季铵化反应以及中间体开环醚化反应,合成了一种具有一定异构结构的多羟基三季铵盐,结构见图4。

该季铵盐具有无泡、与酸性及碱性助剂有良好的兼容性,并且在碱性复合助剂作用下对金属表面油污有良好的去除率,在含量1.10%的条件下去油率(油污: N32HL液压油、工业白凡士林和优级石

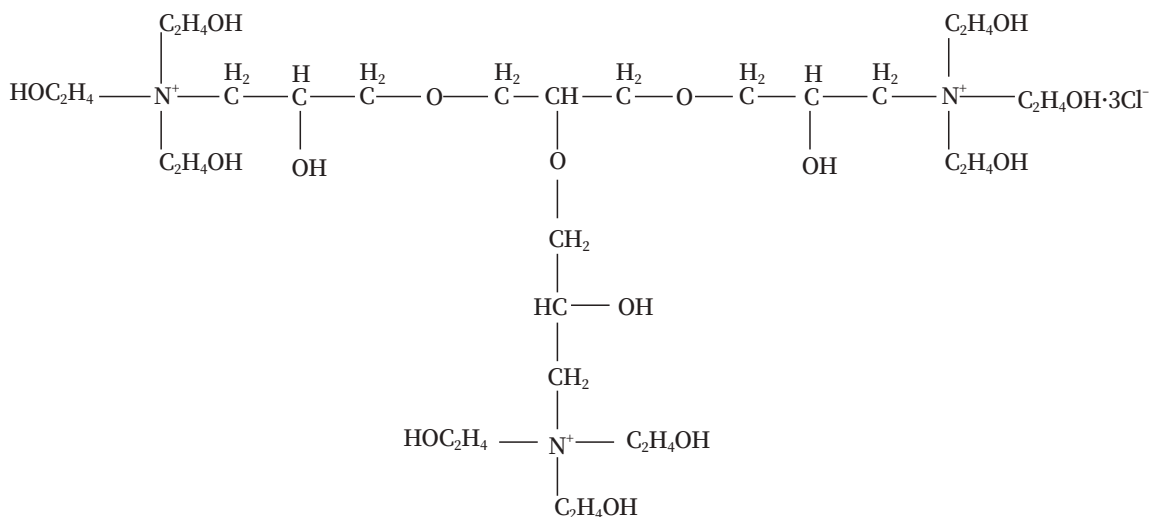


图4 多羟基三季铵盐

油磺酸钡以2:1:1的比例,按照标准JB/T 4323.2-1999,40℃下清洗)可达99.38%。

3.5 含杂原子的吉米奇季铵盐阳离子表面活性剂

以环氧氯丙烷、油酸、二乙烯三胺、氯化苄为原料可以合成含咪唑啉杂环基Gemini表面活性剂。结构见图5。

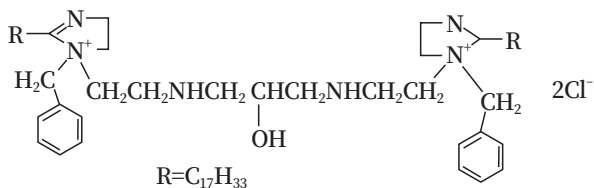


图5 咪唑啉基季铵盐双子表面活性剂

产品的收率可达74%,CMC为 2.0×10^{-4} mol/L, γ_{CMC} 为1.40 mN/m,亲水亲油平衡值为14.2,且具有低毒、无刺激性、良好的乳化力、杀菌力、缓蚀力强等优良特性,可广泛用于油气田缓蚀剂、杀菌剂、乳化剂、分散剂、发泡剂以及工业清洗剂等^[19]。

4 结语

阳离子表面活性剂的增溶性能仅次于非离子表面活性剂,高于两性、阴离子表面活性剂,界面吸附性能强,但由于易吸附于带负电的固体表面,

使得固体表面疏水,不能润湿而使得在清洗上应用受限,长期以来在清洗领域被忽视。在阴离子表面活性剂体系中,加入少量阳离子表面活性剂,使得表面吸附层分子间的静电斥力减弱,吸附层排列更紧密,体系的表面活性会显著增强,去污性能有所提升。在非离子表面活性剂体系中,加入阳离子,增强了体系在固体表面的吸附性,去污速度明显提升。但由于结构所限,常规阳离子表面活性剂的复配性能不佳。通过对其疏水链改性,使疏水链的活性降低,可以使其既能保持阳离子在固体表面的吸附优势,又对体系的润湿性能影响不大,大大提升了其与阴离子、非离子表面活性剂的复配性能及其去污性能。为清洗体系提供了更加高效的选择。因此,设计开发不同疏水链结构的阳离子表面活性剂及其在工业清洗剂中的灵活应用将成为表面活性剂、工业清洗行业今后研究和开发的重点之一,前景非常广阔。在设计开发及应用中有以下几点要素:

(1) 在表面活性剂的结构上,注意亲水基和疏水基的平衡,以保证表面活性。

(2) 开发和应用双子季铵盐表面活性剂,要把乙氧基化、糖基等结构的表面活性剂良好的去污性和季铵盐表面活性剂的高吸附性以及双子表面活

性剂的高效性完美结合。

(3) 特殊结构的阳离子表面活性剂的应用, 可以提升清洗剂的去油效率(除油快)及容量(使用寿命长), 也可以实现油污剥离(即油污从表面分离后, 悬浮于清洗液中, 静置后快速油水分离)^[20]。一些特殊结构的阳离子表面活性剂, 疏水链具有的非离子表面活性剂的去污性表现较为突出, 针对一些特定油污, 在一定清洗条件下, 单独使用这种阳离子表面活性剂(不添加其他表面活性剂)配制的清洗剂, 也可以取得良好的去污效果。

(4) 表面活性剂的疏水链与油污碳链结构越相似, 去污作用越强。另一方面, 阳离子表面活性剂需要合适的结构、配比, 确保与体系中其他表面活性剂以及油污中的脂肪酸皂等有表面活性的阴离子性物质的相容性。

(5) 离子型表面活性剂较非离子表面活性剂泡沫稳定, 性能受电解质影响, 应用时需要根据使用条件, 控制体系泡沫, 注意体系中电解质助剂、硬水及污垢中金属离子等带电粒子对其性能的影响。

参考文献

- [1] 陈旭俊. 工业清洗剂及清洗技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002:1-15.
- [2] 庞健. 有机溶剂清洗作业安全风险浅析[J]. 安全, 2013(1):33-34.
- [3] 武华萍, 孙永强, 康保安. 非离子表面活性剂的结构与性能的关系[J]. 日用化学品科学, 2012, 35(6):17-21.
- [4] 赵国玺, 朱埏瑶. 表面活性剂作用原理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003:665-678.
- [5] 陈建秋. 新型常温水基金属清洗剂配方的研制[J]. 表面技术, 2003(2):41-45.
- [6] 祝丽丽, 康保安, 孙永强, 等. 阴离子复配体系的表面活性及应用性能[J]. 日用化学工业, 2013, 43(3):163-168.
- [7] 苏岩, 姬学亮, 曹明. 复配型无磷金属清洗剂的性能研究[J]. 材料保护, 2008, 41(5):49-51.
- [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, 4(4):38-43.
- [9] 王新英, 陈涛, 蒋丽源, 等. 短氟碳链季铵盐表面活性剂的合成及性能研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2017, 37(2):202-207.
- [10] 王茹林, 李秋小, 蒋素萍. 长链烷基醇醚三甲基氯化铵的制备[J]. 日用化学工业, 1995(2):38-43.
- [11] 孟小华. 醚-酯型季铵盐阳离子表面活性剂的合成与应用[D]. 西安: 陕西科技大学, 2010.
- [12] 潘家炎, 安秋凤, 徐新. 季铵盐端基改性聚醚有机硅的合成及应用[J]. 印染助剂, 2016, 33(9):23-26.
- [13] 李明勇, 陈正国. 低聚醚季铵盐表面活性剂的动态表面张力研究[J]. 胶体和聚合物, 2012, 30(2):62-64.
- [14] 吴磊, 王莹利, 朱红军, 等. Gemini型阳离子烷基糖苷表面活性剂性能研究[J]. 河南化工, 2013, 30(13):31-34.
- [15] 王金涛, 王万绪, 王丰收, 等. 糖苷季铵盐与十二烷基硫酸钠复配性能的研究[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(3):344-348.
- [16] 汪昊曙. 新型葡萄糖酯类季铵盐表面活性剂合成与性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.
- [17] 汪昊曙, 甘昌胜, 王园, 等. 葡萄糖酯基季铵盐的合成及性能研究[J]. 日用化学工业, 2013, 43(2):109-113.
- [18] 夏雨, 丁徽, 韩磊. 一种无泡阳离子表面活性剂的合成、性能及其在金属清洗中的应用[J]. 中国洗涤用品工业, 2018(1):35-39.
- [19] 葛君, 樊国栋, 柴玲玲. 咪唑啉基季铵盐型双子表面活性剂的合成与性能[J]. 精细化工, 2011, 28(5): 447-450.
- [20] 李高峰, 张惠文. 油污剥离型水基金属清洗剂的研究与开发[J]. 现代化工, 2015, 35(12): 75-79.

Study of Cationic Surfactant Applied in Industrial Cleaning

LI Gaofeng¹, LI Liguo^{1,2}

1. TaiYuan ZhongQing Advanced material technology CO. Ltd., TaiYuan, Shanxi 030045, China;

2. College of Information and Business, North University of China, JinZhong, Shanxi 030600, China

Abstract: Cationic surfactants are easily adsorbed on surfaces of usually negatively charged objects, resulting in hydrophobic solid surface. They are easy to absorb oil stains and adverse to cleaning, so they are often ignored in industrial cleaning. However, in the anionic or nonionic surfactant cleaning systems, the combination of a small amount of cationic surfactants can significantly improve the cleaning efficiency. This paper reviews the types, structures and application characteristics of cationic surfactants that can be generally compounded with anionic or nonionic surfactants, and points out the key factors in the design, development and application of cationic surfactants used in industrial cleaning.

Keywords: cationic surfactant; industrial cleaning; combination; adsorption; efficiency



功能性清洁产品去污力的测定

薛伟^{1,2,3} 由维山^{1,2,3} 孟丽君^{1,2,3} 姚晨之^{1,2,3}

- 1.中轻日用化学检验认证有限公司，山西太原，030001；
- 2.全国表面活性剂和洗涤用品标准化技术委员会，山西太原，030001；
- 3.国家洗涤用品质量监督检验中心，山西太原，030001

摘要：作为传统清洁产品的升级产物，功能性清洁产品种类增多，市场份额持续提升。在众多指标中，去污力依旧是这类产品的主要性能指标之一。然而，与传统产品相比，其去污力评价方法与实际应用场景结合更加紧密，能够更加科学地反映产品质量。本文将功能性清洁产品为主要研究对象，从标准化的视角浅析其去污力评价方法，并对相关标准设备和样品进行简介。本文对新剂型功能性清洁产品去污性能评价方法的建立有积极的借鉴价值，并有利于将其纳入标准体系。

关键词：清洁产品；去污力；功能性；标准；测定

中图分类号：TQ 423.9 **文献标识码：**A **文章编号：**1672-2701 (2022) 04-71-06

清洁产品主要功效是去除污垢，这一过程简称为去污过程。去污过程是指在摩擦、搅拌、加热等作用力的辅助下，由清洁用品中活性物将污渍从表面清除，使表面恢复洁净状态的过程。传统清洁产品，如洗衣粉、洗衣液、香皂、肥皂，能够较好地

清洗织物使表面污垢去除，基本满足消费者的日常需求。然而，随着社会快速的发展变化，消费者的需求逐渐趋向于多元化，为了满足消费者各式各样的需求，生产企业调整产品线结构，定制化地向消费者提供能够更好解决日常生活、生产过程中棘手

问题的功能性清洁产品。这些产品的面市，得到消费者的诸多好评。例如，长时间使用油烟机后，其表面会附着一层厚厚的重油垢，传统的清洁产品不能很好地清理这类污垢，而功能性清洁产品——厨房油垢清洗剂能够省时省力地将其高效清除，有效解决了生活中的棘手难题。

根据产品特点及应用领域的不同，对功能性清洁产品进行划分，详见图1。

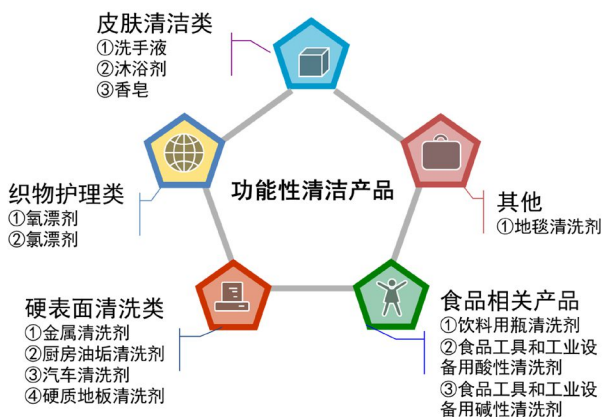


图1 功能性清洁产品分类

从图1可以看出，功能性清洁产品可以分为皮肤清洁类、织物护理类、硬表面清洗类、食品相关产品以及其他类型。与传统产品相比，功能性皮肤清洁类产品主要侧重于对微生物的清除效果，包括“除菌”“抑菌”“抗菌”“杀菌”“灭菌”等^[1]。常见的污垢，传统清洁产品能够将其有效去除；然而，对于墨渍、油渍、咖啡渍等顽固性污渍，去除效果不尽如人意。氧漂剂和氯漂剂等功能性织物护理类清洁产品，能够产生活性氧等物质，通过分解破坏污垢结构有效将其清除。硬表面清洗类产品则能够在不对表面造成损伤破坏的前提下去除表面各类污垢，这是传统清洁产品所不能够做到的，该类型产品极大程度上丰富了清洁产品的类别及应用范围。食品相关功能性清洁产品则是解决了传

统家用清洁产品在工业上应用的问题，同时亦可显著降低使用成本。如饮料用瓶清洗剂不仅能够像餐具洗涤剂一样清除表面污垢，而且还能够将表面黏附的标签全部脱落，很大程度上提高企业工作效率。

在上述功能性清洁产品中，绝大多数已经有相应的产品标准，其标准化情况详见文献^[1]。其中，部分产品标准中设置有去污力或者类似的性能指标，如厨房油垢清洗剂、饮料用瓶清洗剂等；部分产品则尚未规定，如洗手液等皮肤清洁类产品和氧漂剂等织物护理类产品。针对含有去污性能指标的功能性清洁产品，表1以表格的形式列出其对应标准、应用场景和作用对象。

表1中这些产品的应用场景是指其使用场所，如厨房油垢清洗剂适用于清洗厨房内油烟机、瓷砖等多种表面沉积的污垢。作用对象则是指在应用场景中附着各类污渍，如饮料用瓶清洗剂不仅要清除瓶表面的残留污渍，还需要使其外表面的标签全部脱落。




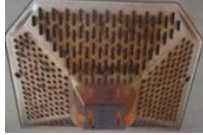


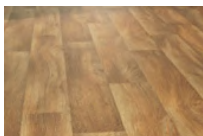







在薛伟等^[2]讨论洗涤用品去污力测定原理、评价方法、标准设备和样品等的基础上，本文以功能性清洁产品为研究对象，从标准化的角度来简要介绍其去污力测定，并对去污力评价中用到的标准设备和样品进行归纳整理。本文可以作为建立未来新剂型功能性清洁产品去污力评价方法的参考，大幅缩减制定周期，为将其纳入标准体系助力。

1 硬表面清洗类产品去污力的评价

1.1 金属清洗剂去污力的评价

金属清洗剂主要用于清洁以金属材质为表面的各种设备器具，如工业设备，其去污力通常按照国家标准GB/T 35759《金属清洗剂》来进行。金属清洗剂按照组成的不同，一般可以分为水基型和溶剂型两大类，溶剂型产品在标准中未设定去污力相关

表1 功能性清洁产品去污性能对应标准、应用场景及作用对象

产品名称	对应标准	应用场景	作用对象
金属清洗剂	GB/T 35759《金属清洗剂》；QB/T 2117《通用水基金属净洗剂》		
厨房油垢清洗剂	GB/T 35833《厨房油污清洁剂》；QB/T 4348《厨房油垢清洗剂》		
汽车清洗剂	QB/T 4525《汽车清洗剂》		
硬质地板清洗剂	QB/T 4532—2013《硬质地板清洗剂》		
饮料用瓶清洗剂	QB/T 2967《饮料用瓶清洗剂》		
食品工具和工业设备用酸性清洗剂	QB/T 4313《食品工具和工业设备用酸性清洗剂》		
食品工具和工业设备用碱性清洗剂	QB/T 4314《食品工具和工业设备用碱性清洗剂》		

指标。水基型产品则要求其“净洗力”（该表述更适合于这一类型的产品去污力评价）不低于80%。评价其净洗力时，首先将含有人工油污的不锈钢试片在(60±2)℃的清洗剂溶液中浸泡一定时间，然后进行摆洗，最后用水摆洗，对比摆洗前后含有人工油污的不锈钢试片质量变化，以油污去除率衡量净洗力水平。在该过程中，用到具有固定配方的人工油污以及摆洗机，油污的配制质量以及摆洗机型

号等均会对试验结果产生重要影响。人工油污配方以及摆洗机参数等信息详见下文，配制过程见GB/T 35759相关章节。

1.2 厨房油垢清洗剂去污力的评价

厨房使用过程中难免会有部分油烟飘逸并沉积于墙砖、橱柜等周围物体表面，时间久了会更加明显，厨房油垢清洗剂能够有效清洁这部分污垢，还厨房一片洁净空间。关于这一类型产品，目前有

GB/T 35833《厨房油污清洁剂》和QB/T 4348《厨房油垢清洗剂》两个标准对其进行规范约束。在这两个标准中，均设有去污力指标并指定测试方法；不同之处在于，GB/T 35833仅提供测试方法，而QB/T 4348则规定其去污力 $\geq 80\%$ 。测定过程首先是将含有人工污垢的金属试片（1Cr18Ni9Ti，拉丝不锈钢）置于 (35 ± 2) °C的试样中，浸泡一段时间后摆洗，最后用水摆洗。对比清洗前后含有人工油污的不锈钢试片质量变化，以油污去除率衡量去污力水平。该清洗过程、结果计算方式与金属清洗剂基本相同，清洗过程中用到的设备也大致类似。在含有人工油污试片的制备过程中，用到了多波长紫外恒温老化箱对试样处理老化，同时增加长时间的老化环节，制备步骤略微复杂一些。由于试验结果的影响因素较多，因此，试验过程需要同时进行至少6批次平行测定以保证可靠性。

1.3 汽车清洗剂去污力的评价

汽车通常暴露于外部环境中，其表面很容易附着来自空气中的颗粒物等污垢。对该表面进行清洗时，需要用到汽车清洗剂，对该类型产品的相关规定见QB/T 4525《汽车清洗剂》。其中，清洗效率（即去污力）是重要项目之一，其意义为试样溶液清洗油污率与参比溶液清洗油污率之比，指标值要求不小于85%。该指标值要求大于等于参比溶液的85%，明显低于织物用洗涤剂、餐具洗涤剂等产品的规定^[2]。试验过程的建立是模拟实际汽车清洗过程的，即：将涂有油污的铝合金试片浸泡于试样溶液中，用裹有海绵并提前浸湿的清洗头均匀拉动5个来回，用清水冲洗后干燥，以清洗效率表示去污效果。

1.4 硬质地板清洗剂去污力的评价

QB/T 4532—2013《硬质地板清洗剂》规定用

于清洁硬质地板类清洗剂产品，其中的去污力项目设定指标值为 $\geq 90\%$ ，即将涂覆有污垢的载玻片表面的污垢清洗至少90%。该过程用到人工污垢、摆洗机等，试验在 (35 ± 2) °C下进行，过程及结果计算与厨房油垢清洗剂大致类似，仅是缺少用水二次摆洗环节。

2 食品相关产品去污力的评价

2.1 饮料用瓶清洗剂去污力的评价

日常生活中，为了符合可持续发展的基本策略，使用过的玻璃啤酒瓶等会回收再利用。清洁这些产品的清洁产品通常称之为饮料用瓶清洗剂，QB/T 2967《饮料用瓶清洗剂》对这一类产品进行明确规定。在该标准中，去污力是其主要性能测定项目之一，指标值为 $\geq 85\%$ 。在测定方法中，首先将人工标准污垢涂覆于载玻片规定区域内，然后将其浸入 (85 ± 2) °C的试样溶液中，保持一定时间后摆洗，对比清洁前后含有人工油污的载玻片质量变化，以油污去除率衡量去污力水平。计算过程与前述金属清洗剂、厨房油垢清洗剂类似，但是，该过程中没有用水二次摆洗环节，而是在试样溶液中摆洗过后直接晾干。该试验同样需要同时进行6批次试验，与厨房油垢清洗剂相同。

2.2 食品工具和工业设备用酸性清洗剂去污力的评价

食品相关设备在长时间使用后表面不可避免的会附着一层水垢，QB/T 4313《食品工具和工业设备用酸性清洗剂》中规定的产品^[3]可有效解决这一问题。该标准规定产品去污力为试验过程去除污垢占附着污垢的百分率，指标值为 $\geq 90\%$ 。在清洗过程中，起主要作用的是其酸性组分，表面活性剂等物质起辅助作用。首先将固定配方的污垢试液在80°C

分次附着于烧杯内壁，保证污垢附着量超过0.3 g；然后，用试样溶液在室温下浸泡附垢烧杯15 min，晾干后对比烧杯质量的变化，计算得到去污力。

2.3 食品工具和工业设备用碱性清洗剂去污力的评价

食品加工厂，如果汁加工企业，其设备会较长时间处于酸性环境下，并可能有部分酸性物质沉积于设备表面，造成腐蚀等现象^[3]。使用QB/T 4314《食品工具和工业设备用碱性清洗剂》中规定产品能够避免上述不良现象的发生。该标准中设置了去污力项目，含义为规定条件下从不锈钢试片上脱落的污垢占经清洗污垢总量的百分率，指标值为 $\geq 90\%$ 。在去污试验过程中，起主要作用的是其碱

性组分，表面活性剂等物质起辅助作用。将不锈钢试片浸入固定配方的人工污垢试液中（60℃）保留1~2 s，取出后擦掉底边和侧边的污垢，即得试验污片。每个污片的污垢量应在0.3~0.5 g。将试验污片浸入(80±2)℃试样溶液中浸泡1 min，然后摆洗13 min，取出后晾干，通过对比质量变化计算去污力。每次试验需同时进行3组，每组含有3片不锈钢试片，共计9片。

3 标准设备和样品

在上述不同的去污试验过程中，用到了人工油污等多种“标准样品”以及摆洗机等多种“标准设备”，其用量、用法、应用条件等各不相同。表2

表2 功能性清洁产品去污力测定用标准设备和样品

对应标准	名称	配方/参数
GB/T 35759-2017 《金属清洗剂》	人工油污	8%石油磺酸钡 + 3.5%羊毛脂镁皂 + 2%羊毛脂 + 30%工业凡士林 + 34.5% 20号机械油 + 12% 30号机械油 + 2%钙基润滑脂 + 8%氧化铝
	摆洗机	摆洗频率 (40±2) 次/min, 摆动距离 (50±2) mm
GB/T 35833-2018 《厨房油污清洁剂》 和QB/T 4348-2012 《厨房油垢清洗剂》	人工污垢	64.0 g大豆油 + 8.0 g无氨焦糖色素 + 12.0 g小麦粉 + 8.0 g猪油 + 8.0 g牛油 + 2.4 g单硬脂酸甘油酯
	多波长紫外恒温老化箱	波长254 nm石英紫外灯管3支+波长312 nm紫外灯管3支+波长365 nm紫色紫外灯管3支
QB/T 2967-2008 《饮料用瓶清洗剂》	人工污垢	牛油：猪油：植物油：单硬脂酸甘油酯：糖水溶液（20%水溶液）：黄土尘：鸡蛋清=5.7：5.7：11.4：1.2：10：25：1
QB/T 4313-2012 《食品工具和工业设备用酸性清洗剂》	附垢试液	A: 2.52 g碳酸氢钠 + 0.81 g磷酸三钠 + 0.45 g 硫酸镁 + 0.38 g 硼砂 + 800 ml水; B: 1.67 g无水氯化钙 + 200 ml水; 使用时 A、B添加体积比为4：1
QB/T 4314-2012 《食品工具和工业设备用碱性清洗剂》	人工污垢	牛油：猪油：精制植物油：单硬脂酸甘油酯：糖水溶液(20%)：鸡蛋清 = 16：16：32：3.2：30：2.8
QB/T 4525-2013 《汽车清洗剂》	油污	35 g碳黑 + 35 g工业凡士林 + 30% g 15号机械油
	参比溶液	30.0%松油醇 + 5.0%二乙醇胺 + 5.0% TX-10 + 60.0%蒸馏水
QB/T 4532-2013 《硬质地板清洗剂》	污垢	6 g植物油 + 6 g液体石蜡 + 2 g羊毛脂 + 4 g阿拉伯胶 + 6 g白砂糖 + 30 g硅藻土 + 6 g氧化铝 + 1 g碳黑 + 70 g蒸馏水

列出功能性清洁产品去污试验中主要的标准样品和标准设备,同时对其配方或参数进行简要归纳。

4 展望

功能性清洁产品是清洁产品体系顺应时代潮流演变后的产物,是更加贴近消费者实际生活的产品。作为传统清洁产品的衍生产品,其功能性强,指向性明确,已经得到市场积极的反馈信号。其去污力评价方法的建立更多地参考这些产品实际应用场景以及作用对象,更加科学地反映产品真实性能。随着社会的持续变迁发展,功能性清洁产品更

新迭代加速,新剂型产品的不断涌现,功能性清洁产品去污力评价方法体系将会得到进一步充实,评价方法变得更加完善,消费者的需求亦会得到更大的满足。

参考文献

- [1] 薛伟,王万绪.功能性家居护理产品标准与法规现状及展望[J].中国家居护理,2021,1(1):42-47.
- [2] 薛伟,李晓婷,姚晨之.洗涤用品去污力的测定[J].中国洗涤用品工业,2021(12):88-94.
- [3] 薛伟,姚晨之.食品及餐饮具工业清洗和消毒标准概述[J].中国洗涤用品工业,2021(5):75-82.

Determination of Functional Cleaning Product Detergency

XUE Wei^{1,2,3}, YOU Weishan^{1,2,3}, MENG Lijun^{1,2,3}, YAO Chenzhi^{1,2,3}

1. Sinolight Daily Chemical Inspection & Certification Co., Ltd. Taiyuan Shanxi 030001;
2. National Technical Committee for Standardization of Surfactants and Detergents. Taiyuan Shanxi 030001;
3. China Washing Supplies Quality Supervision Inspection Center. Taiyuan Shanxi 030001

Abstract: As traditional cleaning products have been upgraded, the types of functional cleaning products have increased, and the market share has increased. Among the many indexes, detergency remains one of the most important performance indicators for this type of product. However, when compared to traditional cleaners, its detergency evaluation method is more closely integrated with actual application scenarios, which can more accurately reflect product quality. This article will focus on functional cleaning products as the primary research object, analyze its detergency evaluation method from a standardization standpoint, and introduce related standard equipment and samples. This article has a positive reference value for the establishment of a detergency evaluation method for those new dosage form functional cleaners, and it is beneficial to incorporate them into the standard system.

Keywords: cleaners; detergency; functional; standard; determination



近红外光谱技术快速测定手洗餐具洗涤剂中总活性物

周小龙 杨朝晖

广州立白企业集团有限公司，广东广州，510000

摘要：文章研究了近红外光谱技术在手洗餐具洗涤剂中总活性物含量的检测应用。以国标化学法检测值为参照，采用近红外光谱技术采集了手洗餐具洗涤剂近红外光谱图，通过一阶导数对谱图进行优化，结合偏最小二乘法（PLS）建立了总活性物含量的定量校正模型，模型交叉检验均方根误差（RMSEVC）为0.101，残差预测偏差（RPD）为4.7，模型决定系数 R^2 为0.9547，通过外部样品验证，预测值与标准分析方法参考值之间的绝对误差小于0.3%，结果表明近红外光谱法与标准分析方法无显著性差异且稳定可行，同时检测时间从4h缩短至3min，极大提高了检测效率，可实现大批量样品的快速分析。

关键词：手洗餐具洗涤剂；总活性物；近红外光谱；快速测定

中图分类号：TQ649.7 **文献标识码：**A **文章编号：**1672-2701（2022）04-77-05

手洗餐具洗涤剂（简称“洗洁精”）是人们生活中经常使用的清洁剂，主要用于清洗餐具、厨房用具等家庭用具，其主要成分是表面活性剂，它的去污原理是表面活性剂以水为介质，对污物进行渗透、乳化、分散、悬浮，通过清水的漂洗使污物从餐具表面分离出去，达到洁净餐具

的效果^[1]。手洗餐具洗涤剂中表面活性剂的量以总活性物含量来代表，通常情况下，总活性物含量越高，去污能力越强、去污效果越好，所以总活性物含量是手洗餐具洗涤剂性能的体现，可以反映出该产品本身的成本和质量水平^[2]，是生产过程中质量控制的重要指标。

手洗餐具洗涤剂中总活性物含量的通用检测方法是GB/T 13173—2021《表面活性剂 洗涤剂试验方法》标准中第7章洗涤剂中总活性物含量的测定^[3]，包括乙醇萃取法（A法）和三氯甲烷萃取（B法）两种方法，其中乙醇萃取法（A法）适用于市面上大部分手洗餐具洗涤剂总活性物含量的测定，该方法为传统的理化工学方法，操作步骤繁杂，测试时间一般至少需要4 h，检测时效性较差，在生产过程中不能快速出具检测结果，制约着生产的效率和产能的提高。

近红外光谱分析技术是近年来快速发展的一种定性、定量分析测试技术，具有操作简单、速度快、对样品无破坏、绿色环保等优势，在农产品、食品、中草药、药品、石油化工等领域得到广泛的应用^[4]，但在日化产品分析检测中的应用较少，本文利用近红外光谱分析技术对手洗餐具洗涤剂中总活性物含量快速检测方法进行了研究，结合偏最小二乘回归方法建立了总活性物含量的近红外光谱定量模型，并进行应用验证，以期对日化产品质量分析提供一种快速、无损的分析手段。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

手洗餐具洗涤剂，去离子水，95%乙醇、无水乙醇、铬酸钾、酚酞、硝酸、氢氧化钠、硝酸钙、硝酸银标准滴定溶液等均为分析纯；

德国BRUKER（布鲁克）TANGO T傅立叶变换近红外光谱仪，搭配OPUS 7.5软件；理化实验室常用仪器设备。

1.2 样品制备

收集同一配方生产的具有代表性的手洗餐具洗涤剂样品60个，浓度范围为 $(15.6 \pm 1)\%$ ，用于校正

模型的建立，另外随机收集20个同一配方样品用于校正模型的验证。

1.3 试验方法

1.3.1 样品总活性物含量测定

总活性物含量化学分析方法按GB/T 13173—2021《表面活性剂 洗涤剂试验方法》标准中第7章A法进行测定，每个样品进行2次平行测试，平行测试结果的绝对偏差不大于0.2%，以平均值作为建模样品总活性物含量的理论值。

1.3.2 样品近红外光谱采集

小心将样品装入配套的石英样品管（直径8 mm），样品量约为样品管容积4/5左右，避免产生气泡，擦净样品管外壁，用布鲁克TANGO傅立叶变换近红外光谱仪进行光谱采集，仪器设置30℃，扫描范围 $4000 \text{ cm}^{-1} \sim 12500 \text{ cm}^{-1}$ ，样品及背景扫描次数64次，分辨率 8 cm^{-1} ，光谱采集方式为透射方式，以空气做参比，每个样品扫描2次，近红外光谱图见图1。

2 结果与讨论

2.1 模型的建立

如图1所示，活性化合物的特征被水强吸收所掩盖，表明近红外光谱信息的提取需要化学计量算

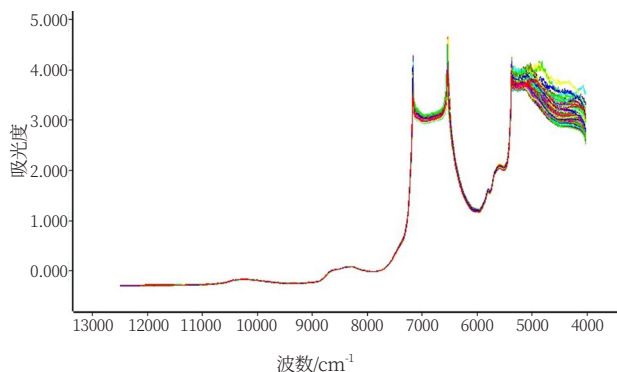


图1 60个手洗餐具洗涤剂近红外光谱图

法及预处理方法进行优化，本文使用BRUKER公司的OPUS7.5软件自动优化功能对光谱预处理方法，使用软件中消除常数偏移、一阶导数、一阶导数+减去一条直线、一阶导数+矢量归一化（SNV）、一阶导数+附加散射校正（MSV）等预处理选项进行优化，选择交叉检验均方根误差（RMSEVC）最小的、波段范围最大的参数作为建模参数，得到最佳的建模波段、光谱预处理的方法为：9403.8~7498.3 cm⁻¹，一阶导数，软件自动优化的结果见图2。

以偏最小二乘法（PLS）为建模算法，应用优化得到的建模方案，采用交叉检验方法，剔除异常值，建立校正模型，以交叉检验均方根误差（RMSEVC）、残差预测偏差（RPD）、模型决定系数（R²）来评价模型预测的精确度，当RMSEVC小于0.15，RPD大于3，R²越接近1时，表明所建模

型较为理想，可以较好地用于实际检测。模型效果图见图3，模型的各参数为：RMSECV为0.101，R2为0.9547，RPD为4.7，依据评价标准，可知该模型预测的准确度较高。

2.2 模型验证

为验证所建立的近红外光谱校正模型对实际生产样品是否具备良好的预测性能，本文选用20个样品作为验证集，采用外部验证的方法对所建模型的预测效果进行检验，以模型预测值与国标方法实测值的差值是否小于0.3%（GB/T 13173—2001中总活性物含量测定精密度要求）作为是否通过的依据，具体结果见表1，由表1可知，样品预测值与实测值的绝对差值均小于0.3%，最大差值为0.16%，满足对测试结果的要求。由此可以看出，所建立的模型对样品预测结果较为可靠，具有很好的应用价值。



图2 OPUS软件自动优化结果

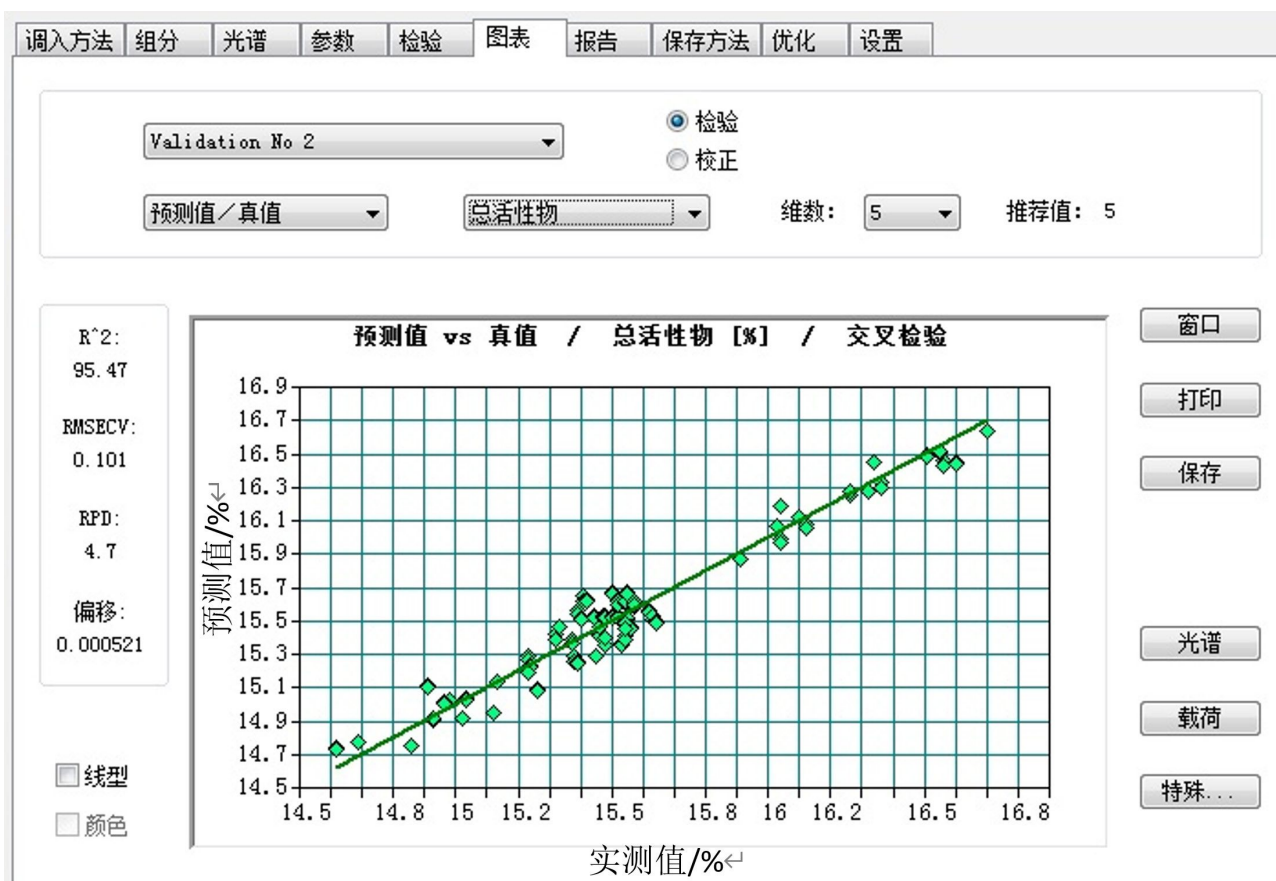


图3 OPUS软件校正模型效果图

表1 验证样品总活性物含量实测值与预测值

样品编号	实测值/%	预测值/%	差值/%	样品编号	实测值/%	预测值/%	差值/%
1	15.77	15.82	0.05	11	15.73	15.64	-0.09
2	15.80	15.68	-0.12	12	15.59	15.64	0.05
3	15.80	15.64	-0.16	13	15.67	15.82	0.15
4	15.82	15.81	-0.01	14	15.89	15.81	-0.08
5	15.86	15.71	-0.15	15	15.64	15.80	0.16
6	15.68	15.65	-0.03	16	15.61	15.64	0.03
7	15.57	15.69	0.12	17	15.71	15.81	0.10
8	15.78	15.75	-0.03	18	15.54	15.70	0.16
9	15.50	15.60	0.10	19	15.27	15.22	-0.05
10	15.66	15.63	-0.03	20	14.93	15.03	0.10
差值比较				Max0.16, Min0.01			
差值绝对值平均				0.088			



3 结论

本研究将近红外光谱法和化学计量法相结合,运用偏最小二乘法建立了手洗餐具洗涤剂中总活性物的近红外定量校正模型,模型RMSECV和R²值表明模型具有较好的拟和效果和预测性能,通过外部样品验证,证明使用所建立的近红外分析模型所得检测结果与国标检测结果十分接近,说明该方法稳定可行。本方法与国标方法相比检测时间由4 h缩短至3 min,极大缩短了检测时间,在生产控制中可减少品种转换、放行的等待时间,提高生产效率。

在实际应用中,通过添加更多有代表性的样品,

对模型进行再校正和优化,可以提高模型的稳定性和准确性,同时不同品种的产品因配方成分不同需要分别建立校正模型,以达到准确的预测效果。

参考文献

- [1] 邢凤兰. 印染助剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 153.
- [2] 房乐. 洗涤剂中总活性物和有害物质含量的测定能力验证研究[J]. 鉴定与检测, 2017(2):70.
- [3] 国家市场监督管理总局国家标准化管理委员会. GB/T 13173-2021 《表面活性剂 洗涤剂试验方法》[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021: 12-14.
- [4] 白晓丽, 郭卫华, 孔俊豪, 等. 速溶普洱茶中水分、咖啡碱和茶多酚含量近红外光谱快速测定方法的建立[J]. 食品工业科技, 2019(1):235.

Rapid Determination of Total Active Substances in Hand Washing Dishwashing Detergent by Near Infrared Spectroscopy

ZHOU Xiaolong, YANG Zhaohui

Guangzhou Liby Enterprise Group Co., Ltd., Guangzhou, Guangdong 510000, China

Abstract: The application of near infrared spectroscopy in the determination of total active substances in hand washing dishwashing detergents was studied. Taking the detection value of national standard chemical method as reference, the near infrared spectroscopy technology was used to collect the near infrared spectra of hand washing detergent. The spectra were optimized by the first derivative, and the quantitative correction model of total active substance content was established by combining partial least squares (PLS) method. The root mean square error (RMSEVC) of model cross test was 0.101. The residual prediction deviation (RPD) was 4.7, and the model determination coefficient R^2 was 0.9547. Through external sample verification, the absolute error between the predicted value and the reference value of the standard analysis method was less than 0.3%. The results showed that there was no significant difference between the NIR spectroscopy and the standard analysis method, and the detection time was reduced from 4h to 3min. Greatly improve the detection efficiency, can realize the rapid analysis of large quantities of samples.

Keywords: hand washing dishwashing detergent; total active substance; near infrared spectroscopy; rapid determination



洗衣凝珠水溶包装膜的储存及使用

张庆

佛山市博维环保材料有限公司，广东佛山，528000

摘要：本文探讨了不同环境温湿度对聚乙烯醇薄膜（以下简称PVA薄膜）含水率及性能的影响，比较了几种包装材料的防潮效果。结果表明：随着环境湿度的增加，PVA薄膜的含水率升高，抗拉强度降低，断裂伸长率升高，热封温度降低。PVA薄膜的含水率对溶解性能影响不大。AL/PET复合膜防潮效果较好，对于洗衣凝珠加工，PVA薄膜的储存及使用条件在30℃以下，45RH%左右时，性能满足使用要求。建议在潮湿地区选择AL/PET复合膜作为PVA薄膜包材。

关键词：PVA水溶薄膜；含水率；储存环境

中图分类号：TQ322.4+4 **文献标识码：**A **文章编号：**1672-2701（2022）04-82-05

洗衣凝珠是继洗衣皂、洗衣粉、洗衣液之后的另一种创新型洗涤产品，它最早起源并流行于欧美，近年来，国内企业也相继推出相关产品，这种外形小巧可爱、使用方便的洗涤产品也越来越得到消费者的认可和喜爱。

洗衣凝珠从结构上来说就是被两层可水溶的聚乙烯醇薄膜包裹的浓缩洗衣液^[1]。制造凝珠时，先

将底层的薄膜用负压吸入模具，然后灌入洗衣液，最后将面层的薄膜与底层薄膜封合在一起。

可以说聚乙烯醇薄膜（以下简称PVA膜）是洗衣凝珠这一产品形态得以实现的重要基础。PVA薄膜通常是由PVA、增塑剂、助剂等通过溶液流延法生产而成，具有良好的水溶性能、力学性能、抗静电性、封合性能及印刷性能等^[2]。这些特点使得

PVA薄膜成为洗衣液理想的外包装材料，此外，它还需要软硬适中。膜太硬，则无法顺利将其吸进模具内，膜太软，则无法满足承重的要求。

由于PVA薄膜对于水分特别敏感，环境中的水分以及自身所含有的水分都会对PVA膜的使用产生影响，因此，合适的储存及使用条件对于PVA薄膜是非常重要的。

1 实验部分

1.1 设备与材料

PVA水溶膜：75 μm，佛山市博维环保材料有限公司；AL/PET复合膜：25 μm，安徽科能新材料环保科技有限公司；HDPE袋、LDPE袋：50 μm，广东瑞丰胶带有限公司；电热鼓风干燥箱：深圳市鼎鑫宜实验设备有限公司；恒温恒湿机：东莞市伟煌试验设备有限公司；电子拉力试验机：广州标际包装设备有限公司；磁力搅拌器：河南省予华仪器有限公司；薄膜复卷机：深圳金程达工业设备有限公司。

1.2 试验样品

1.2.1 湿度对薄膜性能的影响

将待测水溶膜样品裁剪成60 mm×60 mm尺寸的样条若干，分别放置于各干燥器中处理48 h，干燥器中分别配有不同种类的盐饱和溶液以达到不同的湿度（表1）。

表1 不同湿度处理条件下的薄膜样品

PVA膜样品	处理条件
1	25 °C, 30RH%, 48 h
2	25 °C, 44RH%, 48 h
3	25 °C, 50RH%, 48 h
4	25 °C, 60RH%, 48 h
5	25 °C, 72RH%, 48 h

1.2.2 温度对薄膜性能的影响

将待测水溶膜样品裁剪成60 mm×60 mm尺寸的样条若干，然后放入烘箱进行热处理，烘箱湿度小于30%，改变烘箱温度，制备不同热处理条件下的PVA膜样品（表2）。

表2 不同热处理条件下的薄膜样品

PVA膜样品	处理条件
1	30 °C, 1 h
2	40 °C, 1 h
3	50 °C, 1 h
4	60 °C, 1 h

1.2.3 不同环境条件对膜卷的影响

准备160 mm宽，150 m长的膜卷若干，分别放入烘箱及恒温恒湿机中处理，改变烘箱温度及恒温恒湿机的参数来模拟不同条件的储存环境（表3）。

表3 不同处理条件下的薄膜样品（膜卷）

PVA膜样品	处理条件	包装物
1	30 °C, 25RH%, 48 h	无包装
2	30 °C, 75RH%, 48 h	无包装
3	45 °C, 25RH%, 48 h	无包装
4	45 °C, 75RH%, 48 h	无包装
5	30 °C, 25RH%, 48 h	HDPE袋包装
6	30 °C, 75RH%, 48 h	HDPE袋包装
7	45 °C, 25RH%, 48 h	HDPE袋包装
8	45 °C, 75RH%, 48 h	HDPE袋包装

1.2.4 包装物的防潮效果比较

准备160 mm宽，150 m长的膜卷，分别用不同包装物包好后，放入恒温恒湿箱中，来进行包装物防潮效果的比较（表4）。

1.3 性能测试

1.3.1 薄膜含水率

将薄膜样品裁剪成60 mm×60 mm大小，称

量重量 m_1 ，放入90℃烘箱烘烤2 h后称量重量 m_2 ，含水率 = $(m_1 - m_2) / m_1 \times 100\%$ 。

1.3.2 薄膜力学性能

用电子拉力试验机，按GB13022-91《塑料薄膜拉伸性能试验方法》测试其抗拉强度、断裂伸长率。

1.3.3 薄膜溶解性能

将薄膜样品裁剪成60 mm×60 mm大小，用夹片固定；取1000 ml，24℃去离子水装入1000 ml烧杯中，烧杯置于磁力搅拌器上；搅拌至漩涡深度在800 ml刻度线处，将薄膜放入水中并开始计时，记录薄膜破裂时间和完全溶解时间。

1.3.4 封合温度

2 结果与讨论

2.1 湿度对薄膜性能的影响

薄膜在不同湿度环境下放置足够时间后，膜的含水率会与环境湿度达到平衡，随着环境相对湿度的升高，薄膜的含水率升高，从手感上由干挺变得软黏。力学性能方面，抗拉强度随着薄膜含水率的增加而下降，断裂伸长率则是随着含水率的增加而升高。这是由于水作为PVA的增塑剂，与PVA分子结合时破坏了PVA分子链中的氢键，使结晶度降低，分子链的移动性提高。前文说过，对于洗衣凝珠生产时，PVA薄膜需要软硬适中，从测试结果来看，当薄膜含水率在8%~10%左右时，抗拉强度大于35 MPa，断裂伸长率大于400%，可以满足生产需求，此时对应的环境湿度约为45RH%。

同样是由于水的增塑作用，降低了PVA分子的熔点，所以封合温度随着薄膜含水率的增加而下降。

从测试结果来看，薄膜的含水率对于其溶解性能的影响不是很明显（图1、图2）。

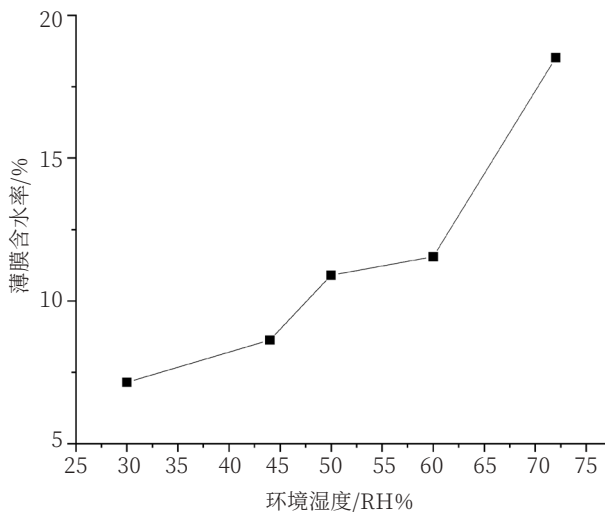


图1 薄膜含水率随环境湿度的变化

2.2 温度对薄膜性能的影响

烘烤的时候，薄膜是软的，升温加速了水分的挥发，因此含水率降低，冷却后薄膜变硬，随着烘烤温度的升高，薄膜的抗拉强度逐渐增大，断裂伸长率逐渐降低。当温度超过40℃后，断裂伸长率小于350%，薄膜会有吸不进模具的风险，因此合适的温度范围是在40℃以下，30℃以下更好（图3）。

2.3 不同环境条件对膜卷的影响

将不同条件处理的膜卷取样测试表层膜的含水率后，马上用复卷机复卷，将里层的膜复卷至表面，取样测试里层的含水率，观察表层薄膜与里层薄膜含水率与初始含水率相对的变化程度。

与前文的测试结果一致，膜在25RH%条件下含水率下降，膜变得干硬，无法正常吸入模具，在75RH%条件下含水率升高，膜变得软黏，最外层的膜粘结在一起无法正常打开。

膜卷外层的含水率变化大于里层的，说明水分变化是从外向里进行，这是由于膜与膜的层叠以及纸芯的阻碍作用。同样湿度的情况下，膜卷在45℃下比在30℃下含水率变化要大，说明温度升高，促

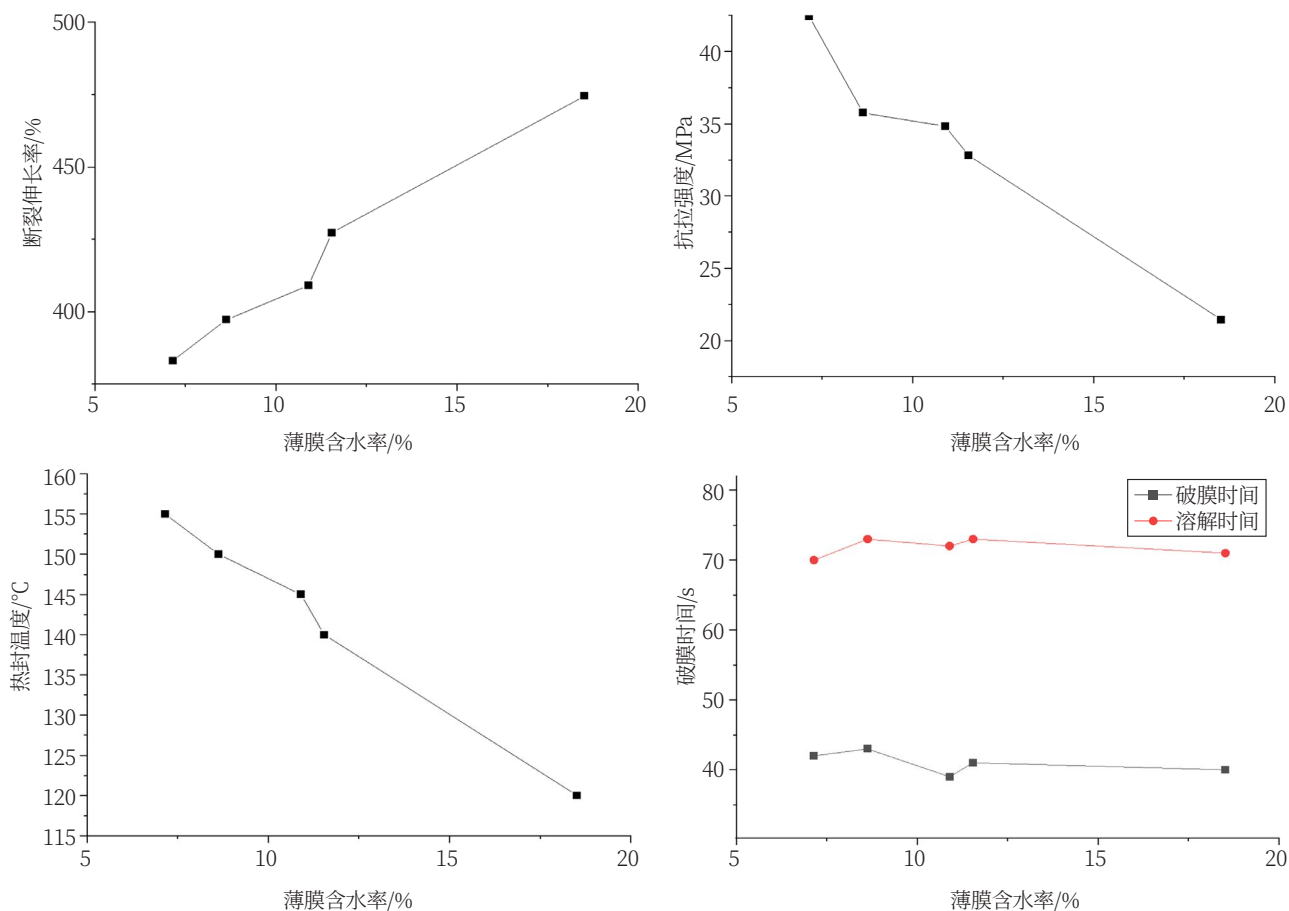


图2 薄膜性能随含水率的变化

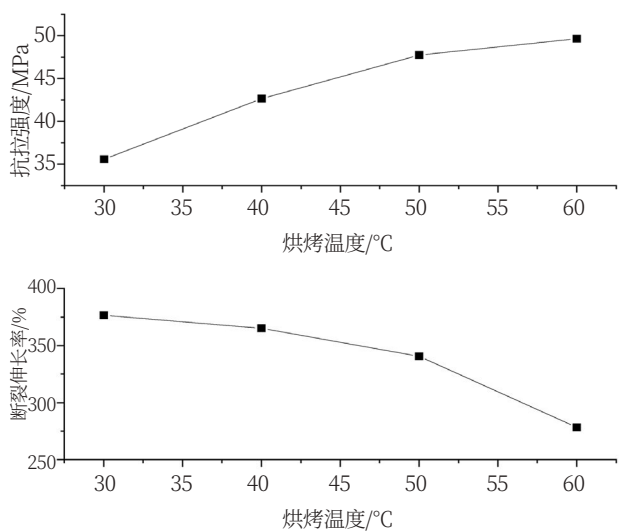


图3 薄膜拉伸性能随温度的变化

进了分子间的运动，PVA分子内间隙更大，更有利于水分的进出（图4）。

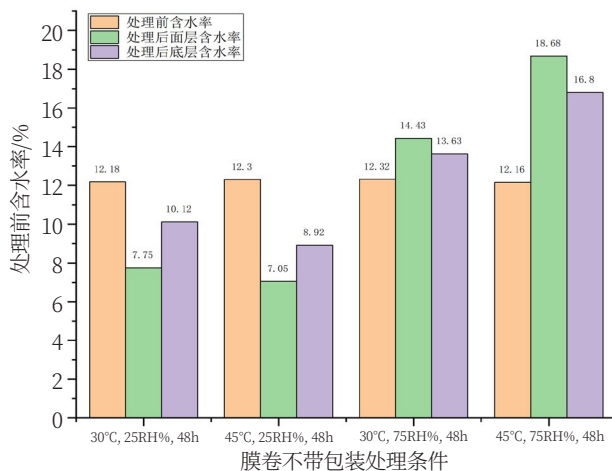


图4 不同条件处理后膜卷含水率的变化

如表5所示,同样的处理条件,当膜卷用HDPE袋包装时,表层和里层含水率的变化均较小,所以PVA薄膜在储存或者未使用时,应该包装好,避免裸露放置。

2.4 包装物的防潮效果比较

常见包装物的防潮效果各有不同,对于PVA薄膜这种对水分敏感的产品,防潮的要求很高,用不同的几种包装物分别包装PVA膜卷后,放置在50℃,80RH%这种较为极端的条件下,观察膜卷表面含水率随时间的变化情况,以判断哪种包材效果最好。

从测试结果来看,AL/PET复合膜防潮效果最理想,在几种包材中以最低的厚度达到最好的防潮效果,对于在潮湿地区储存和使用PVA薄膜时,建议优先采用这种包装物。

3 结语

含水率对于PVA水溶膜的力学性能影响很大,含水率较高时,膜变软,膜的强度降低,延展性增加;含水率较低时,则膜变硬,膜的强度增加,延展性变低;且随着含水率增加,膜的封合温度变低,更容易封合。对于测试的PVA薄膜样品而言,在30℃以下,45RH%左右条件下,薄膜的性能满足使用要求。不同的含水率对于PVA薄膜的溶解性能影响不明显。

不同存放环境对于膜卷的含水率有影响,在同样的湿度下,温度升高时薄膜的含水率变化程度更大。外包装能有效地减少存放环境对膜卷的含水率影响,AL/PET复合膜的防潮效果好,是一种较理想的防潮包材。

表5 包装后的膜卷处理后含水率的变化

PVA膜样品	处理条件	包装物	面层含水率变化/%	底层含水率变化/%
1	30℃, 25RH%, 48 h	HDPE袋包装	0.60	0.16
2	30℃, 75RH%, 48 h	HDPE袋包装	0.47	0.22
3	45℃, 25RH%, 48 h	HDPE袋包装	0.70	0.29
4	45℃, 75RH%, 48 h	HDPE袋包装	0.73	0.32

参考文献

[1] 王静,郭伊妮,李荣杰,等.洗衣凝珠的发展和国内市场现状[J].中国洗涤用品工业,2019(6):102-106.

[2] 庞传远,柯胜海.PVA水溶性薄膜材料在包装领域的应用分析[J].包装工程,2019,40(1):112-116.

Storage and Use of Water-Soluble Packaging Film for Laundry Beads

ZHANG Qing

Foshan Polyva Materials Co.,Ltd, Foshan, Guangdong 528000, China

Abstract: The effects of different ambient temperature and humidity on the moisture content and properties of PVA water-soluble film were discussed, and the moisture-proof effects of several packaging materials were compared. The results showed that the moisture content of PVA film increased with the increase of ambient humidity. At the same time, the tensile strength decreased, the elongation at break increased, and the heat sealing temperature decreased. The water content of PVA film has little effect on the solubility. Al/PET composite film has good moisture-proof effect. For laundry bead processing, when the storage and use conditions of PVA film is below 30℃ and about 45rh%, the performance can meet the use requirements. For humid areas, Al/PET composite film can be selected as PVA film packaging material.

Keywords: PVA water-soluble film; moisture content; storage conditions

2022 《中国洗涤用品工业》杂志面向全行业征稿啦

征稿启事

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

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

《中国洗涤用品工业》栏目设置：

| 行业报道 | 综述 | 科技创新 | 研究应用 | 技术与市场 | 政策法规 | 消费者教育 |

《中国洗涤用品工业》征稿对象：

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

为了满足读者需求、紧跟时代步伐、把脉行业趋势、引领行业发展，更好地促进行业交流，2022年，《中国洗涤用品工业》计划推出一系列专题：

“洗衣凝珠”“家居清洁护理”“宠物清洁护理”“洗护香氛”“家用及商用洗碗机专用洗涤剂技术与市场”“食品及餐饮工业的清洗与消毒”“工业与公共设施清洁”“消毒杀菌技术”“医疗器械的清洗与消毒”“母婴童洗护用品技术与市场”“商业布草的清洗与消毒”。

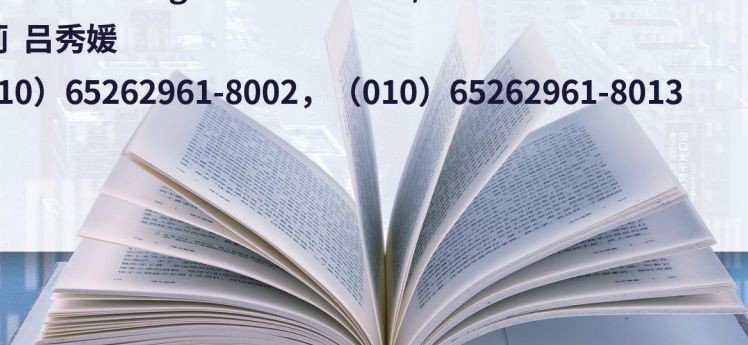
欢迎广大英才积极投稿，尽展科技芳华！

投稿方式（注明 专刊）：

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

联系人：张丽莉 吕秀媛

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



《中国洗涤用品工业》杂志稿约

1 《中国洗涤用品工业》杂志简介

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

本刊主要栏目有：行业报道、综述、科技创新、研究应用、技术与市场、政策法规、消费者教育。

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

2 《中国洗涤用品工业》投稿须知

2.1 稿件内文顺序

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

位、英文摘要、英文关键词）。

2.2 题名

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

2.3 作者署名

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

2.4 摘要

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

2.5 关键词

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

2.6 中图分类号

在中文关键词的下方，按《中国图书分类法》给出本篇文章的“中图分类号：”。

2.7 基金项目

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



2.8 正文

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

2.9 参考文献

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

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

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

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

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

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

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

2.10 对表的要求

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

(2) 表应从1开始的阿拉伯数字编号，该编号应独立于章和任何图的编号。

如果只有一张表，则应标明“表1”。

(3) 每张表都应有表题，表题应放在表的上

面，居中排。

(4) 按国标和国内科技编辑界的作法，表格统一采用三线表。

(5) 表要随文排，先见文字后见表。

2.11 对图的要求

(1) 论文对每幅图在正文中都应明确提及。

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

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

2.12 联系方式

电话：(010) 65262961-8002

传真：(010) 65121880

E-mail: linda@ccia-cleaning.org
gwj@ccia-cleaning.org

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

欢迎赐稿！谢谢合作！



企业简介 | Company profile

湖南丽臣实业股份有限公司是从事表面活性剂和日化用品领域的专业厂家。目前丽臣在湖南长沙、上海金山和广东东莞都建有生产基地，拥有表面活性剂磺化装置共有十套，装置能力达到 30 多万吨/年。产品辐射到亚洲、欧洲、非洲、美洲等 60 多个国家和地区。

企业管理 | Company Management

湖南丽臣实业股份有限公司视质量为企业的生命，长期致力于质量管理体系的持续改进与提高。

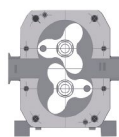
公司已通过 ISO9001/ISO14001/HALAL/RSPO 认证，获得法国 AFAQ 国际标准质量体系认可证书和高科技企业认定。

产品应用 | Applications

主导产品——脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐、脂肪醇硫酸盐、烷基苯磺酸、 α -烯基磺酸钠、氨基酸表活、胺类衍生物等表面活性剂产品。这些表面活性剂广泛应用于洗涤用品行业以及建筑、油田、纺织、农业等领域。其中最广泛应用于个人护理用品

如香波、牙膏、沐浴液中。

丽臣公司的 RSAW 系列都是由品质优良的原料如棕仁油和椰子油制成，这些原料是天然的可再生资源。具有超强的清洁效力、丰富的泡沫和出色的柔和功效。



莱敦泵业

LIGHTEN PUMP

高效率，高可靠性

我们将提供超出您期望的服务
为您提供全方位的无微不至的支持

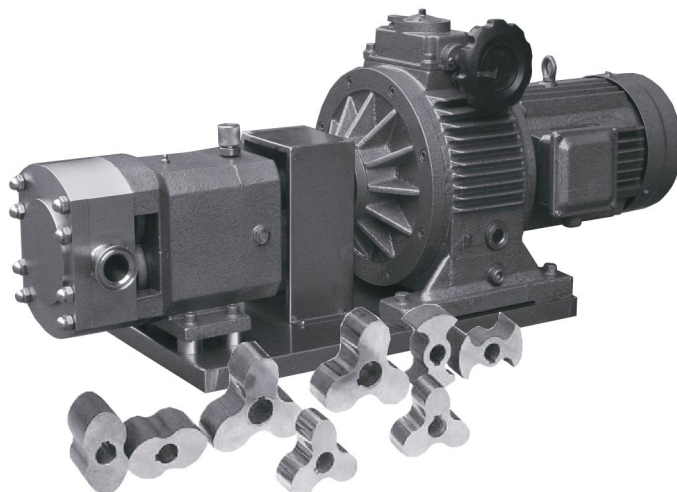
物料输送、混合、均质的解决方案

高黏度物料输送泵 - 转子泵

专业制造 值得信赖

转子泵是各种膏状物质和敏感物质输送的优良输送选择。

专业的流体设备制造商, 提供 30~100 000L/h 的全系列的转子泵, 我们拥有多年的设计、制造、应用的经验, 用户涉及乳品、饮料、果汁、糖果、冷食、化妆品、调味品、化工等各行各业, 遍及全国。拥有丰富的使用经验和雄厚的技术支持。



技术参数:

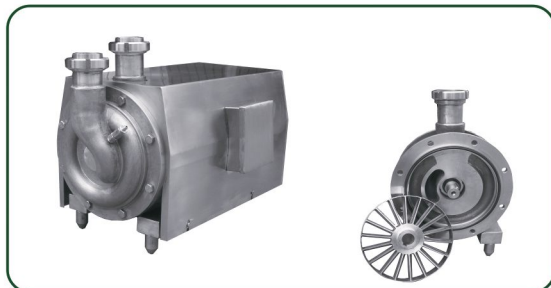
最大输出流量: 100 000L/h

最小输出流量: 30L/h

最高输出物料黏度: 1 000 000cps

最高输出压力: 15Bar

超大流量的自吸泵



五大系列的自吸泵, 流量为5000~45 000L/h, 最高扬程40m, 是目前国内制作最大的自吸泵之一, 所有材料均为316L。

混合、分散、均质、输送一次完成



高速分散乳化机又称离心式均质机, 具有能耗低、输送能力大、在线式、几乎无维护的特点, 工作中能够使混合、分散、均质、输送的工序一次完成。在线处理量最高达40 000L/h, 处理后的物料的细度可达2~10 μ m。

欢迎来人来电, 或登录我们的网站, 了解更多详细内容。

工厂地址: 上海市祁连山路 1518 号
联系电话: 021-54976700, 54979909
传真: 021-54979909 邮编: 200436
WWW.LIGHTEN-PUMP.COM
E-mail: lobepump@126.com

更专业 更可靠

上海莱敦机械设备有限公司

SHANGHAI LIGHTEN MACHINERY EQUIPMENT CO., LTD.

重庆市化工研究院有限公司成立于1958年，是国家最早定点从事天然气化工技术研发与精细化工新技术、新产品研发的科研机构和中间试验基地，长期从事特殊功能单体及聚合物的开发和生产。

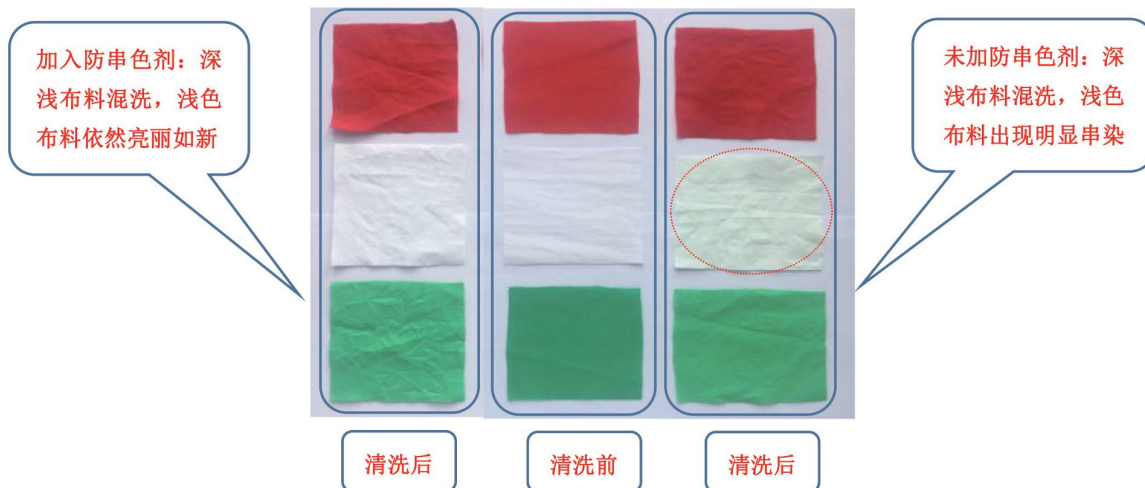
洗涤用品专用功能添加剂—染料转移抑制剂

染料转移抑制剂（又名防串色剂），是一种多元芳香族特殊聚合单体共聚物，可与衣物表面上的色素形成络合物，使衣物上的染料不易溶入水中，达到固色作用；又能吸附水中游离的各种活性染料离子和部分有害物如螨虫等，从而防止深色衣物与浅色衣物之间的串色。

该产品有固体和液体两种形式，水溶性、分散性、助溶性、助流性良好，和其他表面活性剂相容性好，使用方便。

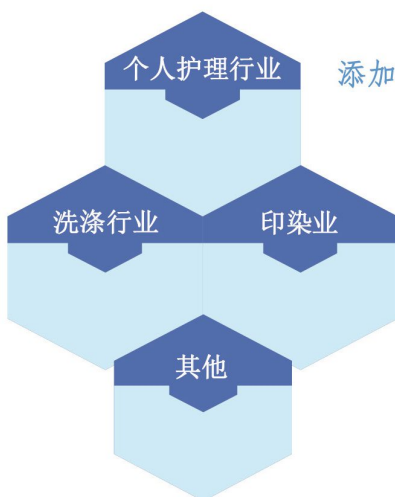


产品防串色应用对比实验



产品应用领域

添加到各种洗衣粉、洗衣液、洗衣凝珠、重垢洗涤剂中，起固色、防串色、防污染作用



添加到洗发水中，起固色作用

用于染整废水处理，降低废水处理难度

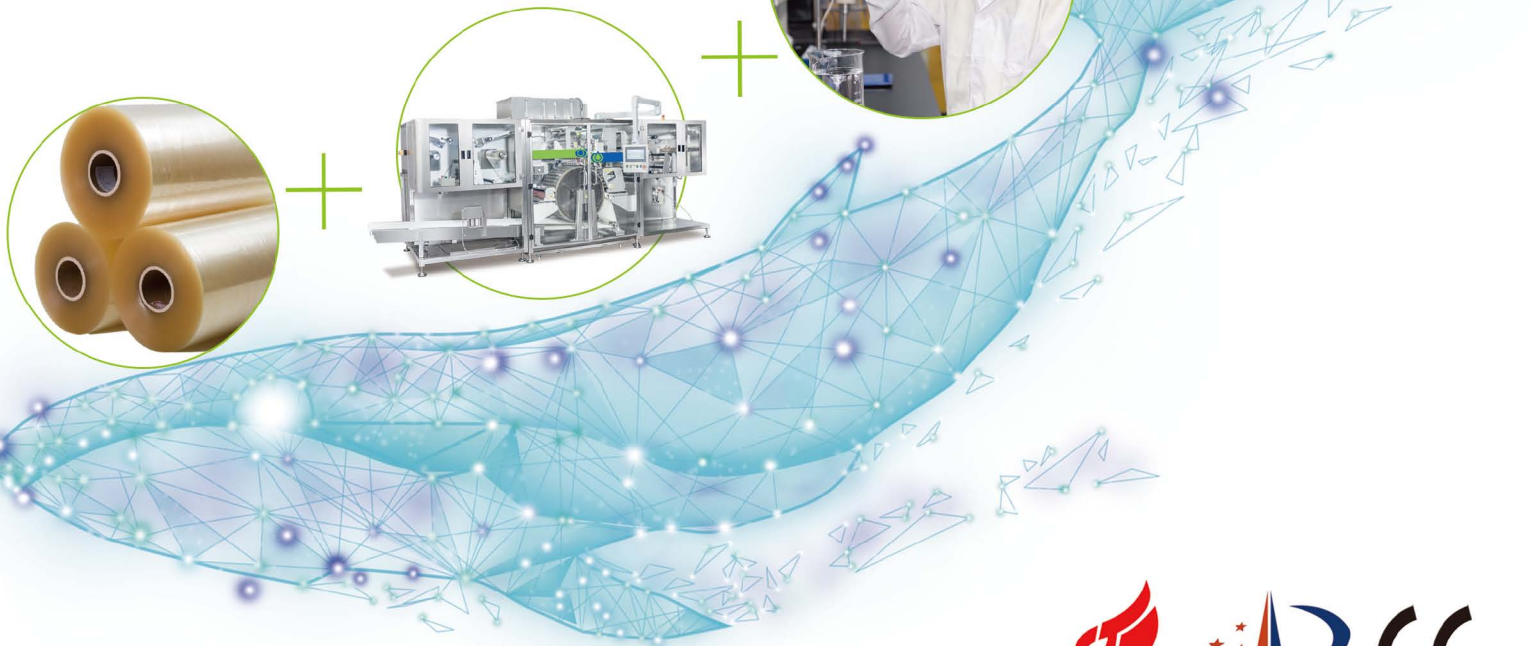


一站式解决方案 TURNKEY SOLUTION

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

- 制造支持
- 装备支持
- 配方支持

水溶包装 一站式解决方案





德国AB酶

专业酶制剂研发制造及应用推广
匠心经营 百年德企

高品质洗涤剂酶
增强洗涤效能
降低碳排放



全系列洗涤剂酶 BIOTOUCH®

甘露聚糖酶 BIOTOUCH® M9

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

英联酶制剂贸易(上海)有限公司

地址：上海市长宁路1189号长宁来福士广场T2座2802室

电话：+86 21 60676888

传真：+86 21 60676884

网站：www.abenzymes.com/cn/

邮箱：abechina@abenzymes.com

