

CHINA

CLEANING INDUSTRY

中国洗涤用品工业



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

个人与家居清洁护理

我们创造化学新作用
让家务爱上闲暇时光

无论是地板、窗户、瓷砖、不锈钢或塑料材质的表面，消费者们总是在家居清洁时追求高效的过程和光亮的效果。我们在高性能化学品方面的专业经验，结合您所擅长的消费产品的专业知识，能满足以上这些需求。你我携手，将为消费者提供省时省力、节约资源的解决方案。一尘不染的完美表面和闲暇时光可以兼得，这是因为在巴斯夫，我们创造化学新作用。

www.homecare-and-i-and-i.basf.com

 **BASF**
We create chemistry

ISSN 1672-2701



9 771672 270121



第 **4** 期
2016

《中国洗涤用品工业》编委会



主任 郑舜虹 中国洗涤用品工业协会 理事长
副主任 王燕 中国洗涤用品工业协会 副理事长
张华涛 中国洗涤用品工业协会 秘书长
盖东海 《中国洗涤用品工业》杂志社 副社长
赵旻宇 《中国洗涤用品工业》杂志社 主编

顾问 (按姓氏拼音顺序)

陈凯旋  广州立白企业集团有限公司 董事长/总裁	潘东  广州蓝月亮实业有限公司 集团董事会主席
崔新宇  丰益油脂科技有限公司 董事长兼总经理	任林松  中国石油抚顺石化公司洗涤剂化工厂 厂长兼党委书记
狄永红  南风化工集团股份有限公司 副总经理	王万绪  中国日用化学工业研究院 院长
杜志强  上海和黄白猫有限公司 董事长	魏建华  北京绿伞化学股份有限公司 董事长/总经理
方云  江南大学化学与材料工程学院 院长	邢培栋  中国中轻国际工程有限公司 总经理
方银军  浙江赞宇科技股份有限公司 董事长/总经理	徐宝财  北京工商大学食品学院 院长
傅勇国  广州市浪奇实业股份有限公司 董事长	徐昌诚  南京佳和日化有限公司 董事长/总经理
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
黄有为  上海制皂有限公司 总经理	曾锡文  联合利华(中国)有限公司北亚区 副总裁
贾齐正  湖南丽臣实业股份有限公司 董事长/总经理	张正基  中国铝业山东分公司 副总经理
蒋伟民  金陵石化公司烷基苯厂 厂长	朱涤飞  杭州传化日用品有限公司 总经理
金勤勇  中轻化工股份有限公司 总经理	庄启传  纳爱斯集团有限公司 董事长/总裁
李丽  P&G 宝洁(中国)有限公司 宝洁(北京)总经理	

本期编委 (按姓氏拼音顺序)

陈海兰  南风化工集团股份有限公司 日化运营管理部副经理	沈俊  联合利华(中国)有限公司 研发部高级经理
丁新溪  浙江省凤凰化工有限公司 董事长	沈开林  成都蓝风(集团)股份有限公司 总经理
董晋湘  太原理工大学精细化工研究所 所长	石荣莹  上海和黄白猫有限公司 副总经理
杜明辉  北京安洁康生物科技有限公司 总裁	宋六九  中国铝业股份有限公司山东分公司 销售经理
杜志平  中国日用化学工业研究院 教授	汤鸣  P&G 北京宝洁技术有限公司 首席科学家
傅刚强  武汉无机盐化工有限公司 副总经理	滕伟林  纳爱斯集团有限公司 副总监
高欢泉  西安开米股份有限公司 研发中心主任	童年  浙江嘉化能源化工股份有限公司 副总工程师
高慧  浙江赞宇科技股份有限公司 副总经理	王军  郑州轻工业学院科技处处长
胡征宇  纳爱斯集团有限公司 总工程师	王玮波  杭州油脂化工有限公司 办公室主任
揭邃  深圳波顿香料有限公司 技术总监	王学川  陕西科技大学科研处处长
李华  强生(中国)有限公司 法规事务总监	王岩  百氏得森(上海)精细化工有限公司 执行总裁
李猛  北京一轻日用化学有限公司 董事长	王志刚  广州市浪奇实业股份有限公司 董事会秘书处主任
李清  巴斯夫(中国)有限公司 项目经理	王志军  罗地亚飞翔精细化工有限公司 经理
李秋小  中国日用化学工业研究院 副院长	魏少敏  上海家化联合股份有限公司 首席科学家
李英  山东大学化学与化工学院 教授	吴宏刚  安徽全力化工股份有限公司 总经理
李智钢  杭州传化日用品有限公司 生技部部长	吴惠平  轻工业杭州机电设计研究院 副院长
连工宝  江苏飞翔化工集团 经理	夏咏梅  江南大学化学与材料工程学院 教授
林尚鹏  广州蓝月亮实业有限公司 研发部经理	许峥  花王(中国)有限公司 法规部部长
刘国彪  湖南丽臣实业股份有限公司 总工程师	杨作毅  广州立白企业集团有限公司 副总裁
刘海刚  辽宁华兴集团化工股份公司 董事长	张彪  河南省矛盾日化股份有限公司 总工程师
刘伟毅  上海制皂有限公司 副总工程师/研发中心主任	张贵民  上海合丽亚日化技术有限公司 总经理
刘晓东  中国石油抚顺石化公司合成洗涤剂厂 厂长兼党委书记	张辉  北京绿伞化学股份有限公司 副总经理
刘佐  丰益油脂科技(东莞)有限公司 总经理	张剑  山西大学化学化工学院 教授
吕良波  沙索(中国)化学有限公司 销售总监	张晓晶  中国中轻国际工程有限公司 化工工程部副主任
牟建海  陶氏化学(中国)有限公司 技术经理	赵建利  洛娃科技实业集团有限公司 董事/副总裁
裴鸿  中国日用化学工业信息中心 主任	郑利强  山东大学化学与化工学院 院长
钱蕾  国际香料(中国)有限公司 市场部经理	周傅强  中石化金陵石化公司烷基苯厂 研发部副主任
乔卫红  大连理工大学精细化工国家重点实验室 副教授	周炬  安利(中国)日用品有限公司 技术法规高级主任
沈宏  中轻化工股份有限公司 总工程师	周玉成  诺维信(中国)投资有限公司 资深研发经理



19 特别关注 | Special Attention

新常态下论行业发展高层论坛

当前我国经济正处于新常态，“十三五”期间如何贯彻中央提出的“创新、协调、绿色、开放、共享”的发展理念，突破陈旧惯性思维，促进传统产业转型升级，全面迈向“中国智造”，是中国洗涤用品工业面临的重大挑战。2015年11月25日，由中国洗涤用品工业协会主办的“新常态下论行业发展高层论坛”盛大开幕。中国洗涤用品工业协会理事长郑舞虹、广州立白企业集团有限公司总裁陈凯旋、纳爱斯集团有限公司总裁庄启传、浙江赞宇科技股份有限公司董事长方银军、伽蓝集团股份有限公司执行总裁刘玉亮、广州市浪奇实业股份有限公司董事长傅勇国、上海社科院经济研究所创新经济研究中心主任马立行等行业权威共同论道“新常态时期洗涤行业如何适应与发展”。一场思想盛宴，精彩不容错过！

研究与应用 | Research & Application

P33 面向未来的衣料用洗涤剂的新表面活性剂开发

P40 碳酰胺在洗衣粉中的研究及应用

P44 两种重烷基苯磺酸盐的制备及界面性能研究

研究论文 | Research Paper

P55 表面活性剂界面吸附的研究

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。

协会在国家法规 and 政策的指引下，做好政府的参谋助手，在政府与企业、行业与公众之间发挥桥梁和纽带作用，反映会员合理诉求，维护会员合法权益，维护消费者合法权益。同时，积极组织实施国家的产业政策，推动技术创新 and 产业升级，为洗涤用品行业的可持续发展营造良好竞争环境。

产品类别：1. 个人清洁护理用品，包括各种形态的身体清洁产品（如香皂、洗发剂、浴液、洗手液等）；2. 家居清洁护理用品，包括织物洗护产品（如肥皂、洗衣粉/液/膏、柔顺剂等）、餐具果蔬洗涤剂 and 硬表面清洁剂（如油烟净、玻璃/家具/卫生间清洁剂等）；3. 工业 and 公共设施清洁剂，包括工业清洗剂（生产线、管道、交通工具、电子元件、金属制品等专用）、公共设施清洁剂（医院、酒店、餐饮、商场等公共场所的外墙、地面、厨房、卫生间等专用） and 专业洗衣用洗涤剂。

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

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》；《中国洗涤用品工业简讯》；《行业统计信息资料汇编》；《行业年度研究报告》等。

会展活动：中国洗涤用品行业年会；中国油脂化工行业年会（中马油脂化工研讨会）；中国工业与公共设施清洁行业年会；中国国际日化产品原料及设备包装展览会；亚洲大洋洲肥皂 and 洗涤剂协会会议；国际表面活性剂 and 洗涤剂研讨会等。

入会热线：010-65271583转8012



28 研究与应用 Research and Application

脂肪酸甲酯磺酸钠与改性木质素磺酸钠 的复配及其物化性能的研究

近年来，表面活性剂的发展转向了可再生的生物质资源。木质素是自然界第二丰富的天然高分子化合物，是一种可持续的天然资源。木质素磺酸盐是制浆造纸的副产物，属于高分子表面活性剂。它表现出一定的表面活性、吸附分散、螯合作用和阻垢作用，广泛应用于农药、染料的分散剂、沥青乳化剂、水处理剂、水泥外加剂、井泥浆稀释剂、液体燃料乳化剂等。近年来有研究人员指出，木质素磺酸盐可作为洗涤剂的助洗组分，起到促分散、增效去污的功效。本课题通过木质素磺酸盐与新型表面活性剂MES的复配，研究了其表面张力、CMC、乳化力、钙皂分散力和泡沫性能的变化，对拓宽木质素磺酸盐的实际应用具有一定的指导作用。

技术讲座 | Technology Lectures

P65 肥皂性能的评定方法（一）

简报 | Briefing

P71 洗发水的成分、配制工艺及市场概况综述

科技统计 | Technical Statistics

P78 2014年我国R&D经费特征分析

P81 2014年我国专利统计分析

社 长： 郑舞虹
副 社 长： 王 燕 盖东海
主 编： 赵阳宇
编 辑： 边 峰 杨 琳
广告经理： 王 皓
美术编辑： 赵雪莹
封面图片： 巴斯夫（中国）有限公司
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
编辑出版： 《中国洗涤用品工业》杂志社
刊 号： ISSN 1672-2701
CN 11-3366/TS
国内订阅： 全国各地邮局
邮发代号： 80-631
出版日期： 2016年4月（总第182期）
广告许可证： 京东工商广字第0432号

地 址： 北京市海淀区高梁桥斜街59号
中坤大厦1015室
邮政编码： 100044
电 话： (010) 65289881, 65262961
传 真： (010) 65121880
广告热线： 13264086824, 18611745310
E-mail: bjb@ccia-cleaning.org

国内定价： 20元/期
海外定价： 15美元/期

国外资讯 | Overseas Information

P84 “磺基琥珀酸酯市场分析”等9则

专利文摘 | Patents

P86 “乳化剂组合物及其用途”等20则

版权声明：

本刊已分别被美国《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，以数字化方式复制、汇编、发行和在信息网络传播。

本刊刊载论文的版权归《中国洗涤用品工业》杂志社所有，未经版权所有人书面许可不得以任何形式转载或复制。作者著作使用权已与本刊稿酬一次性给付，本刊可以授权有关合作单位使用。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意本社上述声明。如作者不同意将文章输入上述数据库，请在来稿时声明，本刊将作适当处理。

部分图片提供：www.quanjing.com全景



Special Attention

19 High-level forum on China cleaning industry under new normal

Research & Application

- 28 Study on physicochemical property of compound-modified lignosulfonate
- 33 Development of new surfactants and systems required for the future oriented fabric detergent
- 40 Study on the Carbamide in Washing Powder
- 44 Preparation and interfacial performance of two heavy alkylbenzene sulfonates

Research Paper

55 Study on the Interfacial Adsorption of Surfactants

Technology Lectures

65 Soap bar performance evaluation methods

Briefing

71 Review on Ingredients, Preparation and Market of Shampoo

Technical Statistics

- 78 Feature analysis on China R&D funds in 2014
- 81 Analysis on Chinese patent statistics in 2014

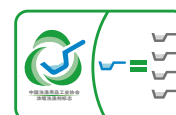
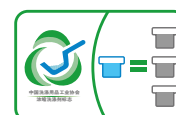
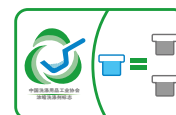
Overseas Information

84 Analysis on sulfosuccinate market, etc.

Patents

86 Emulsifier compound and its application, etc.

Suppliers' Highlights



Sponsor:

China Cleaning Industry Association (CCIA)

Edited & Published by:

Editorial Office of CCIA

Address: Suite 1015, Zhongkun Plaza,
59 Gaoliangqiao Xiejie, Beijing, China

Postcode: 100044

Tel: (010) 65289881 65262961

Fax: (010) 65121880

E-mail: bjb@ccia-cleaning.org

ISSN 1672-2701

Price: USD 15

新常态下论行业发展高层论坛

2015年11月25日，由中国洗涤用品工业协会主办、浙江省轻纺供销有限公司承办的“新常态下论行业发展高层论坛”开幕。论坛由中国洗涤用品工业协会理事长郑舞虹主持，上海社科院经济研究所创新经济研究中心主任马立行、广州立白企业集团有限公司总裁陈凯旋、浙江赞宇科技股份有限公司董事长兼总经理方银军、伽蓝集团股份有限公司执行总裁刘玉亮、广州市浪奇实业股份有限公司董事长傅勇国、纳爱斯集团有限公司总裁庄启传作为论坛嘉宾，围绕“新常态时期洗涤行业如何适应与发展”这一话题，分别进行了主旨演讲。

以下为根据现场速记整理的嘉宾演讲节选以及主持人的精彩点评，供业界参考。



郑舞虹：当前，我国经济正处于新常态，刚刚发布的《中共中央关于制定国民经济和社会发展的第十三个五年规划建议》中，确立了未来五年我国国民经济和社会发展的基本思路、基本原则、重点任务和保障措施，提出了“创新、协调、绿色、开放、共享”的发展理念。那么如何突破惯性思维，促进传统产业的转型升级，跟上中国智能化的制造步伐，也对我们洗涤用品行业提出了不小的挑战。今天我们在这里举办“新常态下论行业发展高层论坛”，希望通过了解行业专家们的思想，使我们在寻求企业发展之路上获得启迪。

有请上海社科院经济研究所创新经济研究中心的主任马立行先生，他演讲的题目是《互联网时代的共享经济》。



马立行：今天跟大家交流的是互联网时代的共享经济。共享经济是最近这几年全球最新的一个业态。最近Airbnb、uber已经在全世界家喻户晓，中国的滴滴出行平台已能够撬动100亿的市场规模，因此，共享经济模式正在变成一个颠覆性的经济力量。

共享经济是把人们私有的、企业的、机构的剩余资源，未利用资源，包括紧缺的资源变身社会的公共品，变成一个可控的社会资源。然后消费者可以通过合作的方式，公平地、有偿地共享这些社会物品和资源。产生这种经济模式的根源在于人文价值观的变化和物质过剩、资源紧缺时代的到来。互联网时代的创新，不仅是产品创新，更多的是组织思维的创新，模式的创新。市场的重心已经从商品转移到用户，商

品只是一个入口，用户才是一个资产。共享经济是互联网时代特有的一个形态。闲置的资源按供需高效进行匹配，彼此只能使用，不一定要占用关系，共享经济的发展是更少的投入，更多的利用社会资源，即使是紧缺的资源也可以通过共享经济的方式使资源效用达到最大。

郑舞虹：谢谢马主任的精彩演讲。共享经济就是以移动互联网为手段，高效整合社会资源，达成最低成本。对于我们制造业来说，应该通过“+互联网”，应用共享经济模式重构产业链，这个重构产业链任务是非常艰巨的。我们应该尽最大努力去做。互联网时代的创新，不仅是产品的创新，更多的是组织思维的创新，还有非常非常重要的就是模式的创新。下面有请广州立白企业集团有限公司总裁陈凯旋先生与我们分享他的感想，他演讲的题目是《我的人生理念》。



陈凯旋：大家好，在新常态下，在马主任的共享经济引导下，我与大家共享的内容是我的六点人生理念。自从我总结出这六条人生理念以后，我每天坚持按照这六条人生理念去做之后，我感觉到我自己可以活到100岁。

我的六条人生理念，第一是以事业为信仰或梦想。我爱我的事业，我也愿意为事业去奉献，为事业去牺牲。因为事业是我的理想，也是我的梦想，它能够让我实现我的理想，实现我的民族大智慧的梦想，也能实现我的长远报国的梦想，所以我的一生想要做的事情，要通过我的事业来实现；第二是以信誉为生命。信誉大于一切，人无信则不立。比如我们立白文化里面有“五立”核心价值观，即立信、立直、立责、立质、立先，其中，“立信”是第一位的；第三是以工作为乐趣，我感觉到工作非常有意义，所以工作起来从来不烦躁、不马虎。做什么事情都是用心去做，都是用工匠精神去做，认认真真去做，精雕细琢。比如我们每年向国家交税超过15亿，比如我们为社会解决15万个就业机会，等等。这些都是通过努力工作来实现的，工作起来虽然苦，虽然累，但是很开心；第四是以锻炼为享受。健康在于运动。哪怕再忙，我也会忙中找时间来锻炼身体。我发现，通过锻炼，以前的很多病都不见了，身体越来越健康；第五是以感恩、包容、利他作为为人处世之道。我是一个非常感恩的人，也是非常包容的人，人家对我好，滴水之恩我必涌泉相报。我是生于五十年代的人，以前我们潮汕那边生活很苦，能有今天的美好生活离不开党、离不开国家的改革开放。所以我非常感恩党、感恩政府。比如2008年的雪灾，我们企业派出60人协助公安机关去火车站维稳，在亚运会的时候，我

们武装部派出200人，在广州市的公安局去维稳，我们企业还多向国家缴税。我们的企业也非常包容，我认为包容也是大智慧。还有就是利他。利他就是我们要帮助别人，为社会、为公众着想；第六是以心境、修行、平淡、因果为修心养性之道。

这六条人生理念是我在生活中总结出来的，我坚持去做了，感觉很有效果，所以，在这里跟大家分享。

郑舞虹：大家掌声已经说明了一切。陈总讲的人生理念，跟新常态下我们行业发展有着密切的关系！在新常态下，我们每个人坚守做人的理念是最重要的。因为你做好了人，你就做好了事业。立白的今天盛世，与陈总的人生理念也是分不开的。让我们再一次感谢陈总的分享！

下面，我们有请浙江赞宇科技股份有限公司董事长兼总经理方银军先生，他演讲的题目是《新常态下企业的发展之路》。



方银军：我想跟大家一起来分享或者共同探讨在新常态下我们做企业的应该怎么来考虑转型升级，走出困境。现在我们面临着一个新常态，整个经济发展进入了另外一个轨道，中国经历30年的高速发展，现在面临的问题是经济增速放缓，需求不振，产能严重过剩，竞争加剧，大宗商品价格下行，全球贸易萎缩，人民币贬值，房地产进入调整期。在这个经济的宏观背景下，经济下行转型过程当中，实际对实体经济的冲击可能是最大的。在这种新常态、新形势下，值得我们每位老板、每位企业家来进行一些反思和考量。我们不能只是工作、赚钱，投资，片面的把企业做

大。也要考虑消费、花钱、休闲。也要提高生活品质，甚至像我们陈总学习，也要享受生活，也要享受锻炼。

我讲的第二部分就是新常态下的挑战和机遇。新能源、新材料、环保、生物、新一代信息技术等大量新兴产业蓬勃发展。比如刚才马总讲的共享经济就有广阔的发展空间。电子商务正在成为拉动国民经济发展，保持经济快速可持续增长的重要动力和引擎，电子商务的发展将成为企业发展的一个重要支撑点，比如蓝月亮，已经在这方面有实际性的迈进。在这种新常态下，我们企业的观念要开始转变，要适应新常态，迎接新挑战、顺应新潮流、把握新机遇。

还有一个我想也跟大家分享的就是企业资产证券化势不可挡。我认为中国企业除了用企业自身的创新、新模式、新理念，新的运行模式来推进转型升级之外，可能还有一条就是通过变革重组来

完成整个产业的转型升级，或者完成它的洗牌。

企业的转型升级要怎么转？我认为企业要实现转型升级，关键是创新驱动，企业是创新的主体，企业家要担负起引领创新的时代重任，通过产业化的创新来培育和形成新的增长点，推动经济向创新驱动转变，加快打造经济升级版。并购重组将成为助推中国经济走出低谷、实现产业整合、促进行业健康可持续发展的主要途径。总之，我们要顺应潮流，在目前经济低迷的时期要储存实力，度过严冬，迎接春天！谢谢大家。

郑舞虹：方总一上来就说经济换上了一一条新的轨道。然后说了产能过剩问题带来的后果，这些问题和后果下一步会怎么样，其实我们大家也很清晰。肯定是残酷的，要么兼并重组，要么被淘汰，我觉得都要提前去着眼未来，去做准备。当然对于大公司而言，它的转型升级，做资本市场也好，做自己的实力也好，他通过兼并重组，通过重新投资然后壮大自己、发展自己，我觉得那一定是一个很好的出路。但是我个人想，我们众多的中小企业，其实如果想在这一轮的淘汰里面站住脚跟，希望在这一轮的里面生存下来，还是要坚守自己特色的东西，专注做比较被消费者认可或者有自己独特市场的那部分东西，然后度过寒冬。如果你没办法去寻求到资本，没办法去转型，没办法去整合别人，又不想被别人整合，又不想死掉，我觉得坚守自己的东西是最重要的。对这些企业来说，提升管理、提升品质、以人为本，和谐发展、长远发展，眼光也是要有有的。互联网的影响也是要关注的，但那不是根本，根本是保持住自己的品质，提升自己的管理，把握住自己的市场。

下面我们有请伽蓝集团股份有限公司执行总裁刘玉亮先生为我们演讲，他演讲的题目是《中国化妆品的现状与未来》。



刘玉亮：感谢理事长给给我这个机会和大家分享化妆品领域的一些现状和对未来的一些看法。我们的化妆品也好、洗涤行业也好，都是最早开放不受任何限制的产业。其实我们的邻居韩国、日本在刚开放的时候，还是限制了外国产业的发展。所以，他们很快都在自己的国家形成了自己比较强的民族品牌，而我们则比较艰苦，我们洗涤行业，这么多年，通过拼搏一点一点地把市场争夺回来了。化妆品行业还没有这么乐观。整个化妆品行业随着经济下行的压力，行业原来急剧增长的势头现在开始放缓，我们的增长从前些年最高时的33%降到18%，一直降到现在的八点儿，

但还是高于GDP增速的。就全球来说，日化行业年增长速度还是高于GDP的增速。再看看在化妆品或者说日化行业的巨头，宝洁、联合利华、欧莱雅确实让我们看起来是个大巨人。还有一个数据，世界500强里面，很多是化妆品行业，像宝洁、联合利华，欧莱雅、强生、高露洁。我们的企业跻身世界500强的越来越多，但是都是国家银行、石油，国家垄断资源的企业，都是消耗性，高盈利性的产业，所以这个也需要引起我们足够的重视，或许在未来我们可以改变这种状态。而美国，强生、宝洁、高露洁、联合利华、雅诗兰黛都是在整个道琼斯指数中的。道琼斯指数是以比较好的、比较大的企业作为指数来恒定整个走势的。而这些日化企业，在资本市场上是比较受推崇的。这就可以看到在国际资本市场上，我们的日化行业被市场的认可程度。

全球化妆品的市场规模，亚太是最大的，这给我们一个好的信息，就是说，我们有很大的空间。我们国内接近3000亿的规模，这几年增加还是比较可观的。我们的化妆品渠道，从超市、商场、专营店、药店、直销、网购，2009-2014年，结构发生了很大变化。有些渠道在直线上升，有些渠道在萎缩。

从2010-2015年发展来看，国内品牌在增长方面是高于国际品牌的，在价格的提升方面也是很好的。预示着我们民族品牌上升的空间、上升的速度可能会大于他们，从今年上半年到现在的数据基本上也可以看到这样一个情况，但是我们化妆品产业相对还不够成熟。它的集中度2007-2014年，前10名也只占45%，在发达国家里面，前10位基本上占80%。

技术方面，化妆品行业科研投入加大，现在我们几个好一点的化妆品公司的科研投入基本上都超过了国家科研投入的平均水平。有的公司确实加大科研投入了，因为化妆品是高利润的，在这方面加大投入，最后对整个行业利润影响不大，而带来的效益、效率和社会影响是非常好的。

关于未来的发展潜力，预测2017、2018、2019年，整个增长肯定是超过GDP的增长。尽管从总量上讲，化妆品行业规模2000多亿了，但是，和美国比，美国人均化妆品消费70~80美元，我们是13美元，是美国的1/6；和韩国比，韩国人均化妆品消费200美元；日本也很厉害。我们目前的消费水平达不到国际平均水平。我想这应该是好事，说明我们未来消费空间还是有的。在化妆品领域里，没有产能过剩概念。

根据国际上的研究，在人均收入2000美元的时候，超市、家电发展会快；3000美元的时候，百货，包装食品、品牌产品发展较快；到4000美元的时候，购物中心，汽车发展较快；到5000美元的时候，文化教育旅游发展较快；到6000美元的时候，高端消费、医疗服务、健康美容发展较快。我们现在是什么水平？我们刚刚超过5000美元。接下来是什么？有人预测，健康美容、化妆品的未来一定是非常强大的。

所以，我认为化妆品行业的集中度会进一步提升，本土品牌的市场份额会继续增加，行业的竞争格局会加剧和变化。我能够举出的一些国家，都是本土品牌最强，比如：美国是美国的品牌，

日本是日本的品牌，法国是法国的品牌，德国是德国的品牌，韩国是韩国的品牌，日本是日本的品牌，都是本国的品牌占据80%的市场。为什么？一是因为他不同质化，他是个性化。二是它跟文化相关，它跟生活习惯相关，他和个性化的皮肤相关，和历史传承相关。可是在中国却没做到，中国目前来说，国内的品牌还是很弱的，相对来说又有更多的机会。

郑舞虹：感谢刘总，刘总的分析很精细。做任何一个企业，我们对自己的客户，我们对自己的产品，我们对自己的行业，我们对自己的消费者如此精细的全球化和国内的分析方式，你还愁找不到发展的蓝海吗？

下面有请广州市浪奇实业股份有限公司董事长傅勇国先生为我们做演讲，他演讲的题目是《新常态下以“互联网+”思维和资本运营推动日化行业及企业发展的思考》。



傅勇国：大家好，非常感谢中国洗协，非常感谢浙江轻纺供销有限公司提供这么一个机会，这是处于新常态、经济转型的大环境下我们行业的一个聚会，大家都报着一种期望，期待要突破，要突围，要进步，要发展。新常态下我们应该怎么去做，我们中国洗协就是一个很好的例子。为什么我们这个年会有这么大的吸引力呢？我跟当年还是秘书长的郑秘书长说，我们是不是要把这个会议按照一种经营的概念去做呢？没想到，在郑理事长的领导下，现在年会越开越大，人气越来越旺，为什么呢？也就是说，适应这种不断变化的大环境，无论是政治层面还是经济层面的这种变化，我们洗协始终在做一种经营，经营是什么呢？是做生意，做生意的概念是什么呢？就是有需求我们去满足需求。比如我们现在开会的信息量有多大，她想方设法地请了很多专家学者、政府的高级统计师来做报告，来做分享。也举办了论坛让我们企业加盟，也搞了很多交流的平台，报告会等等。使洗协在会员心中的地位牢牢地扎下根。当然更重要的是，他们还提供了一个大的交流平台，来这里会会朋友，所以我也感觉我不能不来。洗协年会的质量，绝对可以得到一个赞。我自己理解就是在新常态里面，洗协是在变，是一直去寻找着我们会员的需求，来不断地奉献。

所谓新常态我自己理解就是一种倒逼的时代。我主要是从经济层面去讲，特别是从我们做生

意的角度来说，从需求的一种创造提供来说。新常态就是在这么一种背景下面。在这种背景下面我们怎么去理解呢？我就通过三本书来理解。第一本书是《谁动了我的奶酪》。这里说的是一个什么故事呢？就是一种强大的外部环境的变化，使人们不得不在一种烦躁的心态下面，去寻找一种思维上的寄托，所谓思维上的寄托是什么呢？就是别人告诉我，我应该怎么办。所以这本书其实就是说要改变态度。现在新常态下，从十三五规划里面提出的要不断地持续创新，要通过互联网来实现等等。在这个大环境下，我们怎么去面对，中国洗协在计划经济时代是衔接材料，现在是衔接人的感情，衔接灵魂的碰撞，中国洗协实现了这个转变，将来还有很大的提升空间。第二本书叫做《穷爸爸·富爸爸》。讲的就是一种思维，刚才立白的陈总已经分享了他的人生理念，对我们有启发。穷就是找理由，富就是想办法。不要屈服于现状，也不要抱怨，面对新常态，面对这种政治背景和经济环境，在下行压力这么严重的倒逼时代，我们是基于对现在环境的理解去寻求方法。第三本书叫《孙子兵法》。现在是互联网时代，双创时代，在资产证券化的大背景下面，重点是要把握好这种“势”。你只要把握好这种“势”，再结合到行业，创造空间还是无限的。

新常态的理解就说到这里，第二个就关于资本+日化这个故事，我在10年前接浪奇的时候，浪奇的总市值5亿多一点，今天应该是超过70亿。一个企业要把可持续转化为现实的一种价值，上市是把未来的估值现在体现出来。我们当老板的，肯定都想做百年企业，我们都要学方总，我们都要去上市。

现在，是一个大好时机。我们理解危机，所谓有危就有机。在这个时候，实体经济就是要去创新，更重要的是在创新里面不要让自己死掉，能够坚持下来，明天就是好日子，现在实体经济面临很多问题，最关键的问题是我们不具备创新能力。虽然大的经济环境不是一天两天可以解决的，但是我们能够在新常态下转变思维模式，走创新之路，能够进入更多的资本市场，让我们有一个健康的集体，有了这个前提，我可以这样说，我们的春天来了！

郑舞虹：傅总讲得很到位。我觉得其实新常态，就是对我们生存发展的一个全新的挑战，这个挑战真的是很严峻，不管你愿意不愿意，他都实实在在地存在，并且倒逼我们转变，逼我们转变思维，改变传统的惯性，颠覆传统的思维，这是客观规律，是我们必须遵循的，我们只能顺势而为，没有办法改变。

接下来我们有请最后一位重量级的嘉宾——纳爱斯集团有限公司总裁庄启传给我们做演讲，他演讲的题目是《我们的钱都到哪去了》。



庄启传：本次年会的主题是创新支撑、智能转型、跨界融合、绿色发展，归根到底一句话，就是企业如何以创新实现转型升级，而任何企业的转型升级都不可能是免费的，一定要有成本投入，我们在平衡转型升级的投入产出比的时候，必须优先考虑钱从哪里来，原以为我们行业今年是很挣钱的，在大宗原材料价格下降20%以上，我们产品销售价格未变的情况下，整个行业盈利能力应该会是相当可观的。因为原材料价格下降的差距就是企业的净利润，纳爱斯就是从中受益的，今年的销售和利润依然保持两位数的增长。可不幸的是，今年整个行业盈利能力却在下降，增幅同

比下降15.8%，蛮大的，那么，我们行业赚的钱都到哪里去了呢？

从资金成本方面来看，银行天天在降息，企业财务费用只会减不会增。从生产成本方面看，现在管理是越来越精，成本只会越来越低，劳动生产率的提高足以冲抵人工成本的增加，即便人工工资有所提高，在我们这种原材料占成品成本70%~80%的产品结构中，也是微乎其微的，基本可以忽略不计。剩下来的就是市场商业环境这一块，这真是个无底洞。今年，确实发生了很大变化。从形式上看，过去企业只需要面对线下的传统市场，如今还要同时面对线上的市场，销量总体却没有增加多少。从内容上看，线下的传统超市卖场，因被线上消费分流了，成本肯定增加，原以为线上销售成本会相对低，省下来的成本可以弥补线下的亏损。但实际操作下来，只有个体户和新创业的小公司或能赚一点钱，企业真正介入线上，费用是一点都省不下来的。而且销量越大，整体费用就越高，稍微不慎就会滑进打价格战的下水道。如果企业的营利能力持续下降，还能拿什么钱去投入创新呢？

按理说，电商的发展对传统零售业是个促进，对制造业更是利好，但现在已经偏离了方向。如何来协调解决这方面的问题，从政府层面来讲，这比解决中小企业融资难、融资贵更为迫切、更为重要。为此，我们首先要认识问题的本质，多收钱绝不是电商的初衷，也不是传统零售业的本意。那么，为什么市场会形成今天这么一种格局呢？是严重的产能过剩造成的！市场扭曲现象背后的经济规律其实没有改变，而解决产能过剩，经济学家较为统一的看法是，起码需要5年时间才能有望解决。至少到目前为止，我尚没有看到非常有效的解决办法。因此，从行业的角度尽早地看到问题，直面问题，并把它提出来，敦促政府，还是有意义的。实业如果垮掉，电商必然陨落。

除了行业协会努力外，企业也要行动起来，不能等。我们改变不了角色，就争取改变自己，去适应形势来推动发展，也不会完全没有出路。仍然可以从形式和内容两个方面去着手。

形式把握是指对市场销售渠道的选择。是相对被动的把握，我们只能在现有市场渠道的框架内

做出选择实现自己目的的途径。能做到性价比和长短期利益平衡就不错了，这方面具体的办法是很多的。纳爱斯销售实行承包就是一种。我们把销售指标和市场费用捆绑，让承包人自主操作，这种承包人把公司给他的市场费用当成自己的费用，不但不会浪费，还会由于身处第一线，更能贴近市场灵活使用，发挥了更大的价值；内容的把握是指对产品的把握，是相对主动的把握。我们的市场格局，是产能过剩造成的。其实，我们过剩的仅仅是同质化的低端产品。而消费者新的任意增长的对中高端产品的需求还远远没有得到满足，中国游客国外扫货，这就是最好的说明。前几天，纳爱斯在上海召开了全国优秀经销商大会，并借会议推出了一些新产品，权威机构认证除菌率达99%的雕牌除菌系列；百年润发无硅油洗发露系列；为青少年量身定制的男生女生牙膏；四倍洁净力的超能洗衣凝珠以及新的妙管家家具护理系列等产品。在品质和功能上有所创新改进和提高，就引得众多经销商的一致好评。有些大卖场、超市开了天窗，对我们这些新品，连进场费都不要了。这就印证了一句话，最终还是内容决定形式，主动权还是可以争取和把握的。

知道了钱的流向，就会有办法补回来。我们新常态要转型升级，钱进钱出，增加了就转型升级了。谢谢大家！

郑舞虹：庄总很务实，分析线上线下，这就叫专一。讲得透，讲得彻底。线上线下管理是政府的事，我们没办法，但是我们有权利去跟政府反映问题，反映情况。眼下我们怎么办？庄总也是给了出路的，我们肯定只能是适应形势，改变自己。然后研究整个社会或者整个行业的问题所在，根据我们自己的企业去研究自己的对策。

各位嘉宾，六位专家围绕新常态下行业发展之道做了精彩报告，在座各位一定同我一样受益匪浅，得到了许多的启发。从互联网经济到产业的转型升级，到企业家的人生理念，他们都对我们行业有着非常深刻的独到的了解和认识，当前全球正出现以信息网络、智能制造、新能源和新材料为代表的新一轮的技术创新浪潮，我国也出台了“中国制造2025”和“互联网+”行动计划，第一次从国家战略层面描绘了建设制造强国的宏伟蓝图，对我们日化行业来说，看上去满满的都是机遇和挑战。但是做起来真的很难，有很多东西真不是能够以我们的力量，以我们的一己之力就能实现的，我们只能是顺势而为，掌握住自己的核心的东西，把控住自己核心的东西。希望大家开动脑筋，快速行动，不仅聚焦当前，还要着眼长远、抓住机会，锐意发展。相信在全体日化人的努力拼搏下，中国洗涤用品工业一定会迎来更美好的明天！



脂肪酸甲酯磺酸钠与改性木质素磺酸钠的复配及其物化性能的研究

陈文¹, 区菊花^{1,2}, 赵建红¹

(1. 广州市浪奇实业股份有限公司, 广东广州, 510660;
2. 华南理工大学化学与化工学院, 广东广州, 510640)

摘要: 木质素磺酸盐 (LS) 是制浆造纸的副产物, 属于高分子表面活性剂。实验通过复配的方法, 研究了脂肪酸甲酯磺酸钠 (MES) 与改性木质素磺酸钠 (GLS) 复配后的表面张力以及CMC的变化; 同时, 通过测定乳化性能、钙皂分散力以及泡沫的性能, 来进一步阐明复配体系物化性能的变化规律。研究结果表明, 复配体系的水溶液表现出更低的CMC以及表面张力。同时, 随着复配体系中改性木质素磺酸钠比例的增加, 复配体系的乳化力升高, 表现出协同效果; 复配体系的起泡力几乎不受改性木质素磺酸钠的影响, 但消泡速度加快。

关键词: 木质素磺酸钠; 脂肪酸甲酯磺酸钠; 表面张力; 乳化力; 泡沫性能

中图分类号: TQ423 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701 (2016) 04-28-05

近年来, 随着石油资源的减少以及石油产品价格提高, 表面活性剂的发展转向了可再生的生物资源。木质素是自然界第二丰富的天然高分子化合物, 是一种可持续的天然资源。木质素磺酸盐

带有强亲水基团磺酸根以及羧基等基团, 表现出很好的水溶性, 属于高分子阴离子表面活性剂。它表现出一定的表面活性、吸附分散、螯合作用和阻垢作用, 广泛应用于农药、染料的分散剂、沥青乳化

剂、水处理剂、水泥外加剂、井泥浆稀释剂、液体燃料乳化剂等^[1-4]。近年来,随着对木质素磺酸盐应用研究的不断深入和拓展,木质素磺酸盐具备抗氧化性以及抗紫外线的特性,已被尝试用于防晒体系中作为防晒组分^[5]。此外,更有研究人员指出:木质素磺酸盐可作为洗涤剂的助洗组分,起到促分散、增效去污的功效^[6-7]。

然而,木质素磺酸盐在应用过程中始终面临的问题是:木质素磺酸盐油溶性差,表面活性不大,分子量分布宽。因而,大大影响了其在日化领域中的应用。为改善木质素磺酸盐表面活性,最直接的方法是对木质素磺酸盐进行物理复配。Gundersen等人^[8]利用Langmuir技术研究了木质素磺酸盐的表面和界面特性。他们发现:体系中的pH,电解质以及多价阳离子均会对体系的表面张力造成影响。Hornof等人^[9]研究了木质素磺酸钠(LS)与SDS组成的复配体系,研究了LS的加入对复合体系表面张力以及CMC的影响。研究表明,SDS的CMC是8mmol/L,而复合体系的CMC降低至4mmol/L。他们同时证明:LS是具有表面活性的高分子电解质。邱学青及其团队^[10]研究了直链醇对木质素磺酸钙(CL)的影响,他们发现:直链醇可以降低CL水溶液的表面张力以及改善其分散特性。本实验在木质素磺酸盐复配的基础上,重点研究了木质素磺酸盐与新型表面活性剂MES复配后的物化性能变化。

1 实验

1.1 药品及仪器

木质素磺酸钠(LS, 96%, 相对分子质量534.51), 聚丙二醇二缩水甘油醚(PPGDE, 98.0%, 环氧值: 0.25~0.36), 油酸钠(AR), 购于阿拉丁; 乙二胺四乙酸(EDTA, AR), 氢氧

化钠(NaOH, AR), 广州化学试剂厂; 硫酸镁(MgSO₄, AR), 氯化钙(CaCl₂, AR), 汕头市西陇化工厂有限公司; 脂肪酸甲酯磺酸盐(MES, 86.5%)为工业品, 市售。

1.2 复配体系

本实验用于复配体系的LS经过改性, 改性LS的合成按照文献^[11]进行, 改性后的产物(GLS)根据不同比例与MES复配。G71, G51, G31, G11分别代表MES与GLS的质量比为7:1, 5:1, 3:1, 1:1。

1.3 测试方法

表面张力测试: 采用表面张力仪K100MK2(德国)进行测试, 每个样测试10次, 取其平均值。CMC由测试得到的表面张力求得。

钙皂分散力测试(LSDP): 采用分散指数法进行测定, 用移液管移取5g/L油酸钠溶液5mL, 分别加到带塞的比色管中, 然后用微量滴定管滴加浓度为1.5g/L或2.5g/L的样品溶液, 分散力小于10时, 选择浓度为1.5g/L的样品溶液; 分散力大于10时, 选择浓度为2.5g/L的样品溶液。再各加入10 mL硬度为1000ppm的硬水, 然后用去离子水稀释至30 mL, 用塞子塞上比色管, 用力上下震荡20次, 静止1 min, 当钙皂浮渣刚好消失时所滴加的样品溶液用量即为钙皂分散力, 具体的计算方法如下:

$$\text{钙皂分散力} = \frac{C_1 V_1}{C_2 V_2} \times 100\% \quad (1)$$

C_1 是样品溶液的浓度, V_1 是样品溶液的滴加体积; C_2 是油酸钠溶液的浓度, V_2 是油酸钠滴加的体积。

乳化力测试: 取不同浓度的样品溶液20 mL与20 mL的液体石蜡于100 mL具塞量筒中, 上下剧烈震荡量筒5次, 静置1 min, 重复5次, 然后用秒表记录水相为10 mL时所用的时间, 每个样品测试3次,

取其平均值。

泡沫性能：按照GB/T 7462-1994进行，采用改进的Ross-Miles泡沫仪进行测定。用30s时的泡沫体积 (V_0) 表示起泡力，5 min时的泡沫体积 (V_5) 表示泡沫稳定性，每个样品测试3次，取其平均值。同时利用Foam Tester R-2000 (SITA) 去检测泡沫的形成过程以及消泡过程，测试过程中转子搅拌速度为10r/min，消泡时间控制为5 min。

2 结果与讨论

2.1 复配体系的表面活性

MES与复配体系的表面张力关系如图1所示。由图1可见，GLS的加入可以大大降低MES的表面张力和CMC。单独的MES其CMC为113.63 mg/L，在这个浓度条件下，其表面张力为38.96 mN/m；而复配体系的CMC为56.87 mg/L，表面张力为35.11 mN/m。可见，复配体系的表面张力和CMC较MES的低得多。这主要归结于GLS的协同作用。LS具有高分子的结构，当MES与GLS混合成为复配体系时，由于MES具有较小的相对分子质量，它或许会在LS的三维骨架上形成一层较薄的吸附层，从而，大大增强LS链端的疏水性，使得LS更易于吸附在溶液的表面，从而，降低体系的表面张力，增强表面活性。

2.2 乳化力分析

将GLS与MES按照不同的比例进行复配，考察改性木质素磺酸钠对MES的乳化性能影响。由表1

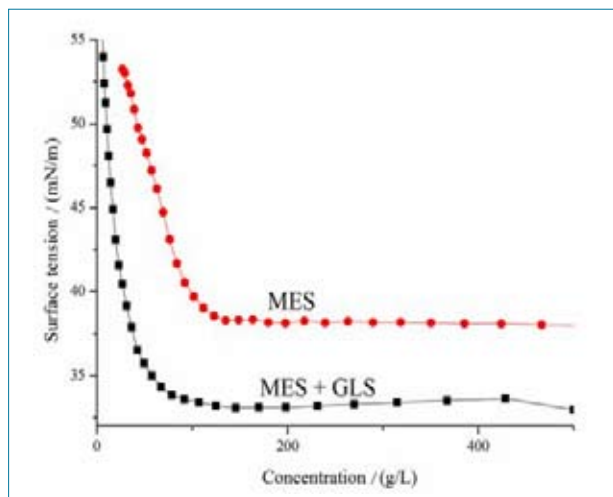


图1 MES与复配体系的表面张力

可知，随着复配体系中GLS比例的增加，乳化力逐渐增加。在GLS达到体系中50%时，复配物的乳化力出现较大幅度的增加。一般而言，在包含LS的乳化体系中，表面活性剂和LS均聚集在油-水的界面上，油性链段插入油相，而亲水链段留在水相中^[12]。乳化作用的机理主要在于降低体系的表面张力，减少乳化过程中因界面面积增加而引起的热力学不稳定性；或是在分散相液滴表面因表面活性剂吸附而形成空间、电性的障碍。从前面的讨论可知，GLS确实使得复配体系表现出更好的表面活性；同时，LS的三维结构使其具有较大的空间位阻，因此，在乳化体系中，它可以减小分散液滴的聚积速度，从而，赋予复配体系更好的乳化力。

2.3 钙皂分散力分析

LSDR 为加到100g油酸钠中钙皂分散剂刚好防止硬水中形成钙皂凝胶时的质量。所以其数值

表1 样品的乳化力和LSDP分析

	GLS	G71	G51	G31	G11	MES
乳化力 / s	299	321	399	454	630	177
LSDP / %	15	10	11	13	19	8

越小，钙皂分散力越大。由表1数据可知，复配体系中GLS比例增加，体系的LSDP逐渐下降。MES首先是作为一种优异的钙皂分散剂而被认识的。Striton等人提出MES的LSDP可以用混合胶束模型解释。MES并不能防止钙皂的形成，但是可以和肥皂形成一个协同作用。两者之间有一个最佳的配比，在这样的配比条件下，可以获得最优的钙皂分散效果。因此，当复配体系中GLS比例增加时，反而不利于LSDP的降低。由此可见，LS对复配体系的LSDP并没有形成协同作用。

2.4 泡沫性能分析

木素磺酸盐的起泡性能与一般的高分子表面活性剂相似，具有起泡能力较小，但泡沫稳定性较好的特点。单LS泡沫测试，显示其泡沫很低（低于15cm），且消泡速度极快。将GLS与MES按不同比例复配后，通过罗氏泡沫仪对其起泡力和稳泡力进行测试，测试结果如表2所示。由表2中数据可得知，复配体系的起泡力随着GLS含量的增加出现逐渐下降的趋势，但是，稳泡性保持较好。为了更加清楚地研究GLS对复配体系泡沫的影响，我们通过泡沫仪Foam Tester进一步研究泡沫的形成过程和消泡过程。将GLS与MES按照质量比1:1复配后，复配体系的泡沫形成过程和消泡过程分别如图2和图3所示。由图2可见，GLS对复配体系的起泡过程影响并不明显，但是，消泡过程明显加快。泡沫是一种热力学不稳定体系。泡沫的消泡过程，主要是隔开气体的液膜由厚变薄，直至破裂的过程。因此，泡沫的稳定性主要由体系中排液快慢和液膜的强度所决定。而这里面又涉及表面活性剂溶液的表面张力，表面黏度，溶液黏度，液膜表面质量等。GLS的加入有利于复配体系的消泡可能是由于木质素磺酸盐具有较高的表面张力，导致泡沫排液速度

表2 样品的泡沫性能

	MES	G71	G51	G31	G11
V_0 /mL	158	155	155	152	145
V_5 /mL	158	155	155	150	145

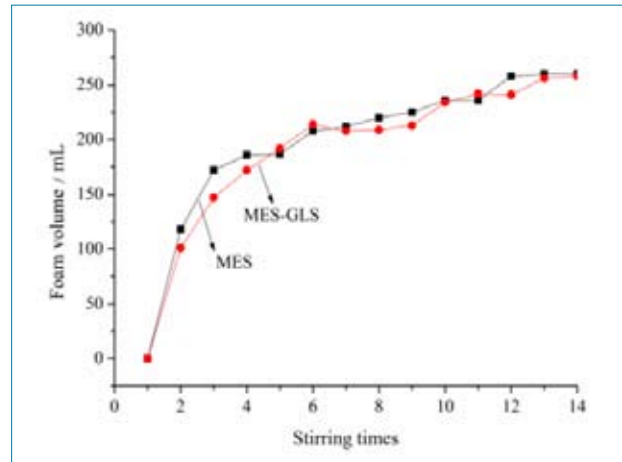


图2 MES和复配体系（MES/GLS为1:1）的泡沫形成过程

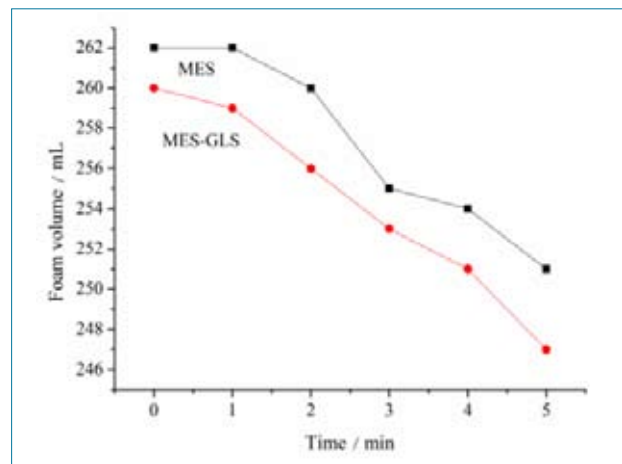


图3 MES和复配体系（MES/GLS为1:1）的消泡过程

较快；同时，木质素磺酸盐具有降黏作用，表现为降低液膜的表面强度，液膜由厚变薄速度加快，因而，加速了泡沫的破裂，降低了泡沫的稳定性。

3 结论

木质素磺酸盐是一种绿色环保、无毒以及价格

较为低廉的高分子表面活性剂。通过将其与MES复配,研究其表面张力、CMC、乳化力、钙皂分散力和泡沫性能的变化,对拓宽木质素磺酸盐的实际应用具有一定的指导作用。目前,我国对木质素磺酸盐的研究应用多局限于水泥减水剂、水煤浆添加剂以及石油开采等方面,在日化工业领域研究开发远远不够。可以预见,作为自然界第二丰富的天然高分子化合物,其经济价值和应用开发前景随着研究的深入将会日益显现。

参考文献

- [1] Thakur, V. K., Thakur, M. K., Raghavan, P., et al. Progress in Green Polymer Composites from Lignin for Multifunctional Applications: A Review[J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014,2 (5): 1072-1092.
- [2] Krutov, S. M., Voznyakovskii, A. P., Gribkov, I. V., et al. Lignin wastes: Past, present, and future[J]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2014,84 (13): 2632-2642.
- [3] Norgren, M.; Edlund, H. Lignin: Recent advances and emerging applications[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2014,19 (5): 409-416.
- [4] Khitrin, K. S., Fuks, S. L., Khitrin, S. V., et al. Lignin utilization options and methods[J]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2012,82 (5): 977-984.
- [5] Qian, Y., Qiu, X., Zhu, S., Lignin: a nature-inspired sun blocker for broad-spectrum sunscreens[J]. *Green Chemistry*, 2015,17 (1): 320-324.
- [6] 黄亮, 陈玉娥, 董杨,等. 具有增强皮脂去除性能的洗涤剂组合物及其制备方法[P]. CN103710170A, 2014-04-09.
- [7] J•V•波斯坎普; P•J•洛曼斯. 洗涤剂组合物[P]. CN1371414, 2002-09-25.
- [8] Gundersen, S. A., Ese, M.H., Sjöblom, J. Langmuir surface and interface films of lignosulfonates and Kraft lignins in the presence of electrolyte and asphaltene: correlation to emulsion stability[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001,182;: 199-218.
- [9] Rana, D., Neale, G. H., Hornof, V. Surface tension of mixed surfactant systems: lignosulfonate and sodium dodecyl sulfate[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2002,280 (8): 775-778.
- [10] Qiu, X., Yan, M., Yang, D., et al. Effect of straight-chain alcohols on the physicochemical properties of calcium lignosulfonate[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009,338 (1): 151-155.
- [11] Homma, H., Kubo, S., Yamada, T., et al. Conversion of Technical Lignins to Amphiphilic Derivatives with High Surface Activity[J]. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2010,30 (2): 164-174.
- [12] Lauten, R. A., Myrvold, B. O., Gundersen, S. A. New Developments in the Commercial Utilization of Lignosulfonates[J]. In *Surfactants from Renewable Resources*, John Wiley & Sons, Ltd: 2010: 269-283.

Study on physicochemical property of compound-modified lignosulfonate

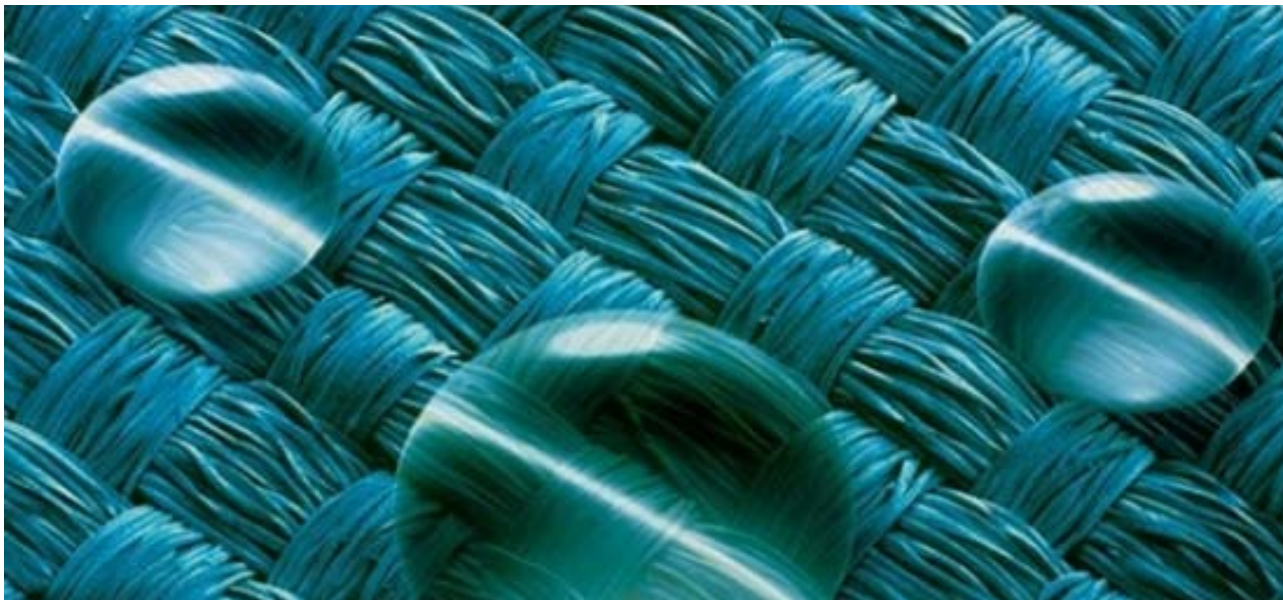
Chen Wen¹, Ou Juhua^{1,2}, Zhao Jianhong¹

(1. Lonkey Industrial Co., Ltd., Guangzhou Guangzhou, Guangdong, 510660, China

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong, 510640, China)

Abstract: Lignosulfonate is a polymer surfactant which recovered from pulping industry. In this paper, modified lignosulfonate (GLS) was compounded with methyl ester sulfonate. The surface tension, CMC, emulsifying ability, LSDP, foam property of the mixed system were clarified in details. The results showed that the water solution of compound system has lower CMC and surface tension. Meanwhile, the system shows better emulsifying ability along with the increase of GLS content. Foam property measurements indicated that GLS had almost no effect on the foaming power of the mixed system, but the foam decreased more quickly in this system.

Keywords: Sodium lignosulfonate; methyl ester sulfonate; surface tension; emulsifying ability; foam property



面向未来的衣料用洗涤剂的新表面活性剂开发

摘要: 开发环境友好的产品是企业重要的社会责任,但消费者不会仅从环保的角度做出购买产品的决定,所以开发兼具环境价值和消费价值的产品非常重要。本研究将新开发出的表面活性剂体系,应用于“Attack Neo”和“ULTRA Attack Neo”,达到了令人满意的效果。这两种新的衣料用洗涤剂具有超级浓缩配方、缩短漂洗次数、洗涤时间短、效率高的优点,能同时满足降低环境负荷和提高消费者价值的要求。

关键词: 织物洗涤剂;高亲水性非离子表面活性剂;超级浓缩;洗涤效率;环境价值

中图分类号: TQ423 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701(2016)04-33-07

面对日益严峻的全球变暖、资源枯竭及生物多样性减少问题,全社会都在关注构筑资源和能源再利用的可持续发展的问题,都在努力开发对环境负荷小的产品。日本花王公司以制造与自然和谐的生态产品为基本经营方针,致力于开发清洁、美好、健康的产品,为丰富人们文化生活做出贡献。

花王公司的产品主要为家庭日用品。为了降低环境负荷,从原材料采购、生产、物流、销售、使用到废弃的整个产品生命周期,在商业合作方、社会、

企业的共同合作下,以消费者为中心,大力推广绿色化产品。

根据对消费者的环境意识调查,即使消费者希望对降低环境负荷做贡献,也不愿意为此付出很大的财力物力。自日本发生大地震后,经历计划停电和原发事故的消费者的环境意识已经发生了变化,开始接受有利于环境的生态产品,但对给消费者带来很大经济负担的产品仍令人难以接受。因此,要让消费者主动使用生态产品,最重要的还是企业能开发出对环境友好的产品。

1 衣料用洗涤剂原料开发的方向性

衣料用洗涤剂及洗净剂原料的开发，对环境友好这一点非常重要。但是，消费者选择产品并不仅仅是从环保角度考虑的。当然，衣料用洗涤剂最重要的功能应当是保持衣物清洁，重新恢复衣物的形态，这就必须从衣物上去除各种污垢。花王公司希望能够为消费者提供迅速、简单、快乐、经济功能的产品。因此，有必要开发兼具消费者价值和环境价值的新型洗净剂原料。

2 Attack Neo洗净剂原料的开发

近十几年来，日本的液体衣料洗涤剂市场迅速成长为一个庞大的市场，液体洗涤剂以其使用方便和溶解无残留的优点受到广大消费者的青睐。在考虑液体洗涤剂如何实现环境价值与消费价值时，花王公司的和田恭尚等人首先从水的重要性入手，从产品自身及使用场合两方面进行了产品技术的开发（见图1），实现了洗涤剂的浓缩化和减少漂洗次数的既定开发目标。以下对产品的开发过程作一概述。

液体洗涤剂自身含有很多水。数年前，全球液体洗涤剂中主洗净成分含量约为10%~20%，即使在浓度较高的日本产业中也只有30%左右，产品一半以上都是水。首先，本研究通过彻底削减液体洗涤剂产品中的水量，以实现产品浓缩化的目标。洗涤剂的浓缩化除了可以产生削减包装材料、运输成本、削减能量的环境价值外，同时也带来了购物方便、使用场合的方便快捷、节省收纳空间等方面的便利，提高消费价值。

但是，为使洗涤剂浓缩化，单纯减少制剂中的水量并非有益。使用水量减少，表面活性剂就会形成晶体，从而导致低温时形成结晶而使产品固化。在洗衣机的投放口，用冷水溶解洗涤剂时，就会引起液体洗涤剂的高黏度凝胶化，产生溶解不良的问题。因此，本研究通过优选表面活性剂，着手开发能控制产品及产品在稀释过程中不会发生固化、凝胶化的技术。

为了解决该课题，本研究对表面活性剂进行了相状态的解析。首先，只考虑表面活性剂与水双组分系的液晶相控制。通常，活性剂浓度增大会形成亲水基面向水一侧的胶束，胶束会转化为立方相液晶、光学

异向性的高黏度的六角相液晶，经由立方体液晶还会成为有流动性的层状液晶（见图2）。另外，因为自组织体的形态决定了曲率，因而亲水基朝向外侧的胶束的曲率是正值，层状相的曲率为0。因此，亲水基与疏水基的平衡，对于液晶的控制非常重要。和田恭尚等人开发出了高亲水性非离子表面活

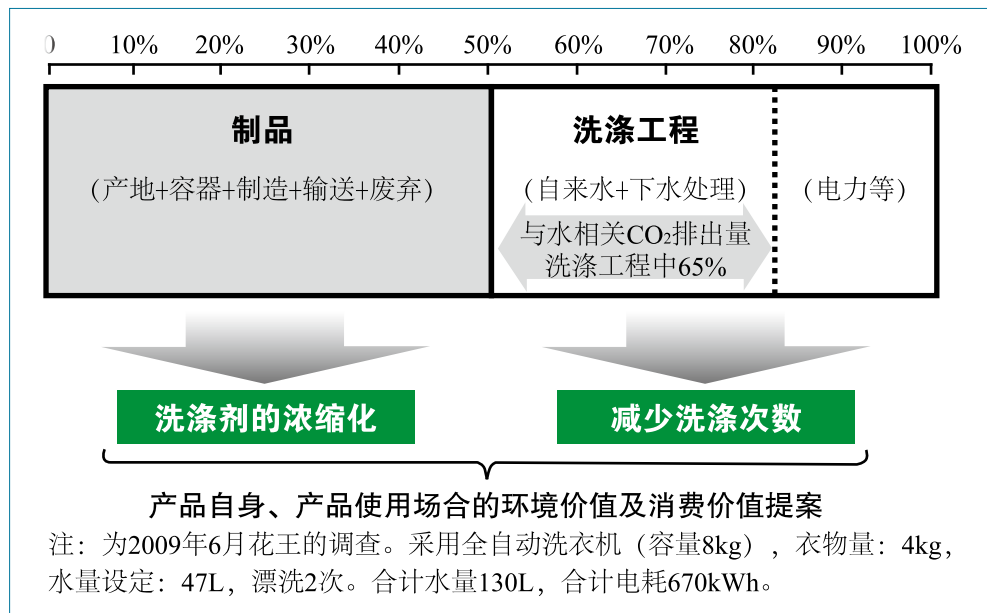
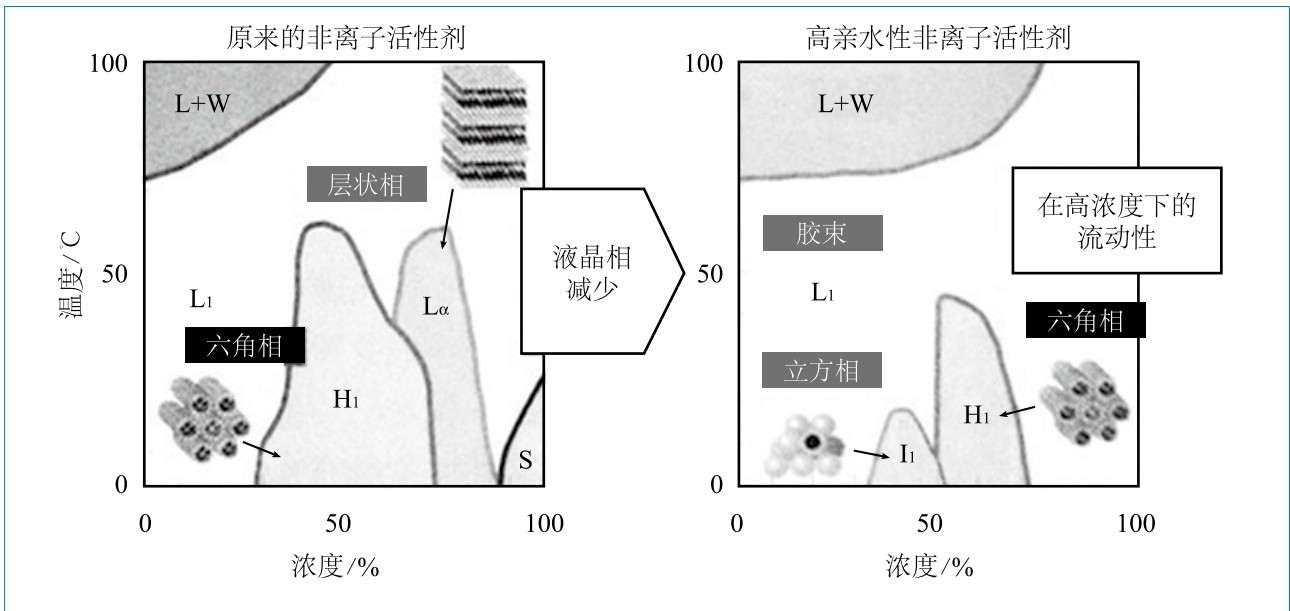
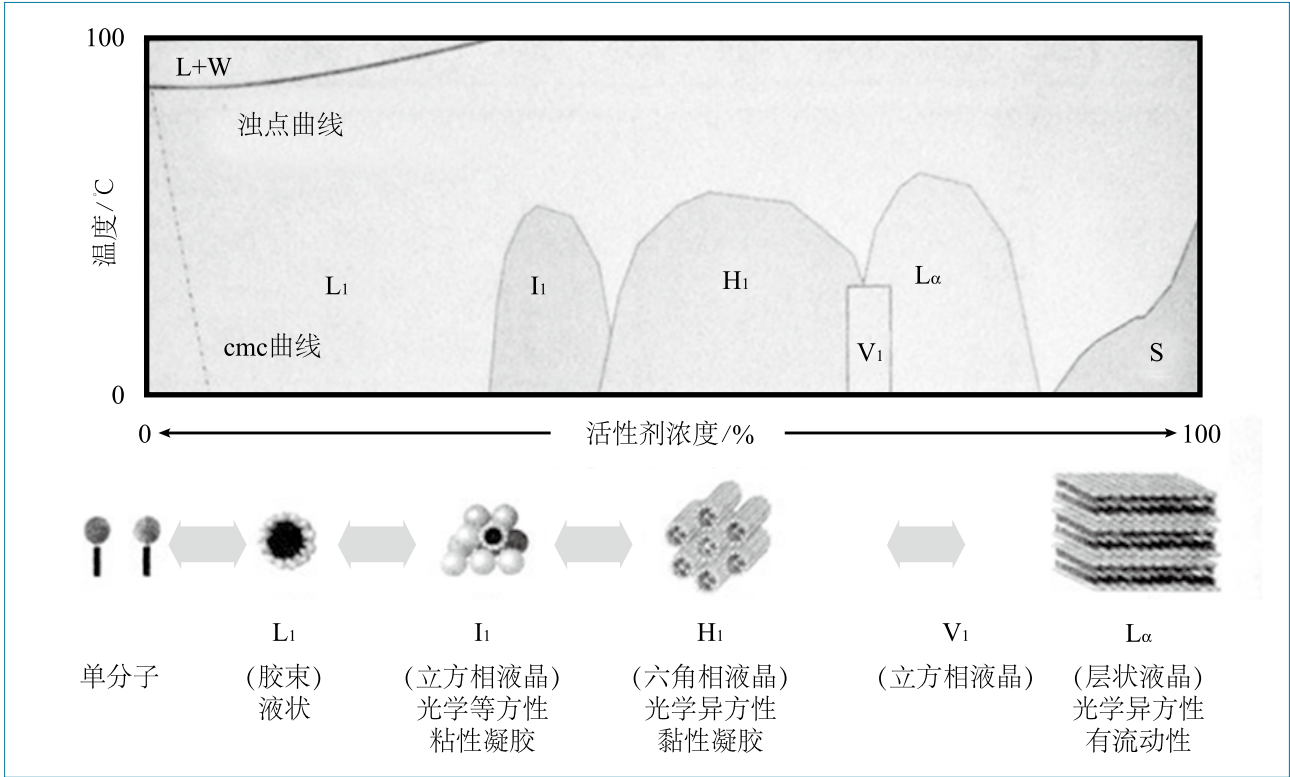


图1 衣物用洗涤剂从制造到废弃的LC-CO₂排放量

性剂 $[R(RO)_i(PO)_m(EO)_n]$ ，即使在低温条件下也具有像水一样流动的性质。这种表面活性剂因为是亲水性的，因而在水中更容易溶解，而且PO的插入会抑制液

晶体的形成，液晶生成区域比原来的非离子表面活性剂更狭窄（见图3）。“Attack Neo”由于利用了该表面活性剂，尽管总表面活性剂浓度高达74%，但是在



低温（-5℃）也不会发生固化，在冷水（5℃）中非常容易溶解，实现了洗涤剂的超浓缩化。

其次，介绍一下减少漂洗次数的新技术。图1是用LCA（Life Cycle Assessment：生命周期评估）手法分析整个洗涤过程的环境负荷的结果。产品相关部分（产品产地、容器、制造、输送、废弃）和使用相关部分（洗衣机使用的电力，上水、下水）的环境负荷基本相同，使用相关部分的CO₂排出量，约65%是由水引起的。这是因为：净化时和取水时必须消耗很多的能量。和田恭尚等人把减少漂洗次数作为实现削减洗涤剂用水量的有效途径。如果能降低漂洗次数，那么就能同时为消费者提供因减少用水量带来的水费节省和缩短洗涤时间的消费价值。

但是，使用原来的洗涤剂，并不能减少漂洗次数。通常，洗涤后需要漂洗2次，这是因为：过去洗涤中的污垢成分，通过1次漂洗即可除去，在衣物上几乎不会有残留，但是必须通过2次漂洗才能除去残留在衣物上的洗净成分。本研究的开发目标是把漂洗次数缩减为1次。因此，开发的表面活性剂应具备难以在衣物上残留的吸脱控制机能。前述新开发的高亲水性非离

子表面活性剂[R(RO)_i(PO)_m(EO)_n]就是具有对纤维吸脱控制的优良特性。如图4所示，非离子表面活性剂的亲水性高，可能会大幅降低对纤维的吸附量。

高亲水性非离子表面活性剂在低温高浓度下有流动性，而且在衣物上残留率低，以其作为洗净基剂开发的产品，由于亲水性高导致洗涤剂最重要的功能——洗净性能降低，从而影响了制剂的洗净效果。如图5所示，活性剂的亲水性与皮脂洗净性基本是对立关系。和田恭尚等人采取与其他活性剂最适合的协同体系解决了此问题。即采取独自开发的高亲水性非离子表面活性剂与特定阴离子表面活性剂协同使用，调整二者的混合比率，使更多的表面活性剂吸附在污垢表面，成功得到了能有效洗净污垢的稳定混合胶束（见图6）。最适合的高亲水性非离子表面活性剂（n-SAA）与阴离子表面活性剂（a-SAA）的配伍体系，既能维持高洗净力，又能仅漂洗1次就达到现有洗涤剂漂洗2次的衣物上洗涤剂的残留水平（见图7）。

3 ULTRA attack Neo的洗净剂原料开发

繁忙的现代社会生活使人们强烈渴望缩短做家务

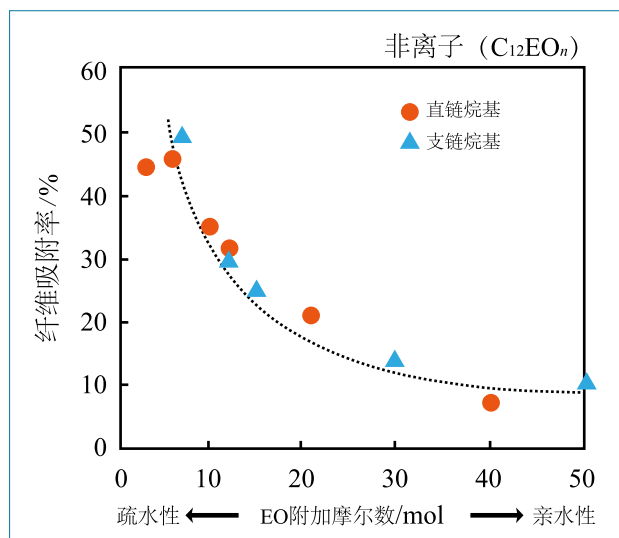


图4 非离子表面活性剂的亲水性/疏水性对纤维吸附率的影响

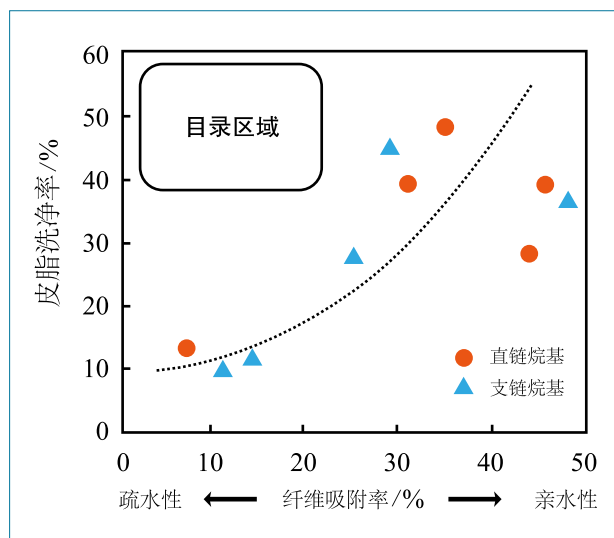


图5 非离子表面活性剂对纤维的吸附率及皮脂洗净性

的时间，如果能为消费者提供此类产品，它的附加值一定很高。近年来，对家庭主妇的调查显示：希望缩短做家务时间的回答占比为87%，其中，希望缩短洗涤时间的占比为69%。本研究开发的“Attack Neo”不仅能够减少漂洗次数，而且能够缩短洗涤时间，为消费者带来了消费价值。但是，全自动洗衣机的标准设置为漂洗2次，有必要设定成漂洗1次。从消费者角度

出发，改变这种设定的门槛很高，要求改变的呼声也越来越高。

本研究建议：消费者可以采用几乎所有洗衣机搭载的“speed course”（快速洗涤程序）洗涤。这样，只需在启动时选定程序即可，大大方便了消费者。另外，“speed course”不仅比标准程序缩短了9~44min的洗涤时间，还能节约19%~56%的电量（洗涤时间因

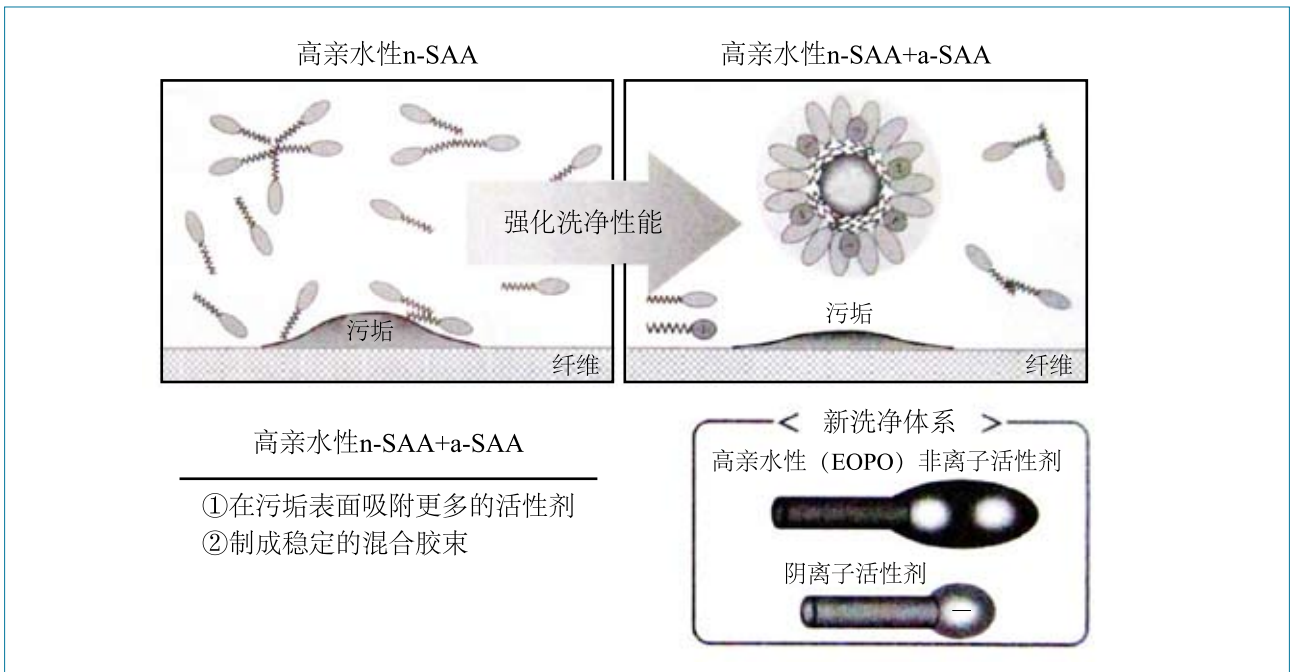


图6 高亲水性n-SAA与a-SAA并用实现高洗净力

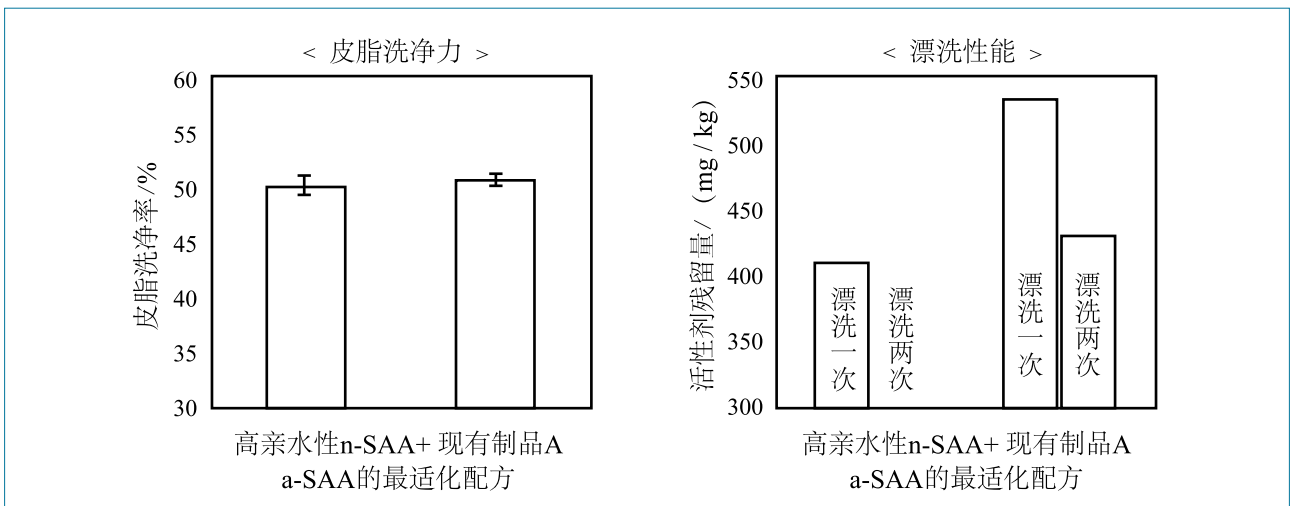


图7 高亲水性n-SAA与a-SAA并用体系的洗净力与漂洗性

制造商和机器种类而异)。

然而, 由于“speed course”洗涤时间平均只有5min(标准程序为10~15min), 高速短时洗涤的新机能、新技术成为必需, 而且维持“Attack Neo”实现的洗涤剂的浓缩化和减少漂洗次数也必不可少。高亲水性非离子表面活性剂由于在基本性质上存在洗净力差的缺点, 因此花王公司决定开发能实现高速、短时洗净的新洗净基剂。

衣料用洗涤剂主要使用的是阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂, 前者洗净速度快, 但洗净力低, 后者洗净速度慢, 但洗净力高(见图8)。阴离子表面活性剂能够去除表面的污垢, 而非离子表面活性剂则渗透至油污, 使油污与水一起被去除, 这是两种截然不同的作用。本研究选择洗净速度快的阴离子表面活性剂, 研究设计了对污垢的附着性高、且能快速乳化分散、具有很高的绝对洗净力特性的表面活性剂构造, 成功开发出了“ULTRA Anion”。“ULTRA Anion”对污垢的吸附性比原来的洗净成分更优异, 洗

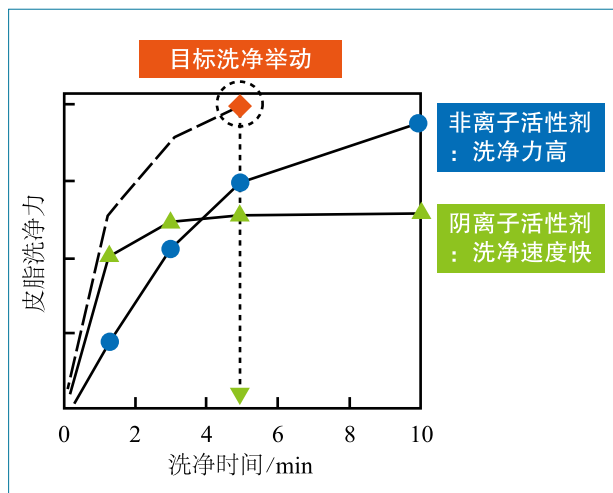


图8 现有表面活性剂的特征及课题

净力更高, 是在衣物上难以残留的表面活性剂。

本研究以“ULTRA Anion”为主洗净成分, 结合“Attack Neo”开发中与其他表面活性剂最适协同使用的技术, 开发出了能同时实现洗涤剂浓缩化和减少漂洗次数的“ULTRA Attack Neo”, 如图9所示, 利用“ULTRA Anion”开发的“ULTRA Attack Neo”, 成功实现了洗涤5min与原来制剂洗涤10min相当或以上的

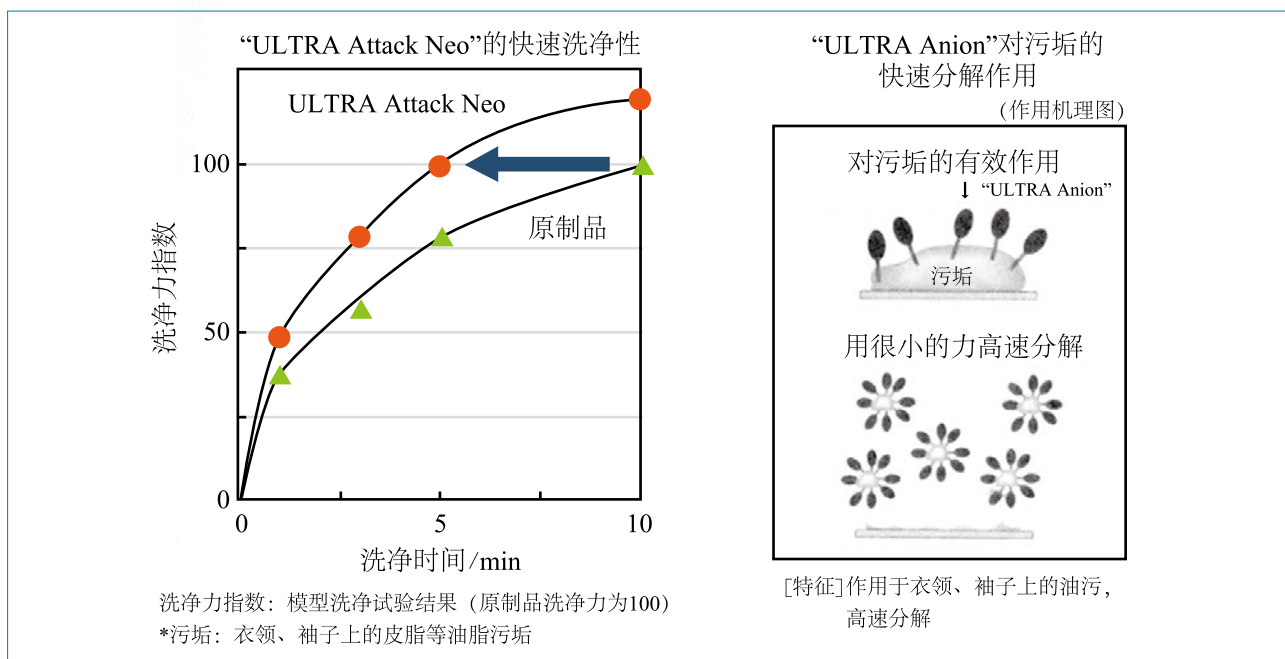


图9 “ULTRA Anion” 的高速洗净性

洗净效果。“ULTRA Attack Neo”通过使用具有高洗净效果和快速洗净作用的“ULTRA Anion”，成功削减了总活性物量，是以省资源化和环境低负荷化为方向的高效组成。

4 在液体洗涤剂中应用原料酶 实现高消费价值的环境适应性产品

在开发兼具环境价值和消费者价值的产品时，酶应用技术的开发也很重要。酶作为生物分解性高的生物体成分（蛋白质），是与环境低负荷制剂开发方向性一致的洗净剂。由于用量少、效率高，很容易实现消费者特定的目标价值。

对于最令消费者烦恼的代表性污垢——食物残渣等污垢，建议消费者采用“ULTRA attack Neo”以稍微涂抹后洗涤的方式，在这种特定情况下，活性酶的效果能够为消费者提供更大的消费价值。稍微涂抹后洗涤指的是直接把液体洗涤剂涂抹在污垢上，使高浓度的表面活性剂及酶作用于污垢处，以实现高洗净效果。图10是用“ULTRA Attack Neo”对普通洗涤剂难以洗掉的肉汁污垢进行清洗的洗净效果。“ULTRA Aattack Neo”使用的是对这种污垢有效的复合酶。

除了开发有优良洗净作用的酶以外，开发更有效发挥酶洗净效果的制剂，也是今后洗净剂原料开发的

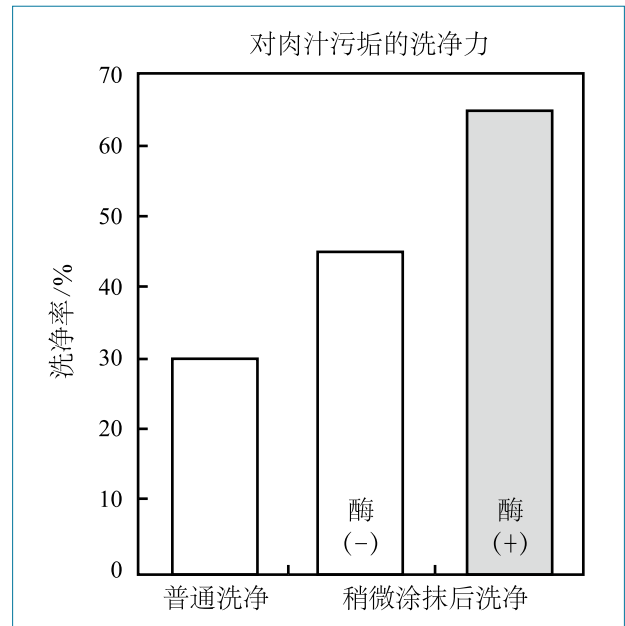


图10 “ULTRA Attack Neo”的涂抹洗净性

重点之一。

5 结论

洗涤产品最终兼具环境价值与消费价值是时代的要求，是产品开发的必要条件。洗净剂原料的开发，不能偏离这样的视点。环境价值与消费价值既是企业应该承担的社会责任，对消费者也是极具吸引力的，二者缺一不可。

（岳霄编译，本文译自2014.7《Fragrance Journal》作者是日本的和田恭尚、喜多亚矢自、柳泽友树和三宅登志夫）

Development of new surfactants and systems required for the future oriented fabric detergent

Yasunao Wada, Ayako Kita, Yuki Yanagisawa, Toshio Miyake

Abstract: Developing eco-friendly products has been the important issue from the viewpoint of the corporate social responsibilities. On the other hand, consumers do not make the purchase decision just from the environmental viewpoint. We need to develop the products which provide not only environmental values but also user benefits. We developed new surfactants and systems for liquid fabric detergent 'Attack Neo' and 'ULTRA Attack Neo' which satisfy both values. The key words of the development were 'super concentrated formation', 'reduction of rinse process', and 'high-detergency in short time'. The newly developed surfactants and technologies could realize the development of new liquid fabric detergents which enabled both to reduce environmental impact and to improve consumer value together.

Keywords: liquid fabric detergent; highly hydrophilic nonionic surfactant; ultra anion



碳酰胺在洗衣粉中的研究及应用

郭俊华

(山东洁能集团有限公司, 山东乐陵, 253600)

摘要: 分析了碳酰胺的功能用途, 并通过实验测试, 解决了由于洗衣粉所含的碳酸钠及部分原料对皮肤的刺激损害问题, 提高了产品的抗冻效果和增溶、去污能力, 使洗涤产品具有洗涤、去污、护肤的功能。

关键词: 碳酰胺; 洗衣粉; 功能; 洗涤; 护肤

中图分类号: TQ649.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701(2016)04-40-04

家用洗衣粉是合成洗涤剂的一种, 是必不可少的家庭用品, 其含有碱、表面活性剂、蛋白酶等有机物, 其中的酸性物质能从皮肤组织中吸出水分使蛋白凝固, 而碱性物质除吸出水分外, 还能使组织蛋白变性并破坏细胞膜, 其损害比酸性物质更加严重。最直接的反应就是刺激皮肤, 破坏皮肤角质层, 使皮肤变得粗糙, 对皮肤有明显的脱脂作用, 若经常接触, 皮肤易干燥、角化破裂, 尤其是加酶洗衣粉, 它含有一

种碱性蛋白酶, 这种酶能分解皮肤表面的蛋白质, 从而, 引起皮疹等过敏现象。本课题针对产品的上述问题, 经过反复试验研究, 在自产国标洗衣粉中加入了适量的碳酰胺作为产品的助洗剂, 提高了产品对污垢的溶解性、扩散性、冷水抗冻性, 减少了碱性产品对皮肤的刺激伤害, 从而使产品具有功能化作用, 也更加符合消费者对产品质量多元化、功能化的发展需求。

1 洗衣粉配方改进

1.1 碳酰胺的功能和用途

碳酰胺分子式: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 相对分子质量

作者简介: 郭俊华先生, 高级工程师, 现任山东洁能集团有限公司总工, 主要研究方向: 日化及洗涤产品的研发;
E-mail: 13639488066@163.com。

60.06, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 为无色或白色针状或棒状结晶体, 工业或农业品为白色略带微红色固体颗粒, 无臭无味; 密度 $1.335\text{g}/\text{cm}^3$; 熔点 132.7°C ; 溶于水、醇, 不溶于乙醚、氯仿; 呈微碱性。

碳酰胺在日用化工中具有如下的多种用途:

(1) 用作洗涤剂的增溶剂, 也可用于牙膏及化妆品的制备, 能抑制乳酸杆菌滋生, 并能溶解牙面上的斑膜, 因而, 起抗酸、脱敏作用。

(2) 碳酰胺有良好的增溶作用。在水溶液中, 分解产生的氨可以使洗涤剂保持一定的碱度, 起到增加产品稳定性的作用。也是有机物质在水中的有效增溶剂, 蛋白质的良好溶剂, 可以增强洗涤剂对蛋白污渍的去污能力。

(3) 碳酰胺对肌肤具有保护功效。干燥的空气或洗涤剂中的某些成分会造成肌肤的老化和角质层的增厚, 令手脚龟裂粗糙, 而且手指变得越来越粗, 含有碳酰胺成分的护肤品可起到充分软化角质和保湿的作用, 针对表皮干裂、起翘的状况特别有效, 对双手及表面皮肤起到柔软光滑的保护作用。

1.2 作用机理及理论依据

(1) 碳酰胺与硅酸钠配伍同是碱性体系, 可以起稳定剂作用, 含有碳酰胺的洗涤剂对织物的白度、毛效、组织强力有修复加强作用, 能够减少织物的损伤, 可使漂白后的织物品质优良、减轻污染。

(2) 碳酰胺可以加快洗衣粉颗粒在水中的分散溶解, 其作用机制是机械性的而非化学性的。从分散机理来讲, 因其吸附在物体表面, 改变了微粒所带的电荷, 带有相同电荷的微粉间的静电斥力以及增黏作用可以共同达到阻止颗粒凝聚, 促使颗粒形成分散状态, 加速产品的溶解速度, 提高分散溶液的稳定性。它的主要作用在于改变颗粒与水界面的性质, 促使颗粒在水中快速分散溶解。

(3) 碳酰胺是增加有机物质溶解在水中的有效增溶剂, 蛋白质的良好溶剂, 洗涤剂中添加碳酰胺能提高产品贮藏的稳定性, 可清洗蛋白质及血样污渍, 提高去污力。碳酰胺对蛋白质污渍的作用及原理是: 碳酰胺的结构与蛋白质的肽基团 (Peptide groups) 颇为相似, 在与蛋白质形成氢键时既可作质子供体, 又可作质子受体, 它与蛋白质形成氢键能力比水强, 能破坏蛋白质分子内部氢键而致蛋白质变性, 达到去除污渍的目的。

(4) 碳酰胺是一种很好用的保湿剂。它在洗衣粉中能起到稳定水分, 增加部分产量的作用, 同时具有增溶、抗冻、增强去污力的用途, 对肌肤来说具有保湿以及柔软角质的功效, 所以, 也能够防止角质层阻塞毛细孔, 藉此改善粉刺的问题。

1.3 配方改进

本实验依据上述理论科学配制, 在自产国标无磷洗衣粉配方的基础上, 加入了适量的碳酰胺作为产品的助洗剂, 提高了洗涤产品对污渍的溶解能力和冷水抗冻能力, 同时又增加了护肤功能。

2 试验

2.1 试验原料及配方

碳酰胺 (尿素), 分析纯, 天津巴斯夫化工有限公司; 试验用洗衣粉为山东洁能集团有限公司产品。

以国标无磷洗衣粉为基础, 加入适量的碳酰胺为助剂进行试验及测试。

2.2 保湿度试验

在一定温度环境内水分挥发所剩余的量 of 保湿度量, 检测其水分的高低来确定保湿度量, 操作步骤如下:

(1) 分别称取添加碳酰胺的和不添碳酰胺的洗衣粉样品 5.00g , 置于两只烧杯中, 加入 100mL 蒸馏水

充分搅拌溶解均匀，备用。

(2) 采用相同规格质量的定性滤纸置于80℃的恒温干燥箱中烘干至恒重，并记录恒重滤纸的重量。

(3) 用定量移液管分别吸取上述添加碳酰胺的和不添加碳酰胺的洗衣粉样品溶液各2mL，滴加到上述两张烘干至恒重的滤纸上，置于(48±2)℃的恒温干燥箱内干燥8h后，分别称量，计算挥发剩余后的水分，(本方法只限于相同配方相同质量活性产品的试验，不同的质量活性产品会造成分析检测结果不同)，试验数据见表1。

由表1可以看出，添加碳酰胺的样品剩余含水量为5.25%。没有添加碳酰胺的样品剩余含水量为3.06%，样品保湿量相差2.19个百分点，添加碳酰胺的样品保湿量是没有添加碳酰胺样品的1.72倍，对皮肤起到润湿、保湿、保护的作用。

2.3 抗冻试验

实验步骤如下：

(1) 分别称取添加适量碳酰胺的和不添加碳酰胺的洗衣粉样品各5.00g，分别置于两只烧杯中，加入100mL蒸馏水充分搅拌溶解均匀，备用。

(2) 将上述试验样品置于冷冻冰箱内，做-10℃的抗冻试验，每隔2h观察一次，并记录降温过程中冷冻样品溶液的动态情况的变化。结果见表2、表3。

表2、表3是两种样品在不同时间内的抗冻试验情况。

将上述冷冻过的烧杯及样品溶液，同时从冰柜取出，置于相同温度的环境空间内，分别往两只烧杯中心插入温度计，分别在2h和4h后观察两只温度计

的变化情况并记录温度。结果发现：添加适量碳酰胺的样品溶解较快，温度上升较快，2h测定的溶液温度为-2℃，4h测定的溶液温度为3.5℃，而没添加碳酰胺的样品，2h测定的溶液温度为-5℃，4h测定的溶液温度为0℃。通过试验可以得出结论：添加适量碳酰胺的样品溶解较快、抗冻好，有助于提高洗衣粉的去污力(洗涤剂的去污力与温度有很大的关系)。

2.4 增溶试验

试验步骤如下：

(1) 分别称取添加适量碳酰胺的和不添碳酰胺的洗衣粉样品5.00g，分别加入到含有100mL蒸馏水的两只烧杯中(同样的温度环境、相同的搅拌速度及时间)。

(2) 用20mL定量移液管吸取上述两只烧杯中的样品溶液，分别用两只过滤漏斗加入中速定性滤纸过滤，然后置于100℃的恒温干燥箱中烘干1h后称重，

表1 保湿度试验结果

序号	样品名称	保湿度(相对含水量)/%
1	含碳酰胺样品	5.25
2	不含碳酰胺样品	3.06

表2 含碳酰胺洗衣粉样品抗冻试验结果

样品名称	冷冻时间(-10℃)/h	性状变化
含碳酰胺洗衣粉样品	2	无变化
	4	有结冰现象
	6	结冰明显
	8	周边结冰，中心无冻

表3 不含碳酰胺洗衣粉样品抗冻试验结果

样品名称	冷冻时间(-10℃)/h	性状变化
不含碳酰胺洗衣粉样品	2	有结冰现象
	4	结冰明显
	6	结冰严重
	8	除烧杯中心位置外，全部结冰

表 4 人工洗涤测试的试验结果

序号	样品名称	洗涤次数及护肤测试评测					
1	含碳酰胺样品	★	★	★	★	★	★
2	不含碳酰胺样品	○	○	○	○	○	○

注 ★ 表示有润湿护肤作用, ○ 没有作用。

计算上述溶液残留在滤纸上的不溶物质。经过计算得出, 添加适量碳酰胺样品的残留量为0.22105g, 没有添加碳酰胺的样品为0.3543g。试验结果表明, 添加适量的碳酰胺有助于提高洗衣粉在水中的溶解性。

通过添加配制碳酰胺改变了颗粒与水界面的性质, 加速洗衣粉颗粒的分散, 提高在水中的溶解性。同时, 碳酰胺也是有机物质在水中的有效增溶剂, 也是蛋白质的良好溶剂, 从而, 提高了洗涤产品的去污能力。

2.5 护肤试验

由于洗衣粉所含的纯碱和某些化学原料对皮肤有明显的脱脂作用, 若经常接触皮肤易干燥角化破裂。尤其是加酶洗衣粉, 它含有一种碱性蛋白酶, 这种酶能分解皮肤表面的蛋白质, 从而引起皮疹等过敏现象。碳酰胺在医学上的应用就是以含有尿素的某些药剂来提高皮肤的湿度。我们将碳酰胺添加到洗衣粉产品中进行护肤试验, 结果见表4。

试验结果表明, 加入适量碳酰胺的洗衣粉对肌肤具有保护功效, 如干燥的空气或洗涤剂中的某些成分都会造成肌肤的老化和角质层的增厚, 令手脚龟裂粗糙, 而且手指变得越来越粗, 含有碳酰胺成分的产品可起到充分软化角质和保湿的作用, 针对表皮干裂、

起翘的状况特别有效, 对双手及表面皮肤起到润湿、柔软、光滑的保护作用, 如高丝、资生堂公司这些产品都含有碳酰胺, 主要作用是润湿保湿, 使角蛋白溶解变性, 增进角质层的水合作用, 从而使皮肤柔软, 防止干裂、起到护肤功效, 同时也有美白的作用, 属于肌肤天然保湿因子NMF的主要成分。

3 结语

分析了碳酰胺的功能用途, 通过在洗衣粉产品中加入碳酰胺提高了产品的保湿、抗冻、增溶、去污、护肤的能力, 减少了碱性产品对皮肤的刺激伤害, 同时, 还具有功能化的作用, 更加符合社会及消费大众对产品质量更高的要求。

参考文献

- [1] 陈明. 素在皮肤科的应用[J]. 国外医学参考资料, 皮肤病学分册, 1976(1): 12-14.
- [2] 杜升东. 尿素雪花膏治疗角化性皮肤病50例疗效观察[J]. 中国医师进修杂志, 1979(4): 42-43.
- [3] 何循真. 复方尿素溶液治疗瘙痒性皮肤病32例疗效观察[J]. 人民军医, 1976(8): 96-97.
- [4] 胡惠生. 介绍几种皮肤用尿素制剂[J]. 中国医院药学杂志, 1983(1): 35-35.

Study on the Carbamide in Washing Powder

Guo Junhua

(Shandong Jieneng Group Co., Ltd., Leling 253600, Shandong, China)

Abstract: The function of carbamide is introduced. The skin irritation as a result of sodium carbonate and other material in washing powder is decreased, and the freeze resistance and soil-releasing is increased.

Keywords: washing powder; carbamide; application



两种重烷基苯磺酸盐的制备及界面性能研究

曹凤英¹, 李素红², 张广煜¹, 李永吉¹

(1. 抚顺石化公司; 2. 安阳市兴亚洗涤用品有限责任公司)

摘要: 以苯、 $C_{16} \sim C_{19}$ 重烷/烯烃为原料, 以氢氟酸为催化剂, 在烷基化中试装置上合成了 $C_{16} \sim C_{19}$ 重烷基苯; 分别以 $C_{16} \sim C_{19}$ 重烷基苯、工业重烷基苯(烷基苯装置副产物)为原料, 在磺化中试装置上合成了两种重烷基苯磺酸盐(C_{1619} HABS、工业HABS)。经测定, 发现二者界面性能相近。

关键词: 重烷基苯; 烷基化; 磺化; 三次采油; 界面张力

中图分类号: TQ649.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701(2016)04-44-04

随着油田三次采油技术的大规模推广应用和润滑油添加剂等其他领域的拓展需求, 烷基苯装置副产物重烷基苯(HAB)的产量已严重供不应求。为此, 研发了与现有重烷基苯磺酸盐结构相近的磺酸盐表面活性剂。

笔者在小试研究的基础上^[1], 以苯、 $C_{16} \sim C_{19}$ 重烷/烯烃为原料, 以氢氟酸为催化剂, 进行烷基化中试, 合成出 $C_{16} \sim C_{19}$ 重烷基苯(以下简称 C_{1619}

HAB); 然后以烷基苯装置副产物重烷基苯(即重烷基苯, 以下简称工业HAB)、 C_{1619} HAB为原料, 在磺化中试装置上进行三氧化硫磺化试验, 制备出两种不同的重烷基苯磺酸盐(以下简称工业HABS、 C_{1619} HABS), 并考察了上述两种样品的界面活性。

1 实验

1.1 原料

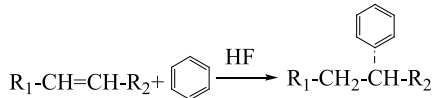
$C_{16} \sim C_{19}$ 重烷/烯烃、苯、氢氟酸、氢氧化钠均为工业级。

作者简介: 曹凤英女士, 高工, 主要从事驱油用表面活性剂及原料的研究工作。联系方式: 13081320246。

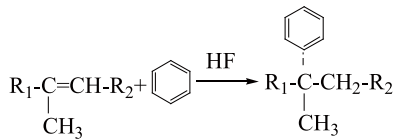
1.2 烷基化反应

本研究采用以氢氟酸为催化剂的烷基化工艺，其主要反应和副反应为：

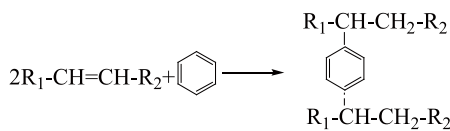
① 内烯烃与苯的烷基化反应——主反应



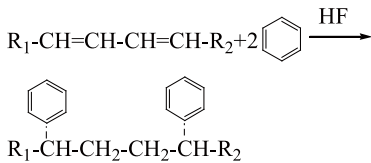
② 生成异构（支链）烷基苯的反应——副反应



③ 生成二烷基苯的反应——副反应



④ 生成二苯烷的反应——副反应



1.3 磺化反应

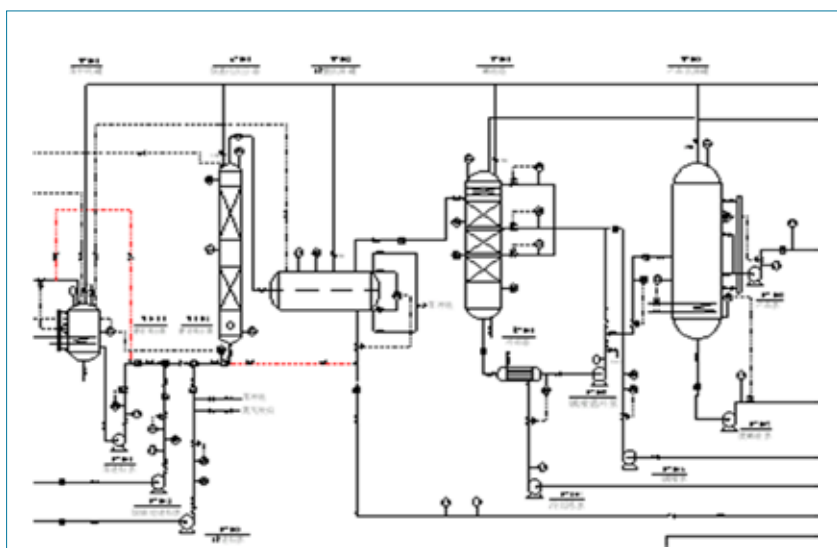
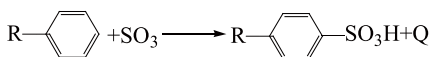
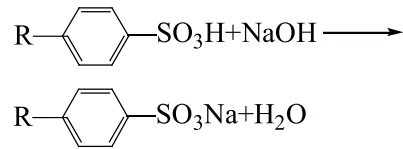


图1 烷基化中试工艺流程简图

1.4 中和反应



1.5 工艺流程

1.5.1 中试装置

烷基化中试装置：47L/h，氢氟酸烷基化装置；

精馏中试装置：40L/釜，间歇精馏装置；

磺化中试装置：60kg/h，三氧化硫气体降膜式磺化装置。

1.5.2 烷基化工艺流程

烷基化工艺流程见图1。苯、重烷/烯烃和氢氟酸3种物料按操作条件经两级混合后进入烷基化反应器，烷基化产物（重烷基苯）和未反应的苯、重烷/烯烃和氢氟酸进入沉降器沉降后，油相从沉降器顶部进入碱洗塔，酸相沉降后从底部循环至工业烷基化装置经汽提后重复使用，油相经碱洗后进入中试精馏装置进行分馏。

从烷基化反应单元得到的产品为苯、烃和重烷基苯混合物，利用40L/釜间歇精馏装置进行分馏，苯返回烷基化系统循环使用，重烷基苯作为磺化中试的原料。

1.5.3 磺化工艺流程

磺化工艺流程简图如图2所示。重烷基苯经原料调整罐、计量泵定量后送至磺化器头部，磺化器头部的分配机构自行将有机物料均匀分配至各反应管，沿管内壁均匀成膜状降落，与从顶部通入的三氧化硫气体并流而下，完成磺化反应，反应热通过夹套冷却除去。从磺化器下来的气液混合物经气-液分

分离器进行气液分离，尾气送至尾气处理系统。磺酸从气液分离器底部输出，可直接装罐或输入中和段直接合成磺酸盐。

由两种重烷基苯得到的磺酸的质量见表1。

1.6 仪器

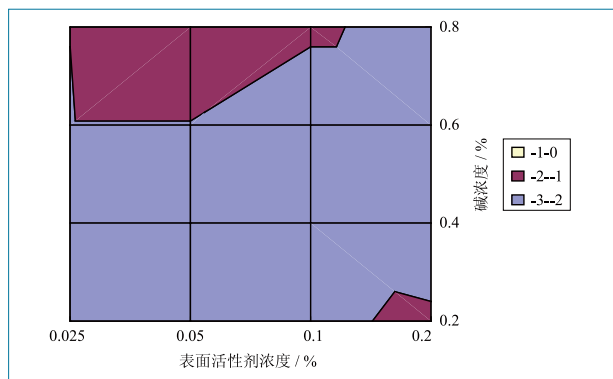
安捷伦7890A型气相色谱仪、Excalibur HE3100型傅里叶变换红外光谱仪、Agilent 5975i GC / MSD四极杆型气相色谱/质谱联用仪和Model TX500C旋滴界面张力仪等。

2 结果与讨论

2.1 工业重烷基苯磺酸盐的界面活性

采用工业重烷基苯磺酸盐（HABS）对大庆四厂油水进行了强碱界面活性测试，对大港港西油水进行了弱碱界面活性测试，界面活性如图3、图4所示。

从图3、图4可以看出，工业重烷基苯磺酸盐对大庆四厂油水在表面活性剂浓度0.025%~0.2%、NaOH



(-1-0指10⁻¹~10⁰, -2--1指10⁻²~10⁻¹, -3--2指10⁻³~10⁻², 下同)

图3 重烷基苯磺酸盐强碱体系界面活性图

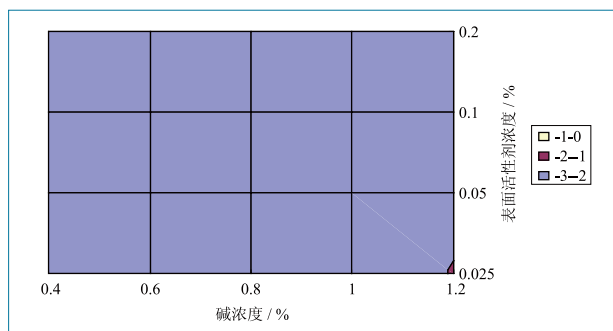


图4 重烷基苯磺酸盐弱碱体系界面活性图

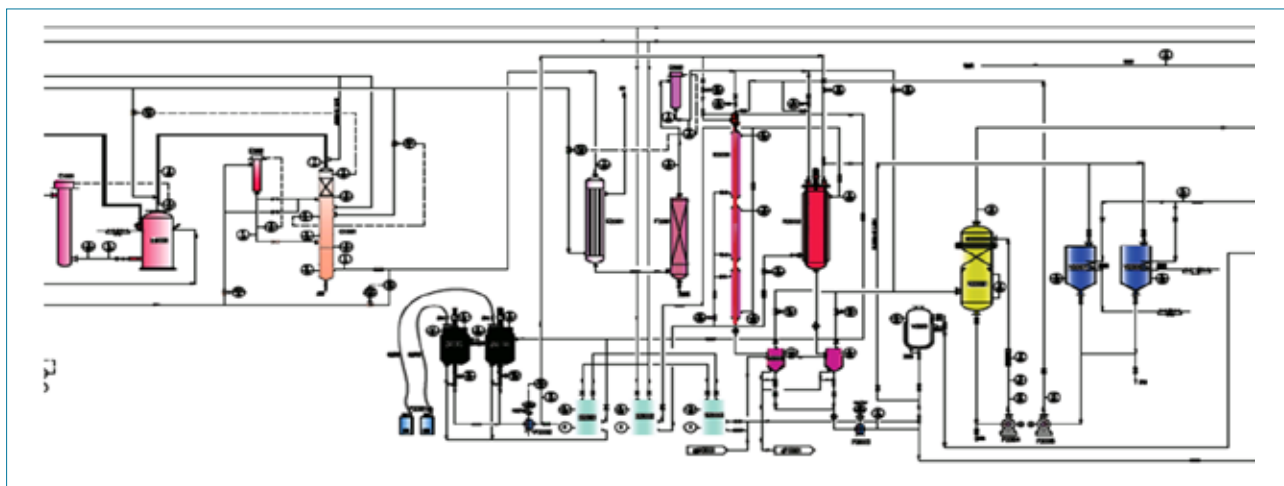


图2 磺化中试工艺流程简图

表1 磺酸产品典型样品数据

样品	中和值 / (mgKOH/g)	活性物含量 / %	硫酸含量 / %	游离油 / %
C ₁₆₁₉ 重烷基苯磺酸	155	86.95	2.20	10.86
工业重烷基苯磺酸	162	86.30	2.48	11.52

浓度0.2%~0.8%范围内能够达到 10^{-3} mN/m数量级的超低界面张力。对大庆港西油水,在表面活性剂浓度0.025%~0.2%、 Na_2CO_3 浓度0.4%~1.2%范围内能够达到 10^{-3} mN/m数量级的超低界面张力。

2.2 C_{1619} 重烷基苯磺酸盐的界面活性

利用 C_{1619} 重烷基苯磺酸盐对大庆四厂油水分别进行了强碱体系和弱碱体系界面活性测试,测试结果如图5、图6所示。

从图5、图6可以看出,本研究中试合成的 C_{1619} 重烷基苯磺酸盐对大庆四厂油水在表面活性剂浓度0.05%~0.3%、 NaOH 浓度0.4%~1.2%范围内、 Na_2CO_3 浓度0.4%~1.2%范围内都能够达到 10^{-3} mN/m的超低界面张力,但弱碱体系效果较强碱体系稍差。

对比以上界面活性图,中试合成的 C_{1619} 重烷基苯磺酸盐与工业重烷基苯磺酸盐在强碱体系中的界面活性相近。

3 结论

本研究通过烷基化中试和磺化中试合成了 C_{1619} 重烷基苯磺酸盐与工业重烷基苯磺酸盐,在强碱和弱碱条件下,均可使界面张力达到 10^{-3} mN/m,说明二者界面性能相近。

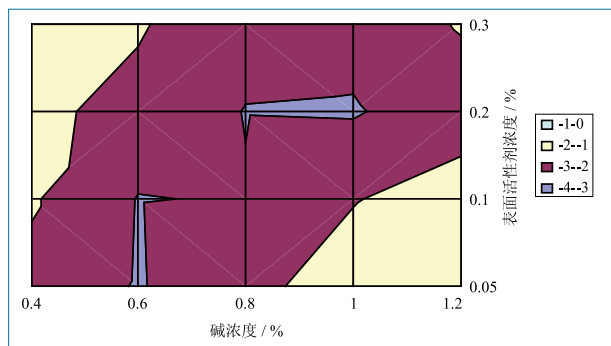


图5 C_{1619} 重烷基苯磺酸盐强碱体系界面活性图

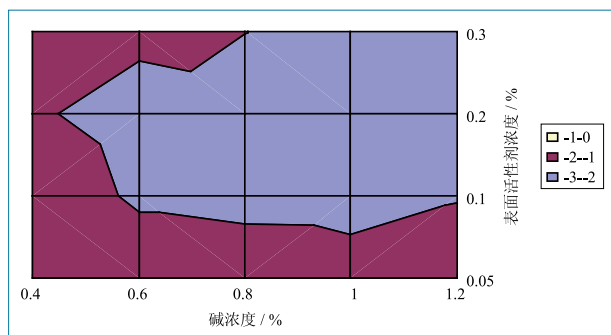


图6 C_{1619} 重烷基苯磺酸盐弱碱体系界面活性图

参考文献

- [1] 曹凤英,白子武,等.驱油用烷基苯合成技术研究[J].日用化学品科学,2015,38(2):28-30.
- [2] 郭永成,曲圣谦.烷基化装置操作规程[S].2010.
- [3] 曹凤英,杨效益,张广煜.磺化中试装置操作规程[S].2012.
- [4] 朱友益,沈平平,王哲,等.ASP驱油用烷基苯磺酸盐表面活性剂的合成[J].石油勘探与开发,2004,31(11):17-20.
- [5] 李佩军.重烷基苯在润滑油添加剂中的应用[J].中国洗涤用品工业,2011(5):84-88.
- [6] 吕梅.重烷基苯一步法制备高碱值合成磺酸钙[J].润滑油,2006,21(3):25-28.

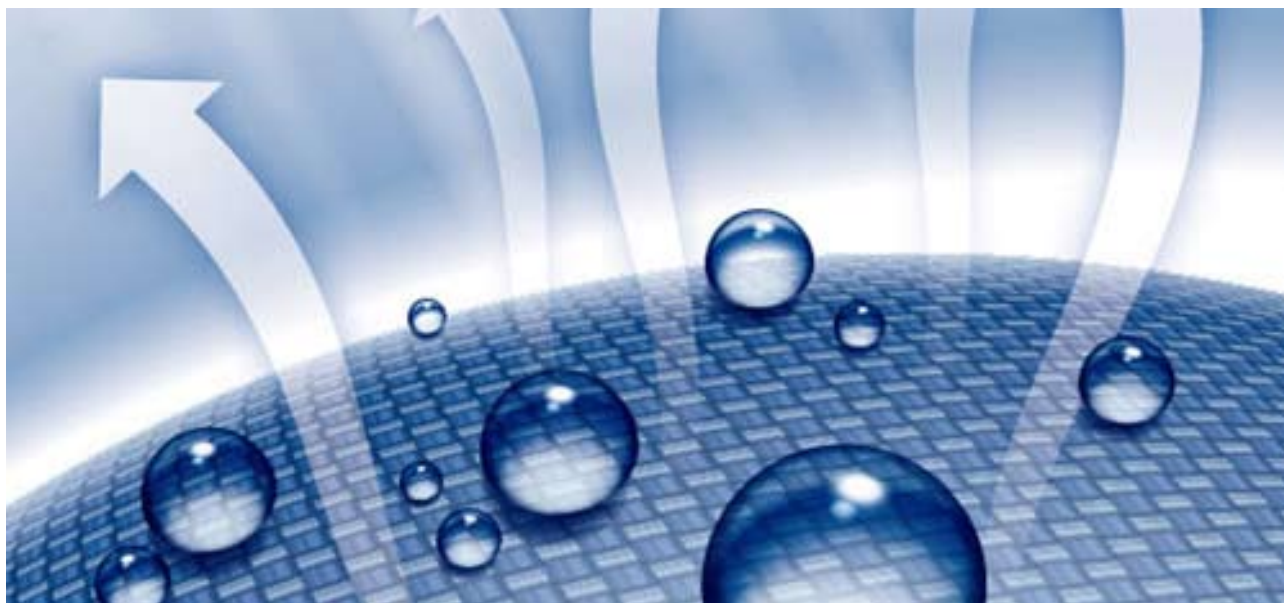
Preparation and interfacial performance of two heavy alkylbenzene sulfonates

Cao Fengying¹, Li Suhong², Zhang Guangyu¹, Li Yongji¹,

(1. Fushu Petrochemical Company; 2. Anyang Xingya Washing Products Co.Ltd)

Abstract: Heavy alkylbenzene ($\text{C}_{16} \sim \text{C}_{19}$) was synthesized using benzene and the mixture of alkenes and olefins ($\text{C}_{16} \sim \text{C}_{19}$). Hydrofluoric acid was used to catalyze the alkylation reaction in the pilot plant. Two kinds of heavy alkylbenzene sulfonates were obtained by the sulfonation of $\text{C}_{16} \sim \text{C}_{19}$ heavy alkylbenzene (C_{1619} HAB) and industrial heavy alkylbenzene (HAB), respectively. Interfacial tension measurements show that these heavy alkylbenzene sulfonates possess the similar interfacial properties.

Keywords: heavy alkylbenzene; alkylation; sulfonation; tertiary oil recovery; interfacial activity



表面活性剂界面吸附的研究

王晶, 张剑, 张越

(山西大学化学化工学院, 山西太原, 030006)

摘要: 综述了4种主要表面活性剂的界面吸附模型, 有Langmuir吸附模型、Frumkin吸附模型、重排吸附模型和严格重排吸附模型; 讨论了这4种吸附模型的特点和相互间的联系, 并且介绍了这些吸附模型在表面活性剂界面吸附研究中的应用, 旨在为吸附模型在表面活性剂界面吸附的研究提供系统的理论基础和理论指导。最后提出了这4种吸附模型在表面活性剂界面吸附研究中的应用前景。

关键词: 表面活性剂; 界面张力; 吸附模型; 界面吸附

中图分类号: TQ423 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701 (2016) 04-55-10

表面活性剂的界面吸附在许多化工领域有着重要的应用。表面活性剂能影响发泡和泡沫稳定性、润湿性、涂料流动及肥皂泡沫的形成^[1], 其在界面上的吸附将改变界面的性质, 如界面张力、界面流变等性质。

近一个世纪以来, 表面活性剂界面吸附的研究一直是胶体化学研究者的兴趣所在^[1]。但目前为

止, 大多数的研究往往局限于表面活性剂的界面张力随时间和浓度的变化、平衡界面张力随浓度的变化以及界面模量随时间和频率的变化^[2]。尽管有些研究者用到吸附模型, 但也只是使用一种或两种界面吸附模型去研究表面活性剂的吸附情况^[3-5]。对多种界面吸附模型在界面吸附的系统的总结性的文章尚不多见^[6]。

吸附模型可以用来描述表面活性剂在界面上的吸附情况, 是研究界面吸附的有效方法。界面吸

作者简介: 王晶女士, 硕士研究生; E-mail: 863531520@qq.com。

附的模型分为两大类，平衡吸附模型和纯扩散控制的动态吸附模型。常见的平衡吸附模型主要有Langmuir吸附模型以及以Langmuir吸附模型为基础发展得到的Frumkin吸附模型、重排吸附模型和严格重排吸附模型。纯扩散控制的动态吸附模型主要有Ward-Tordai模型，以及以Ward-Tordai模型为基础发展得到的Fainerman模型等^[7]。

本文对表面活性剂界面的4个主要平衡吸附模型：Langmuir吸附模型、Frumkin吸附模型、重排吸附以及严格重排吸附模型进行了系统地总结，并对这些模型在表面活性剂界面吸附研究中的应用进行了详尽的描述。旨在为表面活性剂界面吸附研究提供更为系统的理论基础，对这些吸附模型在表面活性剂界面吸附中的应用具有指导意义。

1 Langmuir吸附模型在表面活性剂界面吸附动力学研究中的应用

1.1 Langmuir吸附模型简介

Langmuir吸附等温线模型假设表面吸附位点性质相同，表面活性剂吸附分子间不存在相互作用力。对于一些吸附分子间相互作用较复杂的体系，Langmuir等温吸附模型将不再适用。Langmuir等温吸附方程和状态方程表示如下：

$$bc = \frac{\Gamma \omega}{1 - \Gamma \omega} - \frac{\Pi \omega}{RT} = \ln(1 - \Gamma \omega) \quad (1)$$

1.2 Langmuir吸附模型在表面活性剂界面吸附动力学研究中的应用

在Langmuir吸附模型中，表面活性剂和溶剂分子的吸附遵循：①表面活性剂和溶剂分子间无相互作用；②表面活性剂和溶剂分子的摩尔吸附面积相同。在一些情况下，实验数据和Langmuir吸附等温线的拟合结果偏差较大，这是由于Langmuir吸附

模型在计算时忽略了吸附分子间的相互作用引起的^[8-18]；在另一些情况下，实验数据与Langmuir吸附等温线拟合结果的偏差是由表面活性剂和溶剂分子吸附面积的不同引起的^[19-25]。

Langmuir吸附模型是用得最多且最简单的模型，但因其假设表面吸附位点性质相同和表面活性剂吸附分子间不存在相互作用力，导致它不完全符合实际研究的表面活性剂体系，所以在研究表面活性剂界面吸附行为时与实验数据有较大的偏差。S-Y Lin等^[26]将Tween 100溶液在空气-水界面的平衡界面张力用Langmuir吸附等温线模型进行了拟合。结果显示，在溶液浓度较低时，Langmuir吸附等温线模型拟合的数据与实验数据有较大的偏差。这种偏差是由于表面活性剂与水分子间的作用或是表面活性剂分子中疏水链间的吸引作用而引起的。在溶液浓度较高时，Langmuir吸附等温线模型拟合的数据与实验数据能较好地吻合。S-Y Lin等^[27]将 C_nEO_8 溶液在空气-水界面的平衡界面张力用Langmuir吸附模型拟合。结果显示，实验数据与Langmuir吸附模型拟合数据有偏差，且当 n 增大时，偏差增大。界面层内 C_nEO_8 分子间有相互作用，且 n 越大界面层内 C_nEO_8 分子间的作用力越大也越复杂^[28]。

Langmuir吸附模型不仅可以研究表面活性剂在界面的动力学行为，还可以计算表面活性剂在界面的吸附量。David Aaron Nieto-Alvarez等^[3]用Langmuir吸附模型研究了两性表面活性剂Amphosol CS-50在高效液相色谱法处理水、海水、原生水三种介质溶液中的界面吸附，如图1所示。研究结果显示，在高效液相色谱法处理水和海水中，表面活性剂在界面的吸附趋向于形成Langmuir单分子膜。而在原生水中，表面活性剂的吸附可分为两部分：①表面活性剂浓度低于1500mg/L时，随着表面活

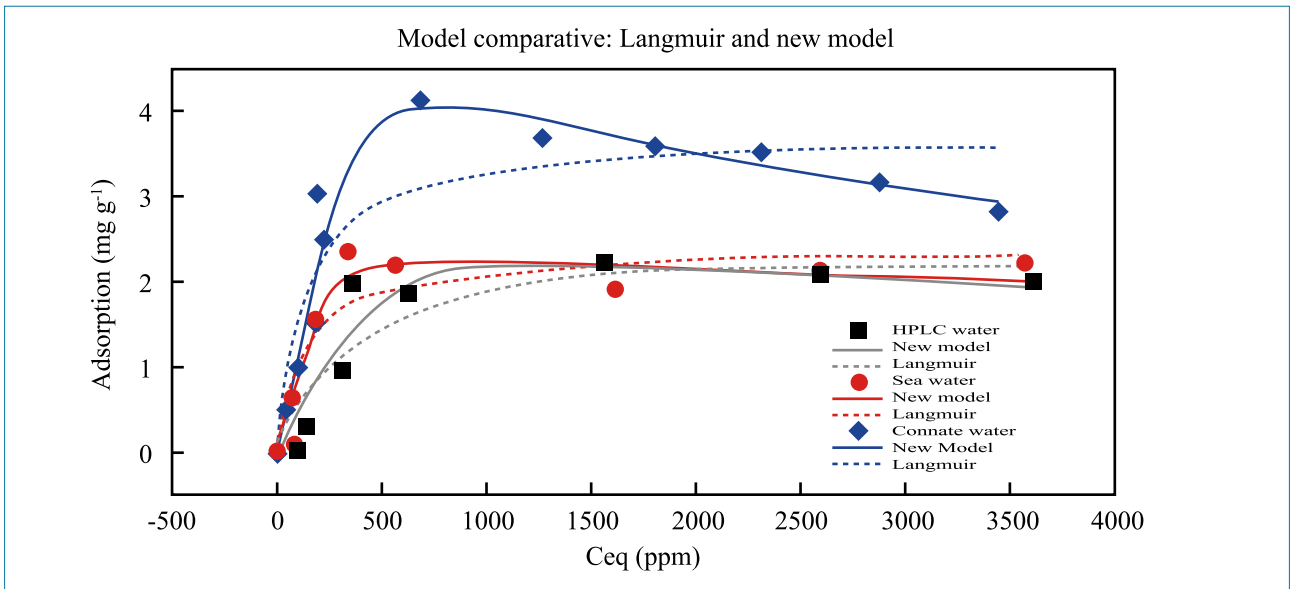


图1 表面活性剂在不同介质溶液实验和吸附模型吸附等温线的比较^[3]

性剂浓度的增大，吸附量增加且溶液中二价阳离子的量也增加。②表面活性剂浓度高于1500mg/L时，随着表面活性剂浓度的增大，吸附量减少，此时吸附达到平衡，溶液中存在单体—胶束—球形聚集体的相互转化。由于单体的浓度降低了，表面活性剂和界面之间的相互作用减弱，因此吸附量就减少。

Langmuir吸附模型还可以用来预测表面活性剂分子间、表面活性剂与其他粒子间的相互作用情况。Zlata Grenoble等^[4]用Langmuir吸附模型研究了阳离子表面活性剂(BDMHA⁺)Cl中加入金属盐对其在空气-水界面吸附性质的影响。实验结果显示，在纯表面活性剂溶液中，表面活性剂吸附到界面后趋向于形成球型结构使得吸附自由能达到最小。加入氯化镁后表面活性剂的界面吸附会发生变化，氯化镁的量低于5 μ m时，因为表面活性剂与氯化镁间有静电作用而使得表面活性剂在界面的吸附减少。当氯化镁的量高于50mmol/L时，表面活性剂在界面发生聚集，这主要是由于疏水作用增强使得静电排

斥减弱造成的。二价金属盐，对体系中聚集体区域吸附的影响较大，这是由于二价金属盐能降低表面活性剂极性端间的静电排斥作用和增强表面活性剂中烷基链与极性水分子间的疏水作用。

Langmuir吸附模型在表面活性剂空气-水界面体系研究中的应用较多，在表面活性剂油-水界面体系研究中的应用较少。王伟等^[29]用Langmuir吸附模型研究了Span80表面活性剂在油-水界面的吸附情

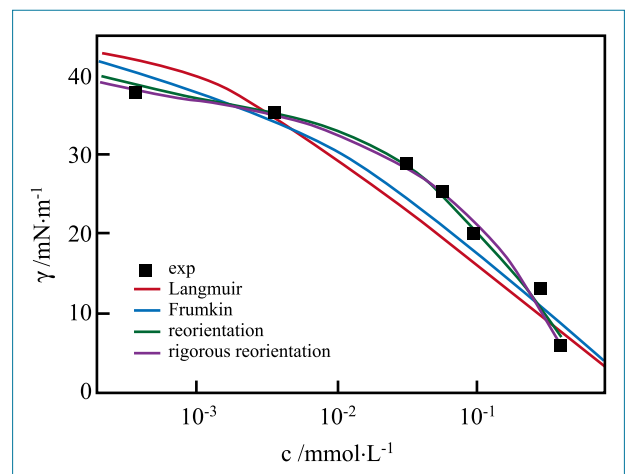


图2 不同吸附模型对平衡界面张力随浓度预测值与实验值的比较^[31]

况,如图2所示。结果显示,Langmuir吸附模型拟合数据与实验数据的偏差很大。表明Span80表面活性剂分子吸附到油-水界面后,在界面层内有相互作用。

2 Frumkin吸附模型在表面活性剂界面吸附动力学研究中的应用

2.1 Frumkin吸附模型简介

Frumkin模型中假设吸附分子的摩尔面积 ω 随着表面压 Π 和表面覆盖率 θ 的增大而变化,即认为吸附膜是可压缩的。其变化规律符合公式(1):

$$\omega = \omega_0(1 - \varepsilon\Pi\theta) \quad (2)$$

式(2)中, ε 是吸附分子层的二维压缩因子; ω_0 为表面压为0时的吸附分子的摩尔面积或溶剂分子的吸附面积。在忽略非理想熵变的影响下,Frumkin等温吸附状态方程可以如下表示:

$$\begin{aligned} \Pi &= -\frac{RT}{\omega_0} \cdot [\ln(1-\theta) + \alpha\theta^2] \\ bc &= -\frac{\theta}{1-\theta} \exp[-2\alpha\theta] \end{aligned} \quad (3)$$

式(3)中, R 是理想气体常数, T 是温度, c 为溶质在体相中的浓度, α 是分子间相互作用常数, b 是Frumkin吸附常数, α 和 b 都是与表面非理想状况相关的参数。Frumkin吸附模型是在Langmuir吸附模型的基础上加入了与界面层内吸附分子间相互作用有关的参数 α 。

2.2 Frumkin吸附模型在表面活性剂界面吸附动力学研究中的应用

Frumkin吸附模型是在Langmuir吸附模型的基础上,考虑了吸附层内分子间的相互作用,能较好地描述低分子量表面活性剂的吸附^[1]。因为考虑了界面层内所有吸附组分间的相互作用,所以拟合结果与实验数据能够较好地吻合^[17,18,30]。Frumkin吸附

模型可以用来研究表面活性剂、表面活性剂/蛋白质复合物吸附层内分子间的相互作用情况。Vincent Pradines等^[31]用Frumkin吸附模型分别描述了单独的 C_n TAB表面活性剂和 C_n TAB表面活性剂与 β -乳球蛋白(BLG)混合物在正己烷-水界面的吸附情况。实验结果显示,表面活性剂分子与蛋白质分子之间通过静电和疏水作用形成了复合物,且疏水链的长短对复合物的性质有影响。BLG与 C_{10} TAB、BLG与 C_{12} TAB混合物体系的界面吸附是纯粹的竞争吸附。低浓度时,BLG与表面活性剂形成疏水性复合物;浓度升高时,BLG与表面活性剂形成的复合物从疏水性转变为亲水性。BLG与长链 C_{14} TAB和 C_{16} TAB

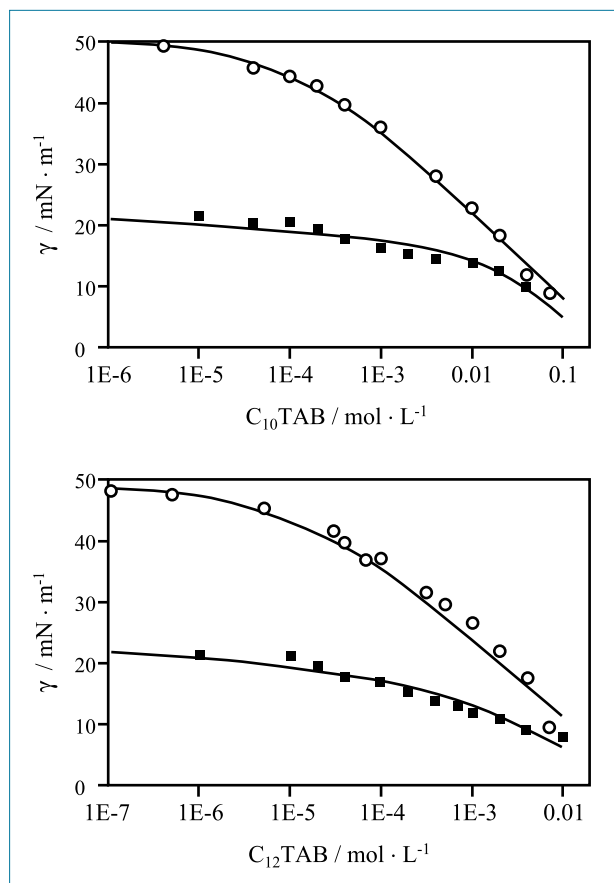


图3 吸附等温线^[31]
 (○代表单独的表面活性剂 C_{10} TAB、 C_{12} TAB;
 ■代表BLG- C_{10} TAB、BLG- C_{12} TAB混合物,
 实线代表Frumkin吸附模型计算结果)

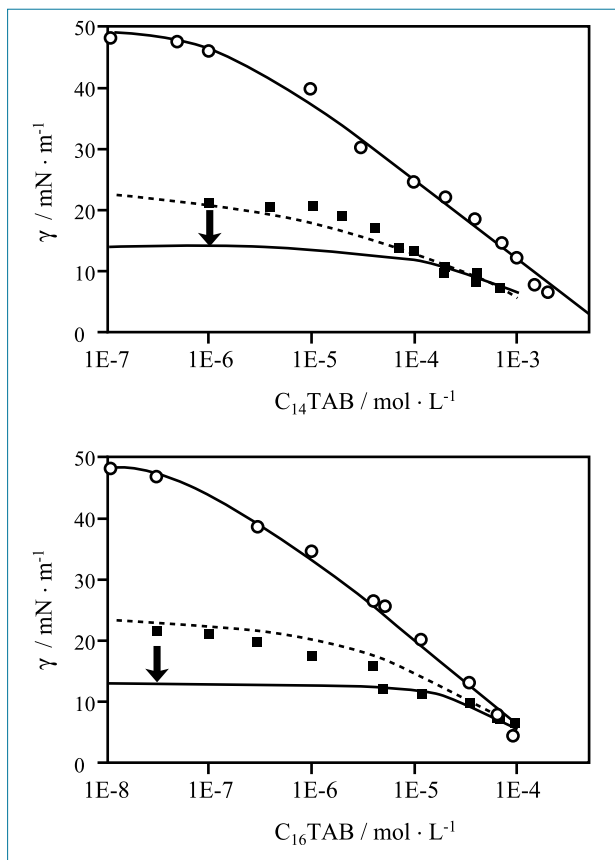


图4 吸附等温线^[31]

(○代表单独的表面活性剂 $C_{14}TAB$ 、 $C_{16}TAB$;
 ■代表BLG- $C_{14}TAB$ 、BLG- $C_{16}TAB$ 混合物,
 实线和虚线代表Frumkin吸附模型计算结果)

混合物体系形成的疏水复合物的界面活性要比纯蛋白质的界面活性要高。阳离子表面活性剂的正电荷被蛋白质表面的负电荷中和形成电中性的复合物,此时体系的界面行为与蛋白质与非离子表面活性剂形成的体系是一样的,表面活性剂与复合物间只有疏水作用。表面活性剂的浓度增大,复合物从疏水性变为亲水性,会被游离的表面活性剂从界面上取代下来。

一些研究结果显示^[32-33], Langmuir吸附模型和Frumkin吸附模型都不能准确地描述癸醇和十二烷基硫酸钠在空气-水界面上的动态界面张力等温线。S-Y Li等^[32]将癸醇溶液的表面压等温线用Frumkin

吸附等温线模型进行了拟合。研究结果显示, Frumkin吸附等温线模型拟合数据与实验数据不能完全地吻合,这可能是由于癸醇分子在吸附界面层内发生聚集形成了二聚体和三聚体所引起的。为了更好地描述实验数据, S-Y Lin等^[32]在Frumkin吸附等温线方程中另加入了一个与表面活性剂分子在界面层内聚集相关的参数。

同Langmuir吸附模型类似, Frumkin吸附模型也可以用来计算表面活性剂的吸附量。罗世地等^[34]用Frumkin吸附模型计算出 $30^{\circ}C$ 时Tweeen 80在空气-水界面的动态吸附量。如图5所示,结果显示浓度 $C \leq 0.0055 \text{ mol/m}^3$ 时(图5a和b), Tweeen 80在空气-水界面的动态吸附量 Γ_{Exp} 与Frumkin吸附模型不符,实验值明显高于计算值,这表明对于Tweeen 80分子在液体表面的动态吸附过程,在浓度 $C \leq 0.0055 \text{ mol/m}^3$ 的稀溶液范围, Frumkin吸附模型不能准确描述其吸附量随时间的变化。对于Tweeen 80这样的非离子型表面活性剂的气-液界面吸附,由于吸附分子间无电性相互作用,所以与Frumkin吸附模型不能较好地吻合。在 $0.0107 \sim 0.0938 \text{ mol/m}^3$ 的浓度范围内,用Frumkin吸附模型计算得 Γ_s 与 Γ_{Exp} 两者的一致性随时间有关,表明动态吸附与吸附达平衡时表面层的状态是不同的。

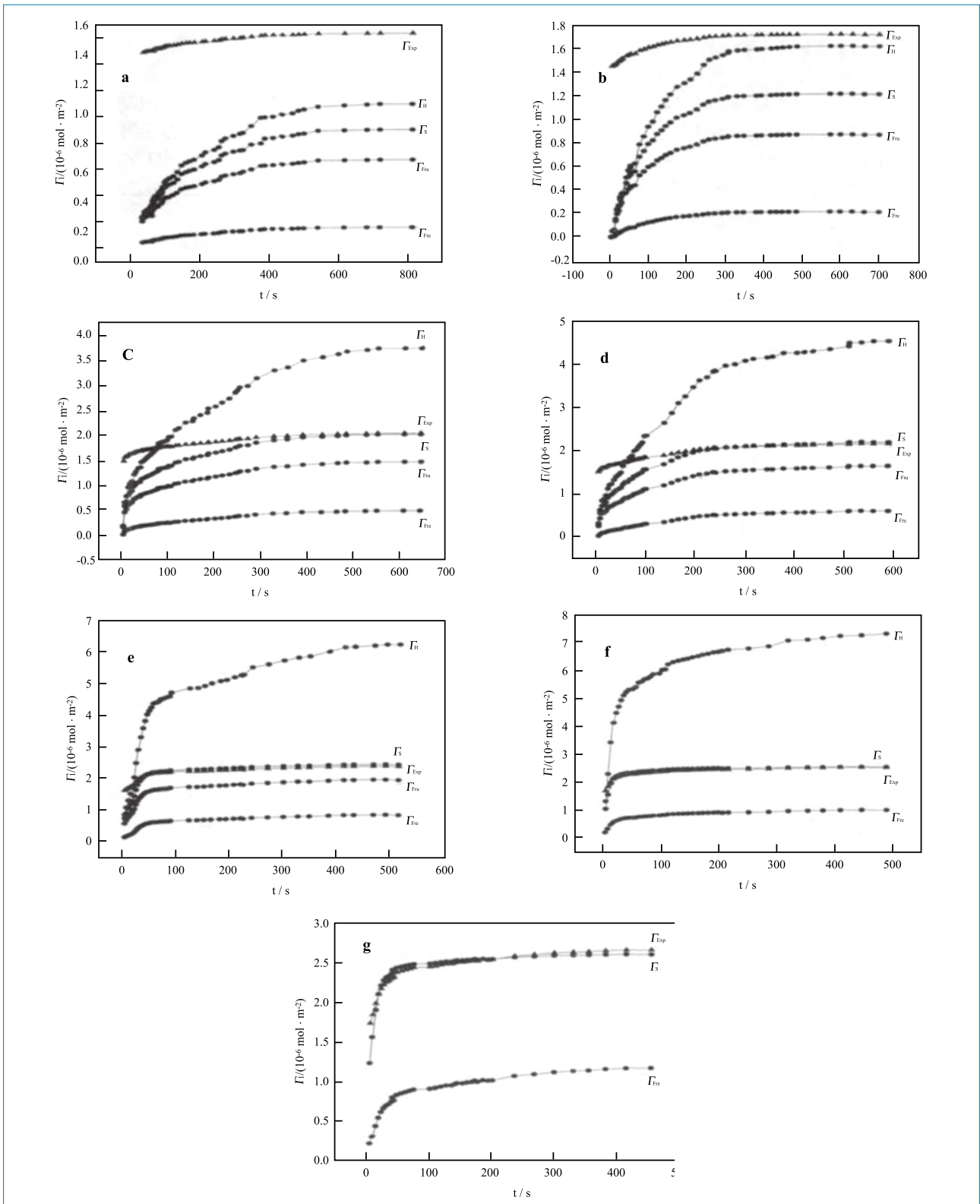
3 重排模型在表面活性剂界面吸附动力学研究中的应用

3.1 重排模型简介

重排模型假设吸附的分子在界面上存在两种定向状态 ω_1 和 ω_2 ,而这两种吸附状态同时共存,且 $\omega_2 > \omega_1$ 。包括了重排模型和严格重排模型。

3.1.1 重排模型

重排模型中,假设界面吸附层混合焓变是理想



(Γ_H , Γ_S , Γ_{Fr} 和 Γ_{Fu} 分别为Henry, Szyzkowski, Freundlich, Frumkin 吸附模型计算出的动态吸附量),
 $C = (a-g): 0.0028, 0.0055, 0.0107, 0.015, 0.0302, 0.0615, 0.0938 \text{ mol} / \text{m}^3$

图5 从不同吸附模型所得Tween 80水溶液的动态吸附量曲线(30°C) [34]

状态, 且 $\omega_0 = \omega_1$ 。此时的状态方程为:

$$\Pi = -\frac{RT}{\omega_0} \cdot [\ln(1 - \theta)]$$

$$bc = \frac{\Gamma_1 \omega}{(1 - \theta)^{\omega_0/\omega}} \quad (4)$$

其中:

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2$$

$$\omega\Gamma = \theta = \omega_1\Gamma_1 + \omega_2\Gamma_2 \quad (5)$$

两种吸附状态的比值可以用如下公式表示:

$$\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} = \exp\left[\frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega}\right] \left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)^\alpha \exp\left[-\frac{\Pi(\omega_1 - \omega_2)}{RT}\right] \quad (6)$$

其中下标1和2分别代表两种吸附状态, 是常数, 表示状态1向状态2转变的吸附平衡常数。

3.1.2 严格重排模型

在严格重排模型中, 假设溶质溶剂混合吸附层的熵变和焓变均是非理想的, 其中溶质分子在界面上不同的构象导致了非理想的熵变。重排R模型的状态方程如下:

$$-\frac{\Pi\omega_0}{RT} = \ln(1 - \theta) + \Gamma(\omega - \omega_1) + \alpha\theta^2 \quad (7)$$

状态1和状态2的吸附等温方程为:

$$b_1c = \frac{\omega_0\Gamma_1}{(1 - \omega\Gamma)^{\omega_1 - \omega_2}} \exp\left[-\frac{\omega_1}{\omega_2}(2\alpha\Gamma\omega)\right]$$

$$b_2c = \frac{\omega_0\Gamma_2}{(\omega_2/\omega_1)^\alpha(1 - \omega\Gamma)^{\omega_2 - \omega_0}} \exp\left[-\frac{\omega_2}{\omega_0}(2\alpha\Gamma\omega)\right] \quad (8)$$

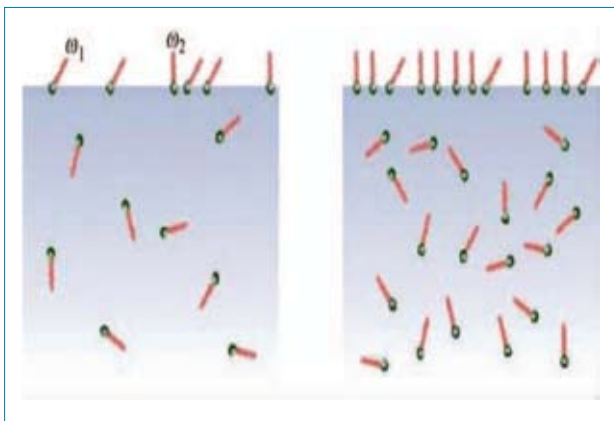


图6 界面上表面活性剂分子的重排过程^[4]

两种状态的吸附量比为:

$$\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} = \frac{(\omega_1/\omega_2)^\alpha}{(1 - \omega\Gamma)^{(\omega_2 - \omega_0)/\omega_0}} \exp\left[-(2\alpha\Gamma\omega)\frac{(\omega_2 - \omega_1)}{\omega_0}\right] \quad (9)$$

重排模型是在Langmuir吸附模型的基础上, 除加入了与界面层内分子间相互作用有关的参数 α 外, 还加入了与吸附分子在界面上存在定向状态有关的参数 ω_1 和 ω_2 。

3.2 重排模型在表面活性剂界面吸附动力学研究中的应用

重排模型考虑了体系中分子在界面结构和构象的变化, 因此, 对一些相互作用较为复杂的体系较为适用, 且体系越复杂, 模型拟合与实验数据越接近。S-Y Lin等^[27]将 C_nEO_8 溶液在空气-水界面的平衡界面张力用重排吸附模型进行了拟合。结果显示, 实验数据与重排吸附模型拟合数据偏差较小, 当 n 越大时, 偏差越小。表明随着 n 的增大, C_nEO_8 分子在界面结构发生变化且构象也进行了重排^[28]。VB Fainerma^[5]等从BHBC_n溶液表面压等温线算出了最大吸附摩尔面积和最小吸附摩尔面积。结果显示, 当 $n < 11$ 时, 重排模型拟合算出的最大吸附摩尔面积与实验算出的最大吸附摩尔面积相差较大。这可能是由于低分子量的BHBC_n同系物, 亲水性/疏水性的平衡移动更倾向于亲水性。结果使得BHBC_n分子中与亚甲基相邻的一些极性基团由于与水 and 极性基团间强的相互作用而深入到水相中, 而碳-碳键有限的灵活性可阻止烷烃分子中剩余部分在空气-水界面的铺展。当 $n > 13$ 时, 重排模型拟合计算和实验计算所得的最大吸附摩尔面积较为接近。

重排模型可以通过计算吸附分子在界面的吸附量多少来预测吸附分子在界面的排列方式: 水平排列、倾斜排列、垂直排列。王玮^[29]等用重排模型和

严格重排模型研究了Span80表面活性剂在油-水界面的吸附情况，如图2所示。严格重排模型的预测结果则和实验结果最为接近。由此表明所研究的模拟油/水界面，由于界面压及界面吸附量的差异，Span80分子在界面上的排列方式是不同的，可以通过吸附量之比来反映两种定位状态的分子的相对多少，如图7所示。研究结果显示，当Span80浓度较低时，分子更多的以倾斜的角度存在于界面上，分子间的作用较弱；而随Span80分子在界面上吸附量的增加，这些分子会受到挤压，分子间的作用力也越明显，因而，更多地以垂直的方式吸附在界面上。

重排模型通过计算吸附分子在界面的吸附面积来分析吸附分子的吸附状态，且吸附状态数越大，模型拟合与实验数据越接近。VB Fainerman等^[5]将(N-16烷基-N,N-二甲基氨基)-乙酸溴溶液在空气-水界面的平衡界面张力用重排模型进行了拟合。结果显示，实验数据与拟合数据的差别很大，尤其是在表面压较小的区域。重排模型拟合的数据中，表面活性剂分子更趋向于吸附形成摩尔面积较大的吸附状态。随着BHB₁₆吸附状态数的增加，重

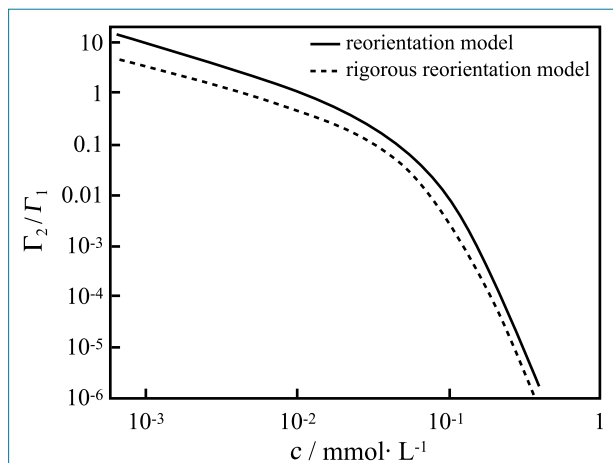


图7 模型计算的两种吸附模型的分子吸附量之比^[29]

排模型的拟合数据与实验数据的偏差增大。此差异在吸附状态数为无穷大时最为明显。由此可得出，BHB₁₆只能存在于最大吸附摩尔面积和最小吸附摩尔面积这两种状态的界面层内。然而，对于具有较短分子链的甜菜碱同系物，它在这两种状态的界面层内都不存在。

4 结语

自二十世纪二十年代，Langmuir提出了著名的吸附方程以来，相关文章数以千计。在

Langmuir吸附方程的基础上，发展出了Frumkin吸附模型、重排吸附模型和严格重排吸附模型。相关理论模型在描述表面活性剂界面吸附方面取得了较显著的进展。本文综述了这些描述表面活性剂在界面吸附的吸附模型。Langmuir吸附模型是用得最多且是计算最简便的模



型, 但因其假设并不完全符合实际, 同实验数据的偏差也最大。Frumkin吸附模型是在Langmuir吸附模型的基础上考虑了吸附层内表面活性剂分子间的相互作用, 同实验数据的偏差较Langmuir吸附模型小一些。重排吸附模型和严格重排吸附模型是在Frumkin吸附模型的基础上考虑了吸附分子在界面上的重排和构象的变化, 因而与实验数据较为接近。深入地了解吸附模型对于表面活性剂在界面的吸附动力学研究有重要的理论指导意义, 能为表面活性剂在工业生产中的应用奠定基础。

由于能源工业、涂料工业、洗涤剂工业发展的需要, 高分子表面活性剂研究有了新的进展, 得到了性能良好的新型表面活性剂, 如氧化乙烯、硅氧烷共聚物、乙烯亚胺共聚物、乙烯基醚共聚物、烷基酚、甲醛缩合物、氧化乙烯共聚物等。结合吸附模型分析表面活性剂在空气-水界面的吸附情况及表面活性剂分子在界面的排列和构象的变化来了解表面活性剂的界面性质, 可以指导新型表面活性剂在工业生产中的应用。运用吸附模型也可以分析表面活性剂在油-水界面的界面吸附, 来判断表面活性剂是否能达到所要的驱油效果。随着新型表面活性剂的发展, 吸附模型在理解表面活性剂、蛋白质等界面活性物质在空气-水界面和油-水界面吸附研究中的应用将越来越重要, 也将越来越广泛。

参考文献

- [1] Stubenrauch C, Miller R. Stability of foam films and surface rheology: an oscillating bubble study at low frequencies [J]. *Phys Chem. B*, 2004, 108:6412-6421.
- [2] MIM Copetti, JR Fernández, MC Muñiz, et al. Numerical analysis of an adsorption dynamic model at the air-water interface[J]. *Comput. Appl. Math.*, 2015, 281:82-93.
- [3] David Aaron Nieto-Alvarez, Luis S Zamudio-Rivera, Erick E Luna-Rojero. Adsorption of Zwitterionic Surfactant on Limestone Measured with High-Performance Liquid Chromatography: Micelle-Vesicle Influence [J]. *Langmuir*, 2014, 30: 12243-12249
- [4] Zlata Grenoble, Steven Baldelli. Adsorption of the Cationic Surfactant Benzyltrimethylhexadecylammonium Chloride at the Silica-Water Interface and Metal Salt Effects on the Adsorption Kinetics[J]. *Phys. Chem. B*, 2013, 117: 259-272
- [5] VB Fainerman, R Miller, R Wu ˆstneck, et al. Adsorption Isotherm and Surface Tension Equation for a Surfactant with Changing Partial Molar Area[J]. *Phys. Chem.*, 1996, 100:7669-7675.
- [6] José R Fernández, María del Carmen Muñiz, Cristina Núñez. Numerical behavior of a linear mixed kinetic-diffusion model for surfactant adsorption at the air-water interface [J]. *Math Chem.*, 2012, 50:429-438.
- [7] X Li, R Shaw, GM Evans, et al. A simple numerical solution to the Ward-Tordai equation for the adsorption of non-ionic surfactants[J]. *Comput. Chem. Eng.*, 2010, 34 (2):146-153.
- [8] RAO A, KIM J, THOMAS R R. Interfacial rheological studies of gelatin-sodium dodecyl sulfate complexes adsorbed at the air-water interface[J]. *Langmuir*, 2005, 21 :617-621.
- [9] Cs Kotsmar, V Pradines, VS Alahverdijeva, et al. Thermodynamics, adsorption kinetics and rheology of mixed protein-surfactant interfacial layers [J]. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2009:150:41-54.
- [10] Yang YuHong, Cedric Dicko, Colin D Bain, et al. Behavior of silk protein at the air-water interface[J]. *Soft Matter*, 2012, 8:9705-9712.
- [11] J EastoeU, JS Dalton. Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air-water interface [J]. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2000, 85:103-144.
- [12] Haihu Liu, Yonghao Zhang. Phase-field modeling droplet dynamics with soluble surfactants[J]. *Comput. Phys.*, 2010, 229:9166-9187.
- [13] Y-C Liao, EI Franses, OA Basaran. Computation of dynamic adsorption with adaptive integral, finite difference, and finite element methods[J]. *Colloid Interface Sci.*, 2003, 258 (2):310-321.
- [14] J.-C. Baret, F. Kleinschmidt, A. El Harrak, et al. Kinetic aspects of emulsion stabilization by surfactants: a microfluidic analysis[J]. *Langmuir*, 2009, 25 (11) :6088-6093.
- [15] S van der Graaf, MLJ Steegmans, RGM van der Sman, et al. Droplet formation in a T-shaped microchannel junction: a model system for membrane emulsification [J]. *Colloids Surf. A*, 2005, 266:106-116.
- [16] MLJ Steegmans, A Warmerdam, RM Boom, et al. Dynamic interfacial tension measurements with microfluidic Y-junctions [J]. *Langmuir*, 2009, 25(17):9751-9758.
- [17] BA Noskov, AA Mikhailovskaya, S-Y Lin, et al. Bovine Serum Albumin Unfolding at the Air/Water Interface as Studied by Dilational Surface Rheology [J]. *Langmuir*, 2010, 26(22): 17225-

- 17231.
- [18] S van der Graaf, T Nisisako, RM Boom, et al. Lattice Boltzmann simulations of droplet formation in a T-shaped microchannel[J]. *Langmuir*, 2006, 22 (9):4144–4152.
- [19] J Huang, C Shu, Y Chew. Numerical investigation of transporting droplets by spatiotemporally controlling substrate wettability[J]. *Colloid Interface Sci.*, 2008, 328 (1):124–133.
- [20] Libero, Liggieri. A diffusion-based approach to mixed adsorption kinetics[J]. *Colloids Surf, A*, 1996,114(20): 351-359.
- [21] S Lyu, TD Jones, FS Bates, et al. Role of block copolymers on suppression of droplet coalescence[J]. *Macromolecules*, 2002, 35 (20):7845-7855.
- [22] P Yue, JJ Feng, C Liu, et al. Diffuse-interface simulations of drop coalescence and retraction in viscoelastic fluids[J]. *Non-Newton. Fluid Mech.*, 2005, 129 (3):163–176.
- [23] W Yu, C Zhou. Coalescence of droplets in viscoelastic matrix with diffuse interface under simple shear flow[J]. *Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2007, 45 (14):1856–1869.
- [24] J Eastoe, JS Dalton. Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air-water interface[J]. *Colloid Interface Sci*, 2000, 85 (2/3):103–144.
- [25] AR Mackie, AP Gunning, PJ Wilde, et al. Orogenic displacement of protein from the oil/water interface[J]. *Langmuir*, 2000, 16:2242– 2247.
- [26] S-Y Lin, K McKeigue, C Maldarelli. Diffusion-controlled surfactant adsorption studied by pendant drop digitization[J]. *AIChE*, 1990,36:1785-1791.
- [27] S-Y Lin, Hong-Chi Chang, Ching-Tien Hsu. Adsorption Kinetics of C10EO8 at the Air-Water Interface[J]. *Langmuir*, 1998, 14 (9):2476–2484.
- [28] R Miller, VB Fainerman, H Möhwald. Adsorption Behavior of Oxyethylated Surfactants at the Air/Water Interface[J]. *Colloid Interface Sci.*, 2002, 247 : 193–199.
- [29] 王伟,李楷,郝帅,等.结合吸附模型预测油水液滴的界面流变性质[J].*化工学报*,2013,8(64):2947-2955.
- [30] JMR Patino, MRR Nino, CC Sanchez, et al. Whey protein isolate-monomlyceride mixed monolayers at the air–water interface[J]. *Langmuir*, 2001,17:7545–7553.
- [31] Vincent Pradines, Valentin B Fainerman, Eugene V Aksenenko, et al. Adsorption of Protein-Surfactant Complexes at the Water/Oil Interface[J].*Langmuir*, 2011, 27(3): 965–971
- [32] S-Y Lin, K McKeigue, C Maldarelli. Diffusion-limited interpretation of the induction period in the relaxation in surface tension due to the adsorption of straight chain, small polar group surfactants: theory and experiment[J].*Langmuir*, 1991, 7(6):1055-1066.
- [33] S-Y Lin, K McKeigue, C Maldarelli. Effect of Cohesive Energies between Adsorbed Molecules on Surfactant Exchange Processes: Shifting from Diffusion Control for Adsorption to Kinetic-Diffusive Control for Re-equilibration[J].*Langmuir*,1994, 10 (10):3442–3448
- [34] 罗世地,莫春生. Tween 80分子在气-液界面上的动态吸附量研究[J].*广州化工*,2007, 35(3):15-17.

Study on the Interfacial Adsorption of Surfactants

Wang Jing, Zhang Jian, Zhang Yue

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, Shanxi, China)

Abstract: Surfactant is an amphiphilic molecule, its adsorption at interfaces plays a very important role and has numerous applications in many chemical fields. Currently, most of the literatures are often limited to investigate the interfacial tension and the rheological properties of surfactant. Although some researchers use adsorption model but it is just one or two of them, lacking of systematic summary of a variety of interfacial adsorption models and their comparison. In this review, the commonly used models to describe interfacial adsorption dynamics, such as Langmuir adsorption model, Frumkin adsorption model, Rearrangement adsorption model and rigorous Rearrangement adsorption model were described. The characteristics and the relationships of these models were discussed as well. Besides, the applications of these adsorption models in studying interfacial adsorption of surfactants were introduced. Adsorption model is designed to provide the theoretical basis and theoretical guidance in the study of interfacial adsorption of surfactant. In addition, the development perspectives of these adsorption models in studying the adsorption of surfactants are also discussed.

Keywords: surfactants; interfacial tension; adsorption models; interfacial adsorption



肥皂性能的评定方法（一）

Yury Yarovoy, Albert J. Post

（美国康涅狄格州特朗布尔联合利华研究所）

摘要：研究了全球肥皂厂家或研发实验室采用的评定方法，这些评定的目的是为了确保其满足生产标准，并最终保证消费者对他们购买到的肥皂产品感到满意。一般来说，评定方法包括分析化学检测（评定原材料和成品）、材料学法（评定产品结构）以及消费者可见属性的直接测试（例如泡沫、湿皂触感和磨损率）。这些检测可在实验室中进行或通过消费者评估进行。

关键词：肥皂；检测方法；泡沫评定；磨损率；触感；香料；湿裂

中图分类号： TQ648 **文献标识码：** A **文章编号：** 1672-2701 (2016) 04-65-06

本研究的重点为成品肥皂，对非成品肥皂的流变学特性也进行了研究。Wood对肥皂厂商及其原料（脂肪和脂肪酸）生产商常用的方法进行了详尽论述（Wood, 1990, 1996）。由于这些方法本质上是一样的，因此，不可避免地会出现一些重复。

在讨论肥皂的评定方法及其质量控制时，应当注意到：目前仅有为数不多的国家（即印度、孟加拉国和肯尼亚）对肥皂产品特性及其检测方法采用

了官方标准。这几个国家将肥皂纳入了强制检测的商品目录中，其目的是为了保护消费者免受市面上不符合标准的劣质产品的侵害。在其他国家中，消费者的认可度是判定市售肥皂是否取得商业成功的唯一标准。现在已经使用的很多评测方法在文献中都有描述，各家公司均采用了符合其特定质量要求评测方法。以下是我们调查的一些常用的测试步骤。

1 泡沫评定

由于起泡过程本质非常复杂，因此要用仪器对肥皂的泡沫或起泡特性进行充分评定并非易事。泡沫的许多属性（例如产生速度、体积、气泡大小及其稳定性）都会影响消费者对泡沫的总体感觉。泡沫产生的方式也对这些属性有很大影响。到目前为止，文献中已经对许多评定技术和发泡仪器进行了描述。J. Ross和G. Miles在1941年提出了一种技术，可以测定倾倒溶液产生的发泡高度，这个方法现在通常称为Ross-Miles泡沫实验。该方法最终变成了检测表面活性剂起泡性能的标准方法（美国材料与试验协会ASTM，2007）。尽管此方法非常适用于洗涤剂溶液，但是它并不能很好地区分肥皂产品，也无法提供可靠的消费者对泡沫的感知。因此，许多肥皂厂商研发了很多其他评定方法。

肥皂能产生的泡沫数量是影响消费者接受度和偏爱的重要参数。根据印度标准局的说明，起泡要求是为了确保肥皂中含有足够量的表面活性剂。印度标准局规定了判定起泡的方法（印度标准局，1983，1992），步骤如下：将5g肥皂样品均匀磨碎（约0.5~2mm），在厨房食物混合器的混合瓶中加入100 mL 300ppm硬水，然后将肥皂样品倒入硬水中。盖上瓶盖，将瓶子放在混合器上低速运转60 s。然后将泡沫快速倒入量筒中，待泡沫顶面平整后立即测定。此方法必须加以校准（通过调节混合器转速）使得在混合器运转60 s后，在室温（27±2）℃情况下，100 mL 1%月桂基硫酸钠溶液可产生（600±100）mL泡沫。此项测定应当使用3个样品，测定结果记录为平均数 \bar{x} （测定结果总和除以测定结果的数量）和范围 γ （测定结果最大值和最小值之差）。在印度，如果表达式 $(\bar{x} - 0.6\gamma) \geq 280\text{mL}$ ，则认为符合1级标准要求， $\geq 240\text{ mL}$ 符合2

级标准要求， $\geq 200\text{ mL}$ 符合3级标准要求。

专利文献中经常提到的另一个常用泡沫评定方法是常规起泡检测法（Wood，1990）。该方法也称为量筒实验，步骤如下：将规定量的肥皂溶解在去离子水中，将等分溶液倒入带塞量筒中，摇晃量筒。泡沫净体积可直接读出，并且通过监测泡沫高度与时间的函数也可测定泡沫稳定性。此方法详细说明如下：肥皂液（混悬液）浓度1%（质量分数）；量筒容积250 mL，其中加入50 mL溶液；上下颠倒量筒，每分钟数次，共颠倒30次左右。可对此实验进行若干修正，从而使其满足特定要求。图1所示的是简化量筒实验，用手晃动100 mL量筒（分别装有10 mL浓度为1%的两种不同肥皂溶液）。该实验直接对比了泡沫体积（高度），并通过测定量筒底部液体消退的体积来监测泡沫消退速率。

最近，一种新型的自动化机械泡沫测试仪（SITA Foam Tester R2000）已经上市（SITA Messtechnik GmbH，2008）。通过它可轻松测定和监测起泡液的起泡特性。该仪器完全自动控制检测

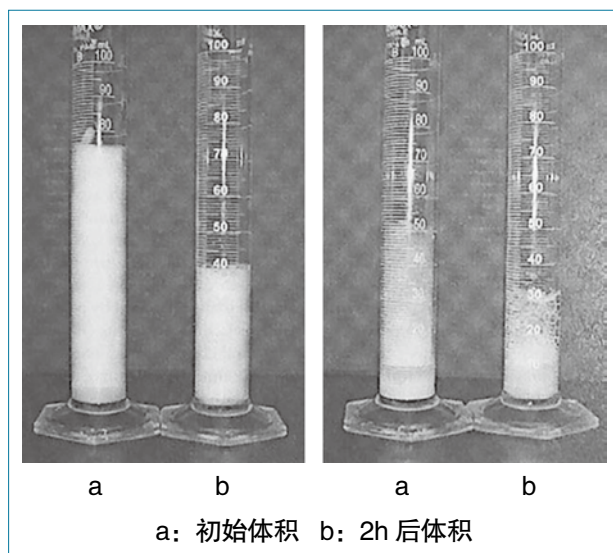


图1 量筒手摇实验中合成洗涤剂（左）和普通肥皂（右）产生的泡沫对比

程序（测量、清洗以及再灌注），所得出的检测结果具有可复制性，可对检测参数进行各种设置并且在完成检测后可用自来水进行自动清洗。

上述所有检测的共同特征是用预制皂块溶液或悬浊液产生泡沫。由于没有将皂块握在手中（在水槽中或淋浴时使用）的步骤，而该步骤是肥皂溶解和泡沫产生过程中的重要因素，因此，相对于皂块而言，这些实验似乎更适用于液体洗涤剂。所以，为了更好地模拟实际使用情况，并在实验室评定与消费者在淋浴时对泡沫的感受之间建立更好的相关性，人们已经研发了很多实验方法，其中包括在受训过的技术员手中产生泡沫。

为了客观地对比不同的肥皂组成，并在不同鉴定者之间取得良好的可重复性与一致性，泡沫实验在一系列严格条件下按照标准化方案来进行。技术人员在泡沫产生过程中对泡沫的奶油状、致密度进行了主观评价。

泡沫评定方法如下（Yarovoy, 2003）：

• 皂块预处理：戴上一次性手套，完全戴好后用肥皂清洗干净，开始实验之前冲洗所有检测皂块，时间至少1min。最好是在流水下搓洗20次左右。

• 在指定温度下（一般是20~40℃），将5L已知硬度的水倒入碗中。每块肥皂检测过后进行换水。

• 捡起皂块，将其浸入水中然后拿走。在两手之间转动皂块15次。将皂块放回肥皂盒中。

肥皂上产生的泡沫仍保留在手套上：

• 步骤1：用一只手（任意均可）的手指头摩擦另一只手的手掌10次。

• 步骤2：用左手紧握右手，反之亦然，将泡沫推向指尖。用手反向重复操作。每只手重复进行此操作5次。

重复步骤1和步骤2。

• 将泡沫放入校准烧杯中。

• 再重复整个泡沫产生过程2次，将所有泡沫装入烧杯中。

• 轻轻搅动装入的泡沫，排出其中的空气。读取泡沫体积并记录下来。

另一个用于评定手中产生泡沫的常用方法称为倒置漏斗法（Farrell&Nunn, 2005）。该方法需要使用1个大测量漏斗和2个大水槽。将直径10½英寸的塑料漏斗装到去除底部的量筒上。量筒容积最小100 mL。漏斗与量筒应当连接紧密、牢固。在进行测定前，将测量漏斗放入其中一个水槽中，向水槽中加水一直达到量筒上的0 mL标志。测定方法包括以下步骤，其中一些步骤在图2中有所说明。

• 打开第2个水槽的龙头，将温度设定为95°F（35℃）。

• 双手握着皂块放在流水下，将皂块转动10个半圈。

• 将手和皂块从流水下拿开。

• 将皂块转动15个半圈，然后放到一边。

• 激起泡沫10 s。

• 将漏斗放在手上。

• 将手和漏斗放入第一个水槽中。

• 一旦双手完全浸没，将双手从漏斗下方抽出。

• 将漏斗放到水槽的底部。

• 读取泡沫体积。

• 将带有泡沫的漏斗从第一个水槽中取出，在第二个水槽中进行冲洗。

应使用几块皂块进行测定，泡沫体积取平均值。

如果进行评定的目的是为了把新的肥皂雏形与对照物对比，应当使用成对比较来进行数据分析，包括计算最小显著差数值（LSD）。每个皂块记录6次结果取其平均值，在每个皂块的平均结果之间进行成对比较。如果泡沫体积差距大于LSD，那么可认为该产品产生的泡沫数量“具有显著性差异”。

2 磨损率和糊烂度

磨损率 (ROW) 是继泡沫特性之后皂块最重要的特性之一。特别是在发展中国家更是如此, 皂块的经济性 (或性价比) 往往有力地左右那里消费者的购买意愿。ROW 的实验室评定是一项相对简单的实验, 只需冲洗皂块数次, 最后称量洗涤后皂块的重量损失即可。ROW 常被报道为每次洗涤后的皂块重量损失 (单位为 g)。当比较不同重量皂块的 ROW 时, 应当将 ROW 值统一为 100g 皂块的磨损率值, 或表示为皂块重量百分比。ROW 常与糊烂度密切相关, 糊烂度越高, ROW 值越大。

尽管此方法看似简单, 但为了使实验室数据与消费者感受具有更好的相关性, 研究人员也对其进行了许多细微改变。下面将用从专利文献中任意选择的三项实验描述加以说明, 这些实验描述的目的在于增加复杂性。

(1) 将一块预先称重过的皂块放在流水下浸湿, 然后在实验人员的手中转动 15 次。将皂块放在支架上。每隔半小时重复 1 次, 共 10 次。在室温下干燥 16h, 然后称量皂块重量。重量差乘以 100 再除以皂块初重, 得到皂块磨损率百分比 (Abbas&Hui, 2004)。

(2) 此项评定进行 4 天, 为的是模拟日常使用情况 (Subramanyan 等, 1996)。记录皂块的初重。几个人在 32~38℃ 的温水中洗涤皂块 10s。将皂块放入带有网格的肥皂盒中, 这样水可以流走。洗涤之后最少让皂块干燥 30min 再进行第二次洗涤。皂块共洗涤 20 次, 每次 10s, 然后在再次称量前干燥 24h。将结果报告为每 100g 皂块每次使用引起的重量损失量。

(3) 在本实验中, 向肥皂盒中加水使得肥皂形成糊状物。称量待检皂块的重量。安装一个含有 40.5℃ 水持续流动的 8L 水桶。将皂块浸没在水中, 取走, 然后在手中转动 20 次。重复以上步骤。再次

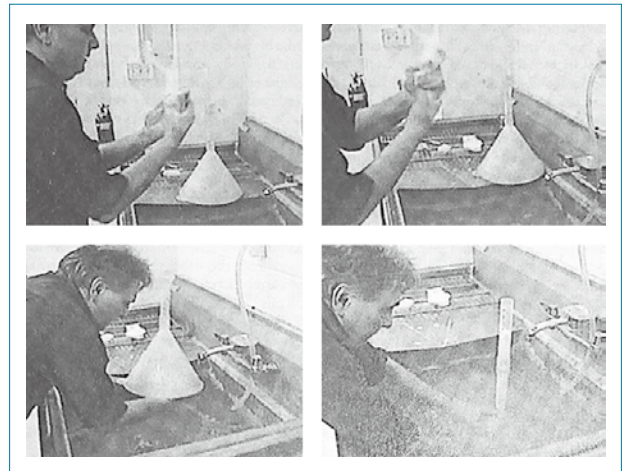


图2 技术人员使用倒置漏斗法对泡沫进行测定

浸没皂块, 除去上面粘附的泡沫, 放在肥皂盒中, 在 25℃ 下晾干, 直到相对湿度达到 50% 左右。每 2h 重复 1 次, 8h 为一周期。将皂块放在肥皂盒中, 在 25℃ 下干燥 12h, 直到相对湿度达到 50% 左右, 然后再重复上述步骤 (8h 一周期)。将皂块放在肥皂盒中, 加入 10g 去离子水, 然后将皂块浸入水中。在 8h 周期内应加入以下操作: 首个 2h 后, 向肥皂盒中加入 10g 水; 4h 后再向肥皂盒中加入 10g 水 (总共 20g); 6h 后再向肥皂盒中加入 10g 水 (总共 30g); 整个 8h 一周期, 按照上述方式操作。然后干燥 12h。记下 12h 后的皂块重量, 磨损率就是皂块的重量损失百分比 (Brennan 等, 2008)。

当皂块与水接触一段时间 (几小时) 后, 就会在其表面形成一层柔软疏松的糊状物, 大多数皂块均有此特性, 这与磨损率息息相关。在随后的使用中, 这些糊状物很容易冲洗掉, 从而形成泡沫和皂块损耗。在专利文献中, 人们发明了不同术语来描述此种现象。例如, Cussons 和联合利华将其表示为 “糊状物” (mush), 宝洁使用了 “黏稠物” (smear), 高露洁称其为 “脱落物” (slough)。形成过多糊状物是不利的, 因为它代表皂块的损失量, 也会导致磨损率更大。

有两种不同方式可以在实验室环境下形成糊状物并对其进行评测。一是将皂块浸没在盘子中；二是将悬浮的皂块浸在水中。

步骤1：将皂块放入小盘中，加入30g水，将皂块浸泡24h。然后用钝刀片将糊状物层轻轻地刮掉。测量糊状物层的重量 W_m ，然后除以皂块浸没前的初重 W_i ，即得到糊状物层的重量百分比， $x_m = W_m / W_i$ 。皂块刮去糊状物层后的最终重量也要测定。水分吸收重量百分比 x_u 可计算为 $x_u = (W_m + W_f - W_i) / W_i$ 。一般来说，用此方法评定同一成分的3个皂块样品，然后报道平均 x_m 和 x_u 。

步骤2：将皂块切割成7cm×4cm×2cm，然后将一根金属丝切入皂块的中间部位（3.5cm标志处）。在温度25℃下将一半皂块（到金属丝的位置）放入去离子水中2h。在此之后，去掉皂块，放水30s，称量皂块重量。称量结果是皂块、糊状物和吸收水的重量之和。称重后将糊状物从皂块上刮去，将皂块干燥12h。初始干燥皂块和最后干燥皂块的重量差（计算为50cm²皂块表面积）就是糊状物的重量（g）。浸没皂块和初始干燥皂块的重量差即是吸水量（Brennan等，2008）。

这些方法也有许多改良方案。例如，用手而不用刮刀去除糊状物层，盘中浸没时间减少到17h，浸没温度增加到35~40℃。在本实验中，糊状物形成引起的重量损失记录为每100g的损失量。肯尼亚标准局建议对步骤1进行改进，即将待检皂块放在湿润织物上而不是放在有水的盘子中，而印度将步骤2作为标准步骤。

受过培训的技术人员也可使用主观尺度对糊状物（或黏稠物）进行分级，用手指触摸皂块并考虑到黏稠物的种类以及数量从而对皂块糊状物进行分级。实验步骤如下：①将皂块放在直径1400mm圆盘中的架子上；②向盘子中加入200 mL室温水，使

得皂块底部3mm浸没在水中；③让皂块浸没15h；④将皂块翻转过来，在1~10量级上对粘稠物的总体数量、特性和深度进行定量分级，其中10说明没有粘稠物，8.0~9.5说明粘稠物数量较少，5.0~7.5说明有中等粘稠物（与市面上最常见的皂块类似），4.5或更小说明粘稠物非常之多。

3 湿裂

已经有很多文献论述了湿裂（皂块在反复使用过程中出现的开裂）现象，它是在皂和水相互作用过程中，宏观和微观结构断层受压时产生的。很多因素对裂缝的形成有影响：肥皂成分、肥皂包装线的效率（挤压过程中的紧实度）以及肥皂形状。

评定湿裂的一般方法包括以下步骤：①在恒温条件下将皂块完全浸入水中一段时间。②排水，然后将皂块在浸泡温度下干燥16~24h。③通过与照片或插图比对进行目测评价（Marchesani, 1979）。图3所示的照片用6点量级（0~5）（Geoffrey, 2005）对顶部和底部裂缝进行了分级：0表示没有裂缝，5表示裂缝非常严重而难以接受。

这个方法也有很多改良方案。例如，最近的高露洁专利（Colwell&Pflug, 1991）提供了以下的湿裂检测细节：在室温下（24℃）将皂块悬浮在自来水中4h，然后在进行测定前干燥24h。用0（无）~5（严重）量级对皂块表面产生的裂缝进行分级，然后进行总和。例如，一块肥皂有5条1级裂缝，还有2条4级裂缝，那么其总的评分为13。如果总评分大于25，那么该皂块是难以让人接受的。浸没时间也可能会缩短（例如0.5h或1h），然后用0~5量表对裂缝进行评级（Sonenstein, 1981）。

浸湿和干燥的周期数也可能会改变，并且可能增加一个新步骤（冲洗）从而使得实验条件与实际使用情况更加贴切。例如，Hyeon（Hyeon，

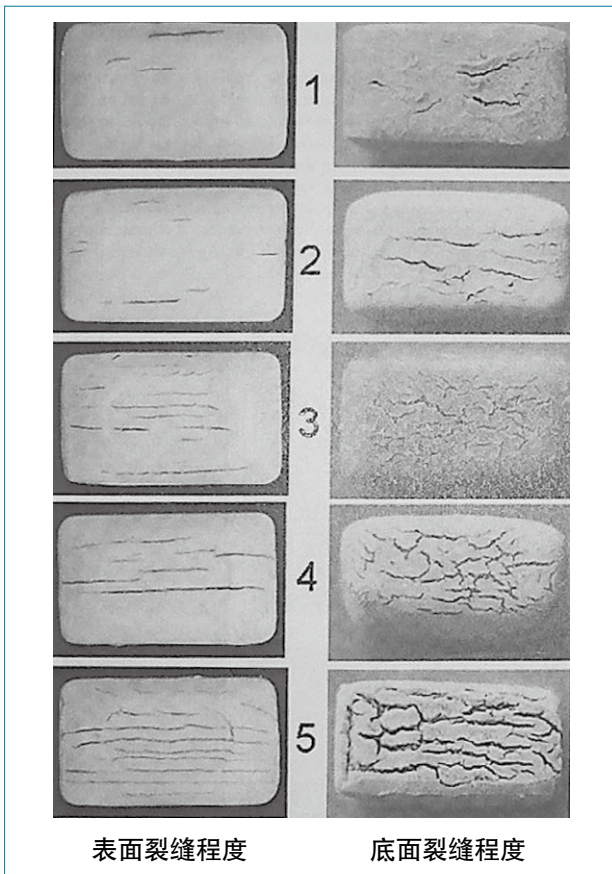


图3 皂块湿裂视觉量级

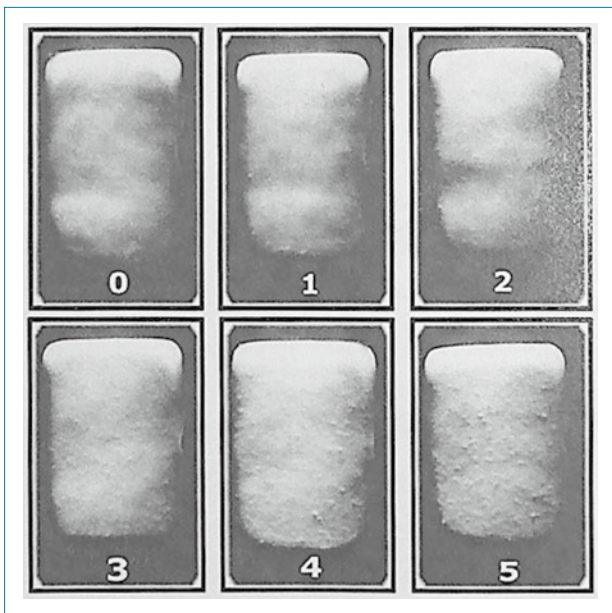


图4 皂块砂砾感的视觉量级

2005)描述了一项实验,在该实验中,将皂块浸泡在3℃的自来水2h。浸泡2h后将泡胀部分从肥皂上除去,并用冷的流水轻轻冲洗。然后在室温下将皂块干燥1h。将此步骤重复3次,然后将皂块放入30℃恒温器中干燥24h并对裂缝进行评级。

4 湿皂触感

湿皂触感是消费者在水槽中或淋浴使用肥皂时的感受。皂块冲洗实验是用来发现肥皂表面的缺陷,比如像砂砾、沙子或粗糙的感觉。一般消费者对肥皂表面质量相当敏感,哪怕非常小的瑕疵也会引起不快。湿皂触感实验(判定砂砾感)是一项强制性实验,必须将肥皂送到印度标准局进行检定。该局规定了下列实验步骤:将肥皂放在30℃流水下,在肥皂两侧用手掌轻轻摩擦1min。肥皂表面摸起来应当感觉光滑而不粗糙。将肥皂露天干燥4h,然后检查肥皂表面。如果肥皂表面没有明显的杂质粒子,那么该肥皂检测合格。图4表示肥皂表面砂砾感的视觉等级,在量级上可评定为0~5。

由于湿皂触感是一项触觉(而非视觉)感受,因此一组由塑料铸造的肥皂也可凭感觉用于校准评级量级,这些肥皂表面的砂砾和沙质感不同。这样的参照量级在产品研制和工厂质量控制方面是很有用处的。

在冲洗过程中有另一个湿皂特性具有同等重要性,那就是肥皂滑动性(也就是阻力)。就材料学而言,湿皂触感测定的是产品与皮肤之间的摩擦力,这可使用摩擦实验设备(业已用于皮肤摩擦学)进行评定(Sivamani, 2003)。然而,尚未发现有人将此类皂块测定付诸实践。也许,可以直接询问消费者该产品的湿皂触感如何,这样进行的评定效果最好。

(未完待续)

(上海制皂有限公司 刘伟毅 译,张育新 编校)



洗发水的成分、配制工艺及市场概况综述

孟卫华¹, 刘宪俊²

(1. 雅兰国际生物科技研究中心, 广东广州, 510470;

2. 广州好迪集团有限公司, 广东广州, 510450)

摘要: 介绍了洗发水的定义、分类、现状及功效的发展历程, 简介了国内洗发水的市场概况。按作用性质分类列举了洗发水的主体架构, 并举例说明了各成分功效、作用机理、使用方法。简述了洗发水最常见的两种生产工艺: 冷配法和热配法。通过配方实例, 介绍了两种工艺的操作流程, 比较了两种方法的异同和优劣势。最后展望了洗发水的发展趋势。

关键词: 洗发水; 冷配法; 热配法

中图分类号: TQ658.3; TQ423 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701 (2016) 04-71-07

1 洗发水简介

1.1 洗发水定义、分类及功效

洗发水又名香波, 是一种具有去屑、焗油和染发等功能的护发用品, 是最常见的发用化妆品, 属于个人护理市场发展得最早和最快的产品之一^[1]。

作者简介: 孟卫华先生, 现就职于广州雅兰国际集团生物科技研究中心, 工程师, 主要从事护肤化妆品的开发与研究工作; Email: 96381884@qq.com。

洗发水的发展有很长历史, 20世纪30年代前人们使用肥皂清洁头发, 之后以表面活性剂为基料的液体洗发水问世, 产品抗硬水性和温和性得到很大提升, 阴阳离子复配技术的发展又促使了洗护二合一产品的面世^[2], 现在各种中草药、植物提取物、仿生剂和天然表面活性剂越来越多地用于洗发产品中, 洗发水朝向洗、护、养发等多功能方向发展, “回归自然, 返璞归真”已成为时代诉求^[3]。

洗发水按外观分有珠光洗发水、透明洗发水、膏状洗发水、粉状洗发水等；按功效分有去屑洗发水、柔顺洗发水、护发洗发水、保湿洗发水、滋养洗发水等；按包装分有瓶装、袋装、软管装等，包材包括木质、纸质、玻璃、金属等；按含量分有5mL、150mL、200mL、250mL、355mL、400mL、750mL等，其中200mL、400mL是销售主流。随着生活水平的提高和对个性化的追求，人们希望洗发产品能和性别、年龄、发质等个人条件密切吻合，洗发水的功效、外观、型号和规格也将发生不断的变化，价格也将更趋于合理化，中高端产品将成为市场主流。

早期洗发水只是头发及头皮的清洁剂，随着配方、工艺的发展，洗发水的产品功效将越来越重要，特殊功能与辅助功能将不断细化，滋润营养、提高发质已成为衡量洗发水的重要因素。除传统的去屑、防脱发等，防晒、焗油、润发、免洗、无硅油、自然萃取、植物精华、中草药调理等概念也纷纷渗透至洗发领域，成为洗发水的新亮点^[4]。成熟的市场培养了消费者成熟的消费习惯，消费需求日趋细分化，滋润营养、天然美发、清新清爽等将是洗发水未来的发展趋势，针对不同消费群体开发不同性能的洗发水，满足消费者用后滋养、健康的目的已是大势所趋，生产厂商需要不断改进功效以增强市场竞争能力。除基本的清洁外，未来的洗发水应包括以下要求：

- (1) 使用方便，易涂开、易漂洗且不留粘性残留物；
- (2) 良好的发泡、去屑性能，有头皮屑和污物时，也能产生致密和丰富的泡沫^[5]；
- (3) 湿梳阻力小，干后梳理性好^[6]；
- (4) 调理剂沉积适度，不会产生可见的残留物^[7]；

- (5) 对头发、头皮安全、温和，对眼无刺激；
- (6) 香气清新、愉快，留香性好；
- (7) 天然滋润、营养发根、健康亮泽；
- (8) 稳定性良好，3~4年不变质。

1.2 国内洗发水市场

中国是全球最大的洗发水销售大国，洗发水品牌超过3000个，成品量达到40万吨。据赛迪顾问数据，2013年中国洗发水市场额达350亿元，年均增长15%以上，家庭年均购买次数为5次，中国人的洗发频次还低于欧美国家，市场规模仍将继续扩大^[8]。中国洗发水品牌已经高度集中，经过10多年的销售洗牌，市场已被宝洁、联合利华、丝宝、拉芳占据了75%左右，好迪、采乐、蒂花之秀、飘影等二线品牌占据了17%左右，剩下8%的市场，则被上千个三、四线品牌瓜分，市场竞争非常激烈。中国洗发水市场的竞争已从产品层面上升为品牌、渠道等各个层面，国外强势品牌占据着绝对优势，国内品牌在市场、品牌及管理上存在一些问题和不足，如核心价值缺失、品牌塑造雷同、产品创意缺乏等，生存空间受到一定挤压，但国内品牌仍有发展机会，应利用一些天然中药成分、专业流通渠道及二三级市场等，获得绝地反击的机会。

2 洗发水成分

2.1 洗发水的组成

洗发水体系特殊，是一个集表面活性剂胶团、乳化油脂、悬浮颗粒、高分子溶胶等成分于一体的复杂体系，其组成将决定产品的功效和稳定性，因此框架设计非常重要。通常洗发水的组成成分见表1。

2.2 洗发水成分的作用

2.2.1 主表面活性剂

主表面活性剂是洗发水的基础，具有起泡和清

表1 洗发水的组成成分

成分	用量/%	常见原料
主表面活性剂	10~20	月桂基硫酸钠/铵 (K ₁₂ /K ₁₂ A)、十二烷基苯磺酸钠 (LAS)、月桂醇聚醚硫酸钠/铵 (AES/AESA)、 α -烯基磺酸钠 (AOS)、咪唑啉甜菜碱
助表面活性剂	1~5	椰子油二乙醇酰胺 (6501)、椰油酰胺丙基甜菜碱 (CAB)、十二烷基二甲基甜菜碱 (BS-12)、十二烷基二甲基氧化胺 (OB-2)
增稠剂	0.3~5	氯化钠 (NaCl)、氯化铵 (NH ₄ Cl)、卡波2020、丙烯酸酯类共聚物 (SF-1)、二(氢化牛脂基)邻苯二甲酸酰胺 (TAB-2)
助溶剂	<5	大豆油酰胺丙基二甲基氧化胺 (Amidox SO)、甘油、丙二醇、1,3-丁二醇
珠光剂	<3	乙二醇双硬脂酸酯 (EGDS)、乙二醇单硬脂酸酯 (EGMS)、珠光浆 (PS-900)
调理剂	<2	环戊基硅氧烷/聚二甲基硅氧烷醇 (SF-1214)、聚季铵盐-7 (M550)、聚季铵盐-39 (M3330)、聚二甲基硅氧烷/聚二甲基硅氧烷醇 (DC-1403)、蛋白质
去屑剂	<1	甘宝素、吡硫磺锌 (ZPT)、酮康唑 (KTZ)、吡啶酮乙醇胺盐 (OCT)、吡咯烷酮羧酸锌 (PCA-Zn)
防腐剂	<1	尼泊金甲酯 (MP)、尼泊金丙酯 (PP)、DMDM乙内酰脲 (DMDMH)、甲基异噻唑啉酮 (MT)、甲基氯异噻唑啉酮 (MIT)、碘代丙炔基氨基甲酸丁酯 (IPBC)
螯合剂	适量	EDTA二钠、柠檬酸钠、氨基三乙酸 (NTA)
缓冲剂	适量	柠檬酸、酒石酸、磺酸、三乙醇胺 (TEA)
香精	少量	柠檬香、薰衣草香、青苹果香、雏菊蜜香
色素	微量	柠檬黄、日落黄、胭脂红、洋红、果绿、靛蓝
水	补充至100	去离子水、蒸馏水

洁作用，要求泡沫性高、脱脂力低、残留量低、易形成胶团，阴离子表面活性剂具备这些优点。常见的有月桂基硫酸钠/铵 (K₁₂/K₁₂A)、月桂醇聚醚硫酸钠/铵 (AES/AESA)、 α -烯基磺酸钠 (AOS) 等。月桂醇醚硫酸盐是应用最广的主表面活性剂，具有良好的清洁和起泡性能，水溶性好，刺激性低于月桂醇硫酸盐，与其他表面活性剂和添加剂具有良好的配伍性。AOS起泡性好，去污力强、刺激性小、水溶性好，在酸碱溶液中都较稳定。阴离子表面活性剂具有优异的清洁力，但脱脂力往往过强，过度使用会损伤头发，因此需配入助表面活性剂以降低体系的刺激性、调整稠度、稳定体系。

2.2.2 助表面活性剂

助表面活性剂主要起稳泡、增泡、增稠、增加清洁力和降低主表面活性剂刺激的作用，主要包括两性表面活性剂和非离子表面活性剂。

两性表面活性剂具有综合的性能，除调理外，还有助洗功能，与无机盐、酸、碱等具有良好的配伍性，在酸性条件下能转变成阳离子表面活性剂，常见原料包括十二烷基二甲基甜菜碱 (BS-12)、椰油酰胺丙基甜菜碱 (CAB)、椰油两性醋酸钠 (ML)、氨基酸表面活性剂等^[9]，CAB能增加和稳定体系的泡沫，还能降低由主表面活性剂带来的对眼睛的刺激，用量一般在2%~10%。

非离子表面活性剂包括椰子油单乙醇酰胺（CMEA）、椰子油二乙醇酰胺（6501）等。

2.2.3 调理剂

调理剂的主要作用是护理头发，使头发光滑、柔软、易于梳理。常用调理剂有阳离子聚合物及硅油等。

阳离子聚合物用量少、活性高，与阴离子表面活性剂配伍好，是理想的调理剂，特别适用于二合一洗发水^[10]，其护理机理是通过沉积在头发表面而增加头发的滑感和分散性，对开叉头发也有所修复。主要包括聚季铵盐、季铵化羟乙基纤维素、季铵化羟丙基瓜尔胶、乙烯吡咯烷酮、丙烯酰胺、季铵化丝氨酸等。聚季铵盐能抗静电，与乳化硅油作用，可改善头发的干湿梳性，如聚季铵盐-7（M550）用于头发调理剂中，可极大地改善头发的可修饰性和调理性，对头发的调理、保湿、光泽、顺滑、清爽都具有明显的效果，用量2%~5%。

乳化硅油能解决湿梳时（尤其在半干半湿状态下）头发与洗发水接触部位的涩感，该涩感在头发初干的时候会消失，而到次日午后明显表露出来，加入乳化硅油可以改善这种涩感，使头发清爽、光亮，用量1%~5%。

2.2.4 粘度调节剂

粘度调节剂主要是调节产品的粘度，分为增稠剂和降粘剂两种。常见原料：有机水溶聚合物、有机半合成水溶聚合物、无机盐、无机聚合物等。

增稠剂通过增加洗发水的粘度而使体系稳定，聚乙二醇单硬脂酸酯、聚乙二醇双硬脂酸酯（638）、椰油酰胺、甜菜碱等都具有明显的增稠作用，用量为2%~10%。汉生胶增稠效果明显且受温度改变较小。脂肪酸甘油酯聚氧乙烯醚类增稠效果明显，低温时粘度适中，使用方便。无机增稠剂最常见的有氯化钠、氯化铵和硫酸钠，在一定范围内随添

加量增大而使粘度增加，但过量后，粘度反而下降。

降粘剂能降低洗发水的粘度从而达到所需要的使用效果，常用的有二甲苯磺酸钠（SXS）和二甲苯磺酸胺（AXS），用量为0.5%~2.0%。

2.2.5 添加剂

针对头发保养的各种需求，在洗发水中加入各种各样的添加剂，按功效分为去屑剂、营养剂、酸碱调节剂、色素等。去屑剂中角质溶解剂水杨酸和抑菌生长剂煤焦油现已很少使用，当前主要的去屑剂是吡硫磺锌（ZPT），吡啶酮乙醇胺盐（OCT）、酮康唑（KTZ）和甘宝素，其去屑作用表现为较强的杀菌和抑菌能力，同时也能抗皮脂溢出^[11]。营养添加剂包括D-泛醇、季铵化水解蛋白、芦荟凝缩液、月桂酰谷氨酸钠（AC-223）、月桂酰肌氨酸钠（AC-215）等。D-泛醇能够保持头发的梳理性、保湿性，修补头发毛鳞片。水解蛋白能修补头发毛鳞片，防止头发开叉、受损，增加头发的密度，提高发质的光泽。芦荟凝缩液具有抗细菌、真菌及滋润柔亮头发的作用。月桂酰谷氨酸钠是温和的皮肤、头发清洁剂，几乎不被吸收，无过敏性，生物降解性好。月桂酰肌氨酸钠对皮肤刺激性小，具有抗菌性能，对热、酸、碱都比较稳定。酸性调节剂最常用的是柠檬酸，碱性调节剂包括碳酸氢钠和碳酸钠等。色素是用来调节产品的色泽，增加和满足产品的使用要求，常见有柠檬黄、日落黄、苋菜红、亮蓝等色素，在绿色安全的消费趋势下，提倡加入天然植物色素。

2.2.6 防腐剂

防腐剂是保证洗发水质量的重要因素，它能使产品在保质期内微生物不超标，满足货架寿命。防腐剂在用量上并不是越多越好，在达到有效控制的情况下，用量应尽可能地少，以减少对头皮的刺激

作用。常用的防腐剂有卡松、尼泊金酯类和DMDM乙内酰脲。

卡松防腐剂高效无毒、抑菌范围广、持效性强，与表面活性剂配伍性好、性能稳定。尼泊金酯为对羟基苯甲酸酯类防腐剂，是国际公认的广谱高效防腐剂，它能破坏微生物的细胞膜，使细胞内的蛋白质变性而抑制霉菌和酵母菌的活性。DMDM乙内酰脲在水相及油水乳液中抑菌性能稳定（能显著抑制革兰氏阴性菌），与其他组分配伍性良好，抑菌能力不受表面活性剂、蛋白质、乳化剂等的影 响，是一种优良的抗菌剂。

2.2.7 香精

香精主要包括天然香料、精油和化学香料，主要成分是百里香酚和苏合香醇等具有芳香气味的有机物，主要香型有柠檬、柑桔、茉莉、玫瑰、薰衣草、水蜜桃等。生产厂商应通过调查获知各地消费者的喜爱而筛选出不同的香型，香精添加量一般在0.05%~0.5%。

3 洗发水配制工艺

3.1 冷配法

冷配法节省能源、节约成本、生产周期短，还能避免加热过程中的水分损失，所以在条件合适时宜探索采用冷配法配制。冷配对原料的溶解性要求高，配方成分须是低温水溶的成分，难溶或不溶物应预先溶好，并采取严格的灭菌措施，待生产时再加入到体系中。本文以常用配方为例简述洗发水冷配流程，配方见表2。

图1所示为冷配洗发水的配制流程：

(1) 先将增稠剂638用5%的水预溶，溶解时快速搅拌；

(2) 阳离子瓜尔胶C-14S用5%的水预溶；

(3) 在剩余的水中依次加入EDTA、NaCl、柠檬酸溶解；

(4) 在(3)中依次加入AES A、K₁₂A并溶解透明；

(5) 加入预分散好的阳离子瓜尔胶，搅拌5~10 min；

(6) 加入与OCT、CAB-35溶解好的6501，搅拌5~10min；

(7) 依次加入珠光浆、硅油DC-1501、甘油，

表2 冷配洗发水配方

序号	成分	配比 / %
1	月桂醇聚醚硫酸铵 (AES A)	10.0
2	月桂基硫酸铵 (K ₁₂ A)	5.0
3	椰子油二乙醇胺 (6501)	2.0
4	椰油酰胺丙基甜菜碱 (CAB)	6.0
5	瓜尔胶羟丙基甜菜碱 (C-14S)	0.2
6	EDTA二钠 (EDTA)	0.1
7	聚季铵盐-7 (M550)	1.0
8	吡啶酮乙醇胺盐 (OCT)	0.5
9	珠光浆	2.0
10	泛醇 (D-泛醇)	3.0
11	二甲基环硅氧烷/聚二甲基硅氧烷醇 (DC-1501)	2.0
12	甘油	2.0
13	月桂酰谷氨酸钠	1.0
14	月桂酰肌氨酸钠	1.0
15	氯化钠 (NaCl)	1.0
16	柠檬酸	0.3
17	芦荟浓缩液	0.5
18	聚乙二醇6000双硬脂酸酯 (638)	0.5
19	DMDM乙内酰脲	0.3
20	卡松 (Kathon CG)	0.2
21	香精	适量
22	去离子水	至100.0

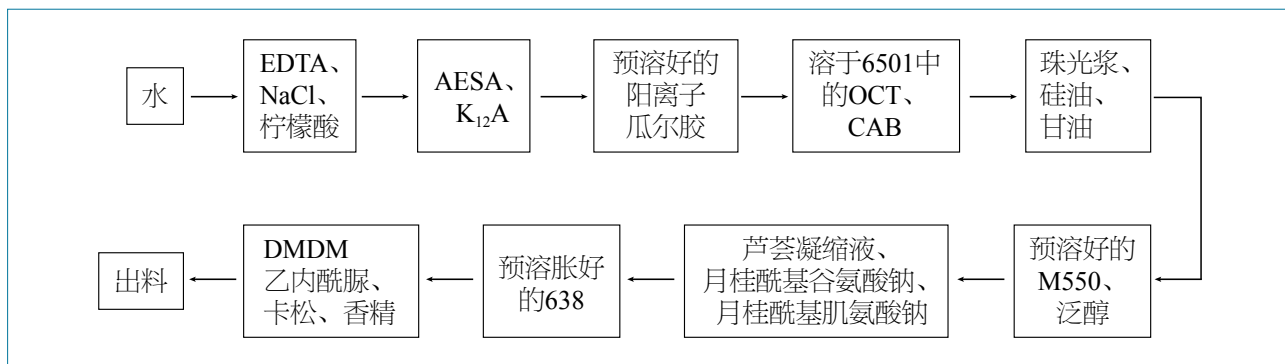


图1 冷配洗发水的配制流程

搅拌5~10min;

(8) 称取M550和泛醇用5%的水预溶, 加入体系中搅拌至均匀;

(9) 依次加入芦荟凝缩液、月桂酰基谷氨酸钠、月桂酰基肌氨酸钠并搅拌均匀;

(10) 加入溶胀好的638, 搅拌5~10min;

(11) 加入防腐剂卡松、DMDM乙内酰脲和香精;

(12) 搅拌10~30min, 出料。

3.2 热配法

热配法并非对整个体系都进行加热, 而是只需将部分需加热溶解或消毒的原料(包括水)预先溶解好, 再将余料加入, 混合均匀, 降温后加入香精防腐剂等。热配法对原料溶解性要求不高, 且具有杀菌消毒作用, 但浪费能源、设备要求高、生产周期长。下面以常用配方为例, 简述热配流程, 配方见表3。

图2所示为热配洗发水的配制流程:

(1) 水加热至80℃, 依次加入EDTA、尼泊金丁酯搅拌溶解;

(2) 加入AESA、K₁₂A搅拌至透明;

(3) 加入CAB-30搅拌透明, 再加入预分散好的阳离子瓜尔胶搅拌至透明;

(4) 加入与OCT溶好的6501, 搅拌均匀;

表3 热配洗发水配方

序号	成分	配比 / %
1	月桂醇聚醚硫酸铵 (AESA)	13.0
2	月桂基硫酸铵 (K ₁₂ A)	7.0
3	椰子油二乙醇酰胺 (6501)	5.0
4	椰油酰胺丙基甜菜碱 (CAB-30)	7.0
5	瓜尔胶羟丙基三甲基氯化铵 (C-14S)	0.5
6	EDTA二钠 (EDTA)	0.1
7	聚季铵盐-39 (M3330)	2.0
8	吡啶酮乙醇胺盐 (OCT)	0.5
9	珠光浆	2.0
10	泛醇 (D-泛醇)	3.0
11	芦荟浓缩液	0.5
12	尼泊金丁酯	0.1
13	卡松 (Kathon CG)	0.2
14	香精	Apt
15	去离子水	至100.0

(5) 降温至45℃以下, 加入预溶好的M3330和泛醇搅拌至透明, 再依次加入芦荟凝缩液、珠光浆、卡松、香精搅拌均匀;

(6) 搅拌10~30min, 消泡后出料。

4 结语

随着洗护市场的快速发展, 洗发水原料日新月

异, 洗发水理论不断进步, 配方工艺推陈出新, 洗发水已从简单的清洁作用发展到护理、营养、修复等多效合一。当前消费者对洗发水有着新的功能诉求, 正向着如无硅油洗发水、氨基酸型洗发水、快速焗油洗发水、透明洗发水等方向发展, 新的市场赋予研发人员新的使命, 洗发水研发及生产人员应了解最新原料及资讯, 掌握最佳配方和工艺, 迎合消费需求, 为洗发水的发展做出更大的贡献。

参考文献

- [1] DETER M, JACQUINE ANA . Global cosmetic and toiletry, personal care market developing trends [J] . Personal care market, 2014, 11 : 11-18.
- [2] Brown M, Evans T, Tooley P . The role of shampoo in the treatment and prophylactic management of dandruff[J] . Dermatol Treat, 1999, 3 : 177-179 .
- [3] Futterer E . Green shampoo and cosmetics in future[J] . Cosmet Toiletries, 2007, 103 : 49-52 .
- [4] Danby FW, Maddin WS, Margesson LJ. Hair: Its structure and response to cosmetic preparations[J] . Clin dermatol, 2010, 14 : 105-112 .
- [5] Carmas Lincoln, Austria Ben . A randomized, double-blind, placebo-controlled trial of ketoconazole shampoo versus selenium disulfide shampoo in the treatment of moderate to severe dandruff[J] . Am Acad Dermatol, 2009, 29 : 1008-1012.
- [6] Gupta AK, Nicol KA . Ciclopirox 1% shampoo for the treatment of seborrheic dermatitis[J] . Int J Dermatol, 2008, 19 : 71-77 .
- [7] Shuster S, Meynadier J, Kerl H . Treatment and prophylaxis

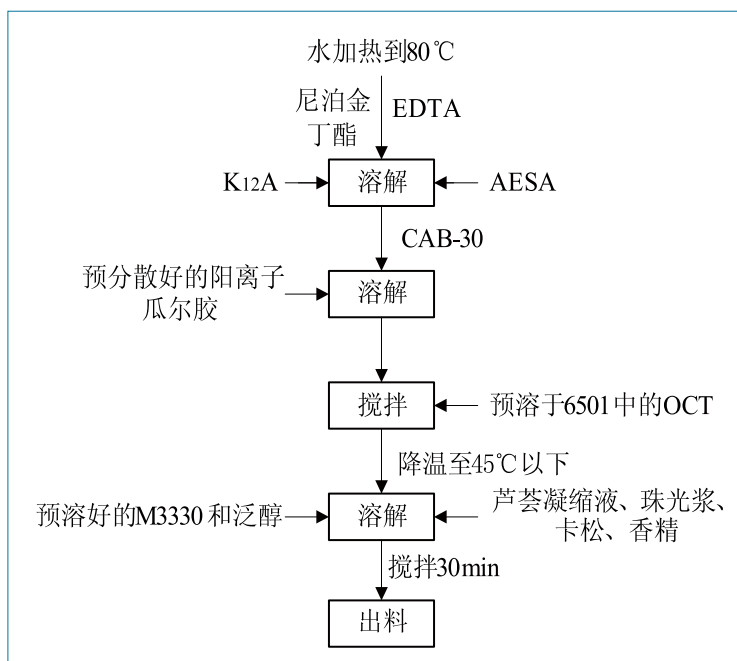


图2 热配洗发水的配制流程

- of seborrheic dermatitis of the scalp with antistreptococcal ciclopirox shampoo[J] . Arch Dermatol, 2009, 141 : 57-63 .
- [8] 2013年中国洗发水市场状况综合分析报告[DB].中国咨询策划网, 2013-12-24 .
- [9] Gummer Ch, Schiel S . Amino acids-potential solution for cosmetic hair problems [C]. 4th Intercontinental Hair Research Societies Meetins, Berlin, 2007 .
- [10] Rushton H, Gummer CL, Flasch H . 2-in-1 shampoo technology: state of the art shampoo and conditioner in one[J]. Skin Pharmacology, 2011, 27 : 78-83 .
- [11] Marks R, Pearse AD, Walker AP, et al . The effects of a shampoo containing zinc pyrithione on the control of dandruff[J] . Cosmetics And Dermatol, 2005, 356 : 415-422.

Review on Ingredients, Preparation and Market of Shampoo

Meng Weihua¹, Liu Xianjun²

(1. Biotechnology Research Center of Grandway International Cosmetics Co., Ltd, Guangzhou 510470, Guangdong, China;
2. Guangzhou Houdy Group Co., Ltd, Guangzhou 510450, Guangdong, China)

Abstract: Definition, classification, present situation, development history and market status of shampoo in China were introduced. The main components of shampoo were listed according to its effects. The efficacy, mechanisms and usage of ingredients of shampoo were illustrated. Two production processes, cool and heat, were introduced briefly, including similarities and differences, advantages and disadvantages. The development trend of shampoo was prospected.

Keywords: shampoo; heating preparation; cooling preparation

2014年我国R&D经费特征分析

2014年，我国R&D经费总量为13015.6亿元，排名仍居世界第2位。我国R&D经费投入强度达到2.05% (该数据来源于国家统计局、科学技术部《中国科技统计年鉴2015》)。国家统计局根据第三次经济普查结果对2006年以来我国R&D经费投入强度进行了调整，比2010年上升了0.32个百分点，高于欧盟28国平均1.94%的投入强度。我国R&D经费中，来源于企业的资金为9817亿元，占R&D经费的75.4%。财政科技拨款达到6455亿元，占财政总支出的4.25%。“十二五”期间，我国财政科技拨款占财政总支出的比重略有下降。

1 我国R&D经费规模继续保持全球第二位

2014年，我国R&D经费总量为13015.6亿元，比上年增加1169亿元，增长9.9%；按当年平均汇率折算为2119亿美元，排名继续保持世界第2位，但是只占美国R&D经费的46.4%。

我国R&D经费继续保持高速增长态势，2011—2014年平均增长速度达到12.4%（按可比价计算），

是全球R&D经费大国中增长最快的国家。

2013年全球R&D经费约13958亿美元，2010—2013年平均增长速度为5.2%，总体上保持平稳增长趋势。全球R&D经费仍然集中在少数几个国家。美国继续位居第一，占30.8%。位居其后的国家分别为中国（14.3%）、日本（11.1%）、德国（7.4%）、法国（4.3%）、韩国（4.1%）和英国（3.4%）。其他国家和地区R&D经费合计只占24.6%。从增长速度看，中国和韩国的R&D经费增长大大快于全球平均增长速度；美国和德国的R&D经费缓慢增长；法国和英国的R&D经费增长则低于全球平均增长速度；日本的R&D经费则出现了负增长。

2 我国R&D经费投入强度持续提升，已达到中等发达国家投入强度水平

近年来，我国R&D经费投入强度继续呈现逐年上升的趋势。2014年，我国R&D经费投入强度达到2.05%，比上年提升了0.04个百分点，比2010年上升0.32个百分点。我国研发投入强度已经连续两年超过

表1 主要国家R&D经费（2011—2014年）

国家	主要国家R&D经费 (2011—2014年)				百万美元 (当年价)
	2011年	2012年	2013年	2014年	年均增长速度 / %
中国	134443	163148	191205	211826	16.4
美国	429143	453544	456977		2.1
日本	199795	199066	170910	164925	-6.2
德国	104956	101993	109515	109941	0.16
法国	62594	59809	62616	63826	0.1
韩国	45016	49225	54163	60528	10.4
英国	43868	42607	43528	50832	0.5
全球	1325026	1368363	1395802		5.2

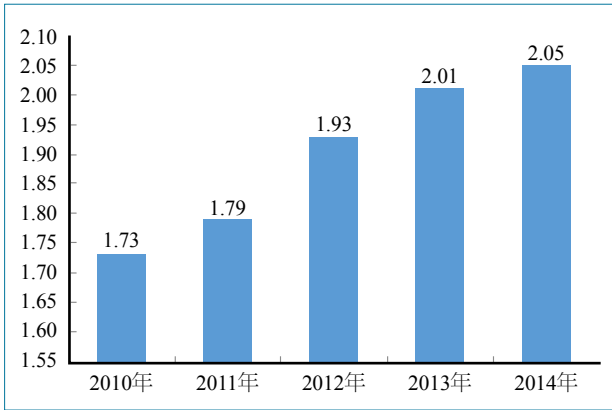


图1 我国R&D经费投入强度 (2010-2014年)

2%，且呈现出持续上升的态势。

我国研发投入强度与部分发达国家3%~4%的水平相比虽然还有差距，但是正在呈现出逐年提升的趋势。目前已超过欧盟28国平均1.94%的投入强度，达到中等发达国家R&D经费投入强度水平（美国、澳大利亚、新加坡、新西兰、巴西和印度为2013年数据，其他国家均为2014年数据）。我国研发经费投入总体上符合我国经济社会发展的基本要求和阶段状况，但投入的效率还有待进一步提升。

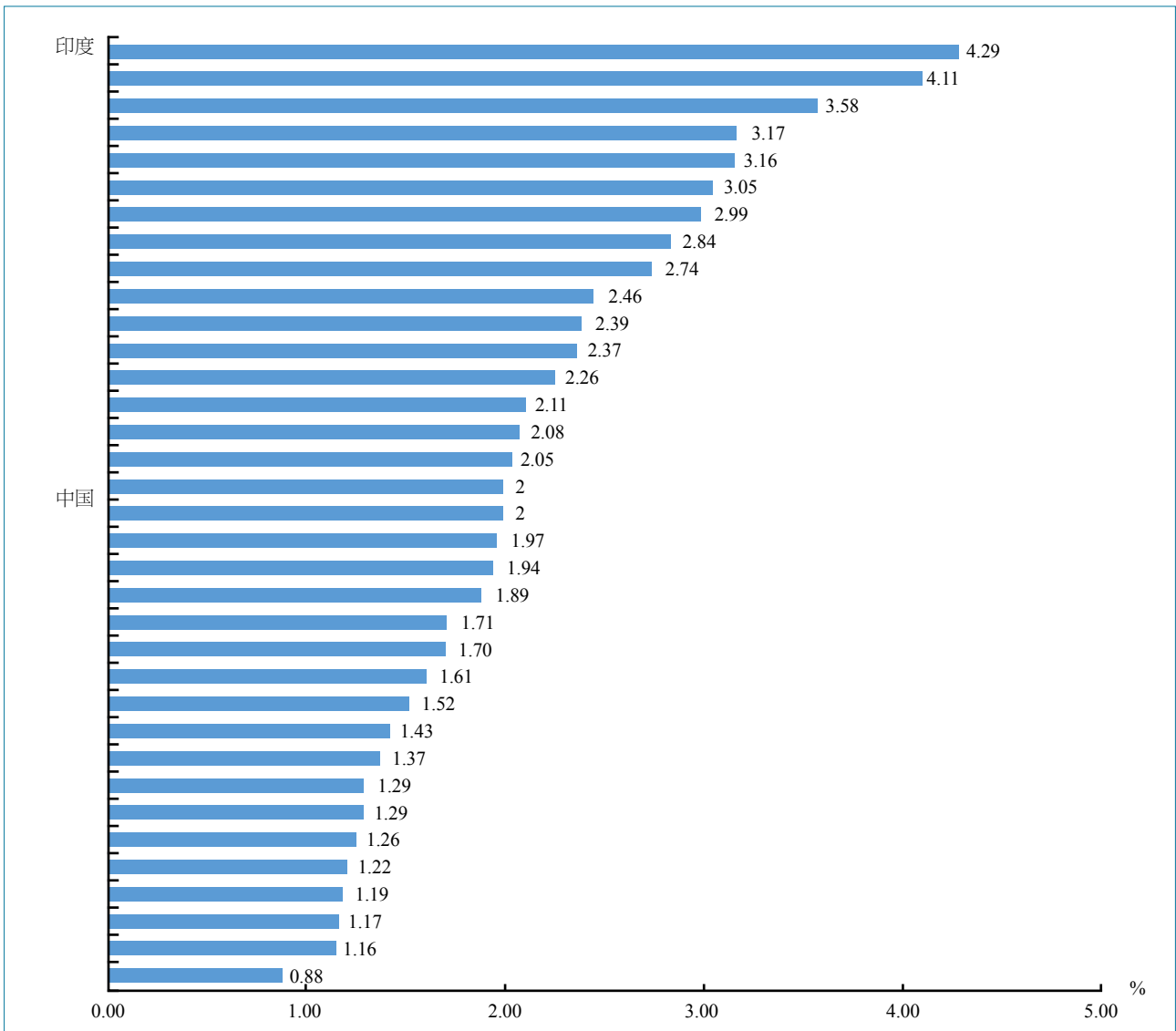


图2 世界主要国家R&D经费投入强度比较 (2014年)

表2 R&D经费的资金来源构成 (2011—2014年)

%

年份	政府资金	企业资金	国外资金	其他资金
2011	21.68	73.91	1.34	3.08
2012	21.57	74.04	0.97	3.41
2013	21.11	74.60	0.89	3.40
2014	20.25	75.42	0.83	3.50

表3 财政科技拨款及其占比情况 (2011—2014年)

亿元

年份	财政支出	财政科技拨款	中央财政科技拨款	地方财政科技拨款	财政科技拨款占财政支出的比重 / %
2011	109247.8	4902.6	2649.0	2433.6	4.49
2012	125953.0	5600.1	2613.6	2986.5	4.45
2013	140212.1	6184.9	2728.5	3456.4	4.41
2014	151785.6	6454.5	2899.2	3555.4	4.25

3 企业的R&D经费投入主体地位更加突出

2014年，我国R&D经费中企业投入的资金为9817亿元，占全部R&D经费的75.4%。近年来，企业R&D经费投入的力度不断增强，这也表明在创新型国家的建设中，企业作为技术创新主体的作用愈加突显。

技计划的支持力度进一步加大，特别是加大了对国家自然科学基金、国家重点基础研究发展计划等基础研究的支持力度。2014年基础研究计划的中央财政支出为237.5亿元，占国家科技计划中央财政支出的57.5%。

(摘自中华人民共和国科学技术部网站)

4 财政科技拨款占财政支出略有下降

政府不断加大对科技创新的投入力度，财政科技拨款继续保持高速增长。2014年财政科技拨款达到6455亿元，占财政总支出的4.25%。2011—2014年，财政科技拨款占财政总支出的比重，呈现出稳步下降的趋势。

2014年中央财政科技拨款为2899亿元，地方财政科技拨款为3555亿元，分别占财政科技拨款的44.9%和55.1%；中央财政科技拨款比上年增长4.4%，地方财政科技拨款比上年增长2.9%。

随着财政科技拨款规模的迅速增长，国家对科



2014年我国专利统计分析

2014年，我国发明专利申请量占专利申请总量的比重继续上升，达到39.3%。国内专利申请结构进一步优化，发明专利的申请量和授权量均比上年有明显提升。发明专利申请达到80.1万件，比上年增长了13.6%；实用新型专利和外观设计专利则出现下滑。发明专利授权量为16.3万件，比上年增长了13.3%。企业发明专利申请量持续高速增长，国内企业发明专利申请量占国内发明专利申请量的60.5%；发明专利授权量占国内总量的56.5%。国内发明专利申请量排名前10的企业均为内资企业。我国每万人口发明专利拥有量已达4.9件，比“十二五”规划纲要提出的目标高出了1.6件。我国PCT国际专利申请量达到2.6万件，比上年增长18.7%，国际排名继续保持第3位；三方专利拥有量为1897件，比上年增长10.6%，国际排名第6位。

1 发明专利申请量占比近四成，发明专利授权量明显上涨

2014年我国专利申请量达236.1万件，比上年下

降0.7%。其中，发明专利申请量为92.8万件，比上年增长12.5%，占我国专利申请总量的比重继去年突破了三分之一之后，今年继续增长，达到了39.3%；实用新型专利申请86.9万件，比上年下降了2.7%；外观设计专利申请56.5万件，比上年下降了14.4%。

2014年我国专利授权量达130.3万件，比上年减少0.8%。其中发明专利授权量为23.3万件，比上年增长12.3%；实用新型专利授权量为70.8万件，比上年增长2.2%；外观设计专利授权量为36.2万件，比上年下降了12.3%。

2 国内专利申请结构不断优化，发明专利增长显著

2014年，国内专利申请结构继续优化，发明专利申请量势头抢眼。国内专利申请量总数达221.1万件，比上年减少了1.1%。但是，发明专利申请达到80.1万件，比上年增长了13.6%；实用新型专利申请86.1万件，比上年减少了2.7%；外观设计专利申请54.8万件，比上年减少了14.9%。

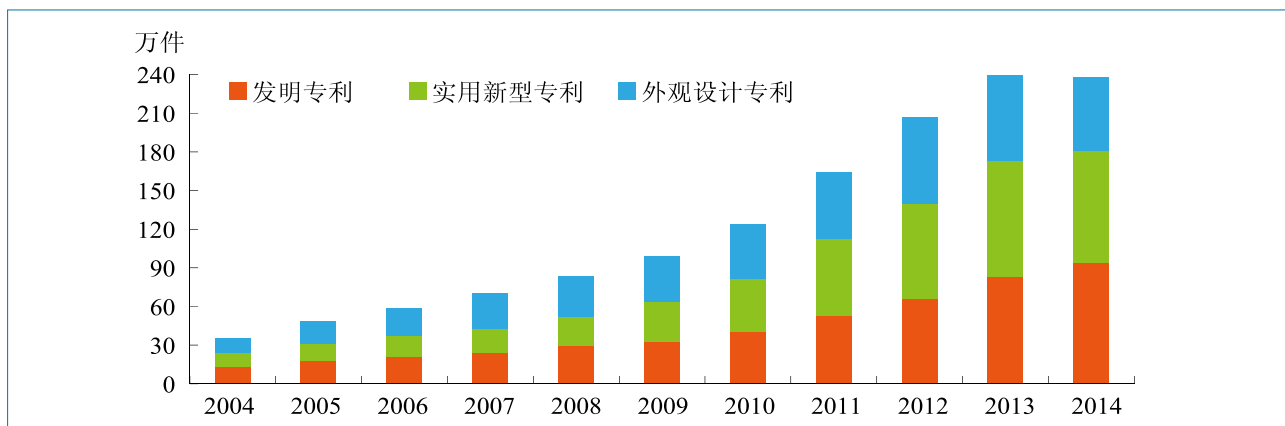


图1 我国三类专利申请总量变化情况（2004—2014年）

2014年国内专利授权量达到120.9万件，比上年减少了1.5%。其中发明专利授权量为16.3万件，比上年增长了13.3%；实用新型专利授权量为70万件，比上年增长2%；外观设计专利授权量为34.7万件，比上年下降13.0%。

2014年，国外来华发明专利申请量为12.7万件，比上年增长5.7%，增长趋势较明显。国外发明专利授权量为7.1万件，比上年增长10.0%。

3 企业的专利创造主体地位巩固，发明专利授权显著增长

近年来，企业发明专利申请量持续以高于全国平均水平的速度增长。2014年，国内企业发明专利申请量为48.5万件，比上年增长13.6%，占国内发明专

利申请量的60.5%；国内企业发明专利授权量为9.2万件，比上年增长了15.7%，占国内发明专利授权总量的56.5%。

2014年，国内发明专利申请量排名前10的企业均为内资企业。国家电网公司以10091件发明专利申请量继续保持第一名的位置，申请量比上年增长了40.5%；华为技术有限公司与中国石油化工股份有限公司仍然分别占据第二、第三位。

4 国内有效专利的结构持续优化

截止2014年底，我国的有效专利总量为464.3万件。其中，国内有效专利和国外有效专利分别为403.2万件和61.0万件，分别比上年增长10.9%和9.1%。在国内有效专利中，国内有效发明专利为70.9

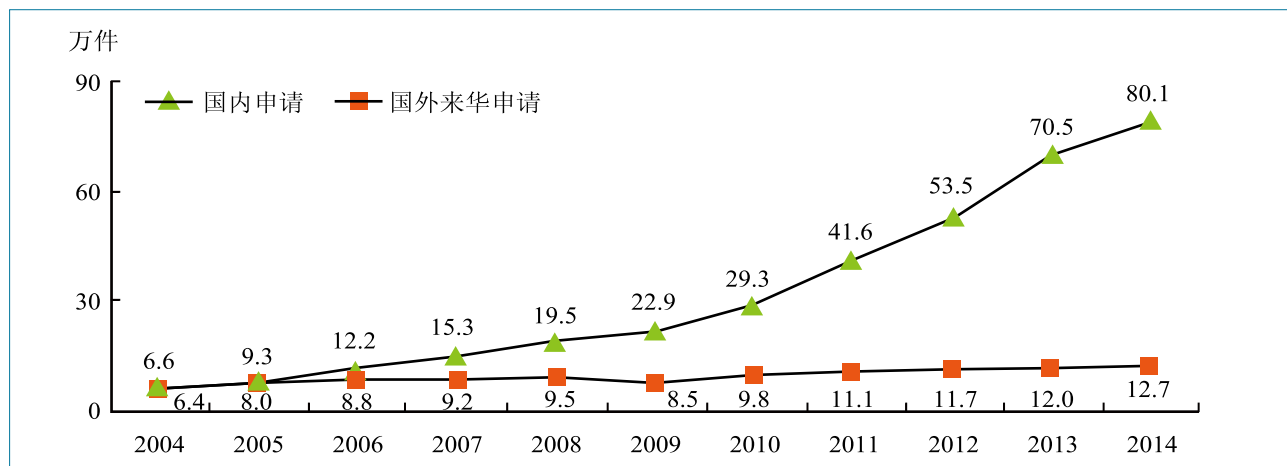


图2 国内外发明专利申请量 (2004-2014年)

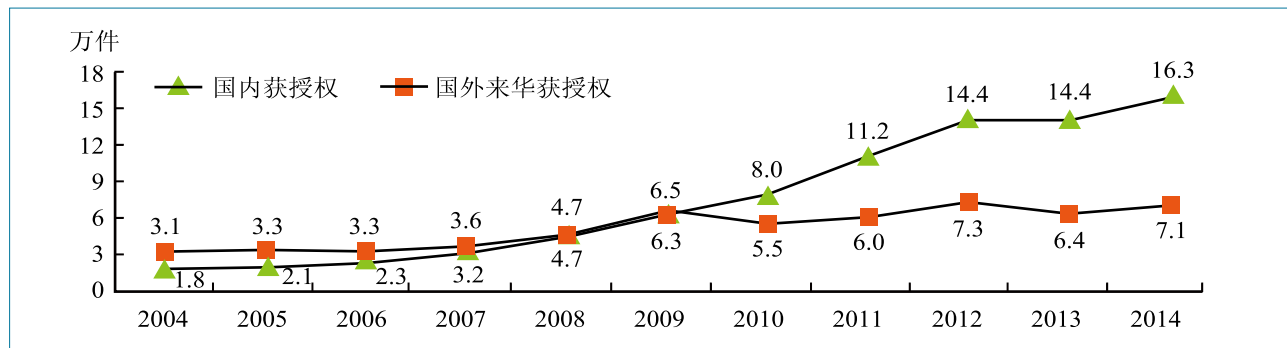


图3 国内外发明专利授权量 (2004-2014年)

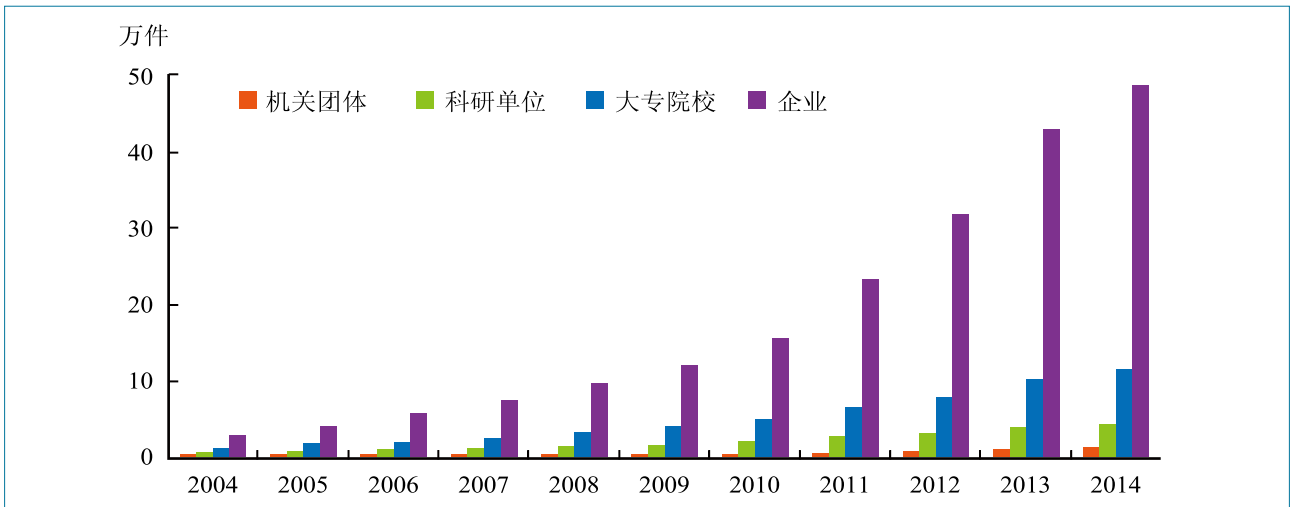


图1 我国三类专利申请总量变化情况 (2004—2014年)

表1 发明专利申请量居前10位的国内企业 (2014年)

排名	企业名称	企业性质	申请量 / 件
1	国家电网公司	内资企业	10091
2	华为技术有限公司	内资企业	4119
3	中国石油化工股份有限公司	内资企业	4073
4	中兴通讯股份有限公司	内资企业	3270
5	联想(北京)有限公司	内资企业	2260
6	京东方科技集团股份有限公司	内资企业	2183
7	腾讯科技(深圳)有限公司	内资企业	1770
8	中芯国际集成电路制造(上海)有限公司	内资企业	1524
9	中国石油天然气股份有限公司	内资企业	1390
10	北京奇虎科技有限公司	内资企业	1358

长的态势，2014年共申请2.6万件，比上年增长18.7%，继续保持两位数的增长速度，也是全球唯一出现两位数增长的国家。我国的PCT国际专利申请量继续保持在第三位，占全球申请总量的11.9%。从PCT国际专利申请的企业排名看，华为技术有限公司

万件，所占比重为17.6%，比上年提高1.4个百分点。但国内发明专利拥有量比国外在华发明专利拥有量高出45.3%，比上年增加了14个百分点。

2014年，我国每万人口发明专利拥有量（不含港澳台）已达到4.9件，比“十二五”规划纲要提出的目标高出了1.6件。

5 我国PCT国际专利申请保持高速增长

在PCT国际专利申请方面，我国继续保持大幅增

以3442件PCT申请，跃居企业PCT申请首位；美国高通公司位列第二，PCT申请量为2409件；中兴通讯股份有限公司以2179件申请量排名第三位。

三方专利拥有量是衡量一个国家（地区）专利质量和竞争力的重要指标。根据OECD对41个拥有三方专利国家（地区）的统计，2013年，我国拥有三方专利1897件，比上年增长10.6%，国际排名第6位。

（摘自中华人民共和国科学技术部网站）

国外资讯

Overseas Information 张红梅 整理

磺基琥珀酸酯市场分析

美国市场研究咨询机构Transparency Market Research公司发布报告《2015-2023年磺基琥珀酸酯市场——全球工业分析、规模、市场份额、趋势及预测》。报告称，2013年全球磺基琥珀酸酯市场总值为2.715亿美元，预计2023年将达到4.462亿美元，2015-2023年复合增长率为5.3%。

随着人们对特种洗涤剂和清洁剂接受度的提高以及对个人护理产品需求的激增，市场对磺基琥珀酸酯的需求也迅速增长。在不久的将来，生物基表面活性剂的发展有可能延缓磺基琥珀酸酯市场的增长。此外，未来几年，环境和法规问题将影响磺基琥珀酸酯的市场需求。然而，三次采油对磺基琥珀酸酯的需求不断增长，为其打开了新的市场。2014年，用于家用洗涤剂和清洁剂的磺基琥珀酸酯约占其全球市场份额的40%，是最大的终端用户市场。由于大多数磺基琥珀酸酯是良好的起泡剂，且对皮肤和眼睛温和，在个人护理产品行业具有广泛用途。2014年欧洲市场占全球磺基琥珀酸酯市场份额的35%以上。重大产业增长快是驱动该地区磺基琥珀酸酯市场发展的主要因素之一。此外，欧洲洗衣产业的生长有可能进一步驱动磺基琥珀酸酯市场的生长。中国、印度、泰国、韩国和印尼等经济体有望带动磺基琥珀酸酯市场在亚太地区的生长。磺基琥珀酸酯市场的主要生产公司有：氰特工业公司、陶氏化学公司、潘泰斯公司、罗地亚、龙沙集团有限公司、禾大国际公司、MFG化工公司、亨斯迈公司等。

直链烷基苯市场分析

美国南加州艾肯的咨询公司Colin A. Houston & Associates Inc (CAHA) 预计2013-2025年间，全球直链烷基苯 (LAB) 市场每年增加3200万吨，年均增速为2.5%。2013年LAB在表面活性剂市场的总值达63亿美

元。亚洲市场占全球LAB消费总量的50%，预计至2025年间，年均增速为3.2%。过去十年中，中东地区的LAB生产商具有价格优势，并建立了出口导向型企业。印度LAB生产商因原料成本高而处于劣势，这为大量进口打开了大门。全球范围内，预计至2025年，烷基苯磺酸盐 (LABS) 在家居产品中的消费总额将达540万吨/年，年均增速为2.5%，占LABS需求总量的90%以上。发展中国家合成洗涤剂需求量的增长及人均消费量的增长将促进LABS需求量的增长。

印度用于家用与个人护理行业中的表面活性剂市场分析

据印度国际精细化工展 (ChemSpec India event) 报道，目前印度特种化学品在家居化学品行业所占份额为22%，占全球市场总量的3%左右，预计未来五年，印度特种化学品行业将以每年10%~15%的速度增长。至2025年，全球表面活性剂市场总产量将达1300万吨，其中石油基表面活性剂占58%，油脂基表面活性剂占42%。

据全球企业增长咨询公司Frost & Sullivan报道，印度表面活性剂产业总值约23亿美元，主要的市场参与者有20多家。2015年印度国内快速消费品 (FMCG) 市场增速为4.8%，家庭和个人护理产品市场增速为9.1%，超过了FMCG市场增速。

据Nielsen预计，至2025年印度农村FMCG行业将扩大10倍，产值将达1000亿美元。2013年印度洗衣护理市场增长了12%，达到1540亿卢比 (23.3亿美元，20.8亿欧元)，2014年印度餐具洗涤剂市场产值达235亿卢比。

Vantage公司推出Lipomulse Eco系列产品

Vantage公司推出了Lipomulse Eco系列可持续、绿色、非乙氧基化乳化剂。该公司致力于开发非乙氧基化的新型非离子乳化剂，与目前市场上的产品相比，该产品更经济，且具有良好的配方应用性能。Vantage公司开发出一系列不同HLB值的乳化剂。新产品的原料为DuPont Tate & Lyle Bio Products公司的Zemea丙二醇。Zemea丙二醇由可再生资源生产，与石油基丙二醇相比，该产品可减少40%的能源消耗，减少40%温室气体排放量。

绿色表面活性剂与乳化剂市场分析

未来绿色个人护理和家庭护理表面活性剂产品的发展方向是采用新原料。这是Organic Monitor在Technical Insights上报道的关于绿色表面活性剂洗涤剂的主要发现之一。目前，绿色表面活性剂使用广泛，包括烷基糖苷、植物基皂苷、氨基酸衍生物和甜菜碱等。但是未来通过新技术从可再生原料生产的产品前景更好。例如，BASF公司的Dehyton AO 45产品是首款通过控制发酵工艺，100%甜菜碱（INCI：癸基/月桂基/棕榈基/油酸基胺基丙基甜菜碱）是由海藻油经可控的发酵工艺生产的。据Organic Monitor报道，酶技术的进步促进了生物表面活性剂的生产。未来通过生物发酵生产重要的表面活性剂将成为表面活性剂生产的常态。由于企业正在寻求方法摆脱石油原料，由废弃生物质和农业原料生产绿色表面活性剂日益普及。目前，越来越多的公司倾向于使用可持续原料。例如，Clariant公司的GlucoTain系列糖基表面活性剂由通过RSPO认证的棕榈油和椰子油生产，可作为烷基糖苷的可持续替代产品。由于使用可持续原料压力的增加，个人护理和家用护理产品公司正在寻找合成表面活性剂和乳化剂的替代产品。消费者对绿色产品需求的增长及对环境和健康关注的增加也在不断推进该趋势的发展。但绿色乳化剂的使用仍受到限制。天然衍生原料，尤其是非离子表面活性剂及其混合物通常用于天然皮肤护理产品中。植物油中的脂质体的发展也逐渐开始引起人们注意。Botaneco等公司已开发出一种脂质体，可在个人护理配方中传送活性成分。绿色原料的范围正在不断扩大，但价格和性能的问题仍亟待解决。

甜菜浆提取物可在清洁剂和个人护理品行业广泛应用

瓦赫宁根大学食品与生物研究所与荷兰及国外十大企业合作开展了一项大型欧洲项目，该项目旨在从甜菜浆中提取更多有用物质。甜菜浆残留物中富含纤维素和特种碳水化合物，其残留物经过生物精制和其他转化程序后可用于生产洗涤剂、个人护理产品、油漆和涂料、复合材料和优质塑料等。Pulp2Value是欧盟的两个示范

项目之一，于2015年11月1日启动，由欧洲生物工业协会资助。该项目获得了超过600万欧元的资金支持。瓦赫宁根大学食品与生物研究所与侨兴集团及其它企业合作进行甜菜浆的生物提纯工作。该项目的最终目的是在侨兴集团建成一座大规模甜菜浆生物提纯示范工厂。目前侨兴集团制糖副产品甜菜浆的年产量约为100万吨。欧洲甜菜浆年产约为2000万吨。

大豆卵磷脂可有效清理原油泄漏

有研究机构发现由大豆卵磷脂生产的表面活性剂与两种商业分散剂对泄漏原油的清理效果相当（或稍好）。该研究发表于ACS Sustainable Chemistry & Engineering上。

BASF和Poiectis公司合作开发皮肤护理生物打印技术

BASF与世界第一家激光辅助生物3D打印公司Poiectis签订了化妆品R&D合作研发协议。该合作的主要目的是将Poiectis公司的生物打印技术与BASF现有的组织技术相结合，以努力改进巴斯夫的皮肤Mimeskin等效模型。协议的合作条款未公开。3D激光辅助打印技术能够复制有机组织，可以精确定位皮肤细胞在3D结构中的位置。该技术将用于第一步中来实现Mimeskin的自动化增殖，细胞类型更先进的模型。

俄罗斯消费者保护协会反对西方洗涤剂

俄罗斯消费者保护协会（Rosпотребнадзор）希望一些国外公司的洗涤剂产品从当地超市货架下架。该协会表示德国汉高、宝洁、高露洁和高乐氏公司的集中产品不符合俄罗斯国家卫生条例。零售商已受命下架此类产品。政府部门还对Perm地区的德国汉高工厂进行了调查。俄罗斯是汉高公司的第四大市场。据汉高公司称，其供应于俄罗斯市场的所有洗涤剂和清洁剂都已得到过俄罗斯国家有关部门的注册证书，未得到证书的产品不能进行市场销售。汉高公司于俄罗斯生产的洗涤剂也已得到注册证书。汉高公司表示，产品证书真实有效，可作为其产品市场合法的证明。此外，汉高公司对其产品进行了安全评估。

专利文摘

Patents

王元赫 整理

乳化剂组合物及其用途

专利申请号：CN201280073199.X 公开号：CN104284970A

申请日：2012.05.14 公开日：2015.01.14

申请人：赢创德国赛（中国）投资有限公司

乳化剂组合物包含油包水乳化剂和具有 $R_1-C(O)-NH-R_2-N(R_3)(R_4)$ 结构的酰胺基胺的脂肪盐或由相应的脂肪酸和酰胺基胺组成的其前体混合物。油包水型乳液的制备方法包括通过使用所述乳化剂组合物将全部油相和水相一起快速混合。本发明还提供包含所述乳化剂组合物的油包水型乳液。

一种手工皂

专利申请号：CN201410505578.2 公开号：CN104277940A

申请日：2014.09.28 公开日：2015.01.14

申请人：青岛盛嘉信息科技有限公司

本发明涉及一种日常清洁洗涤用品，是一种去皱养颜的手工皂。所述手工皂的原料组分包括玫瑰果油、乳木果油、芥花油、椰子油、棕榈油、氢氧化钠、水。玫瑰果油能通过促进表皮细胞的活性来提高皮肤再生和更新能力，预防皮肤细胞老化，防止皱纹，延缓衰老。本发明的手工皂均采用纯天然植物油脂，超强抗氧化效果，温和无刺激，不但具有很好的清洁力，彻底清除毛孔深处的油污，而且能防止皱纹，防止皮肤老化，使肌肤滋润光泽，富有弹性，还能美白、补水、保湿，是一种非常安全而又有效的皮肤清洁及美容产品，很适合中年人和敏感性肌肤使用。

一种浒苔彩漂去渍洗衣皂

专利申请号：CN201310290697.6 公开号：CN104277937A

申请日：2013.07.11 公开日：2015.01.14

申请人：青岛道合生物科技有限公司

本发明公开一种浒苔彩漂去渍洗衣皂，有效成分为浒苔纤维质胶、棉籽油、山茶花油、椰子油、棕榈油、氢氧化钠、四硼酸钠、过碳酸钠等，经特殊皂化工艺配制而成。日常去色素和顽渍使用的彩漂去渍洗衣皂，能有效去除汗渍、黄斑、果渍、菜渍、尿渍、红酒渍、奶渍等各种渍，也可用于预处理领口和袖口的顽固污渍。本产品选用100%的纯植物油和浒苔纤维质胶经皂化反应生成，安全无毒，气味清香，能深入纤维深处有效杀灭隐藏在织物内部的大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、白色念珠菌等多种衣物常见病菌，全面呵护家人健康。技术领域属于日用化工。本产品适用于棉、麻化纤织物，可以除洗衣粉难以去除

的顽渍，是普通家庭及洗衣房皆可使用的绿色环保健康彩漂增白去渍产品。

一种聚维酮碘有机抗菌厨卫清洁剂

专利申请号：CN201410502388.5 公开号：CN104293494A

申请日：2014.09.26 公开日：2015.01.21

申请人：王晓伟

本发明涉及一种聚维酮碘有机抗菌厨卫清洁剂，本聚维酮碘有机抗菌厨卫清洁剂由以下组分按所示重量份比例范围配制，活性离子钙25~50份、无水硫酸铜15~20份、过氧碳酸钠10~15份、聚维酮碘15~20份、醋酸钠3~8份、椰油基葡萄糖苷3~8份、松油醇3~8份、柠檬酸钠1~3份、聚丙烯酸钠1~3份。本发明一种聚维酮碘有机抗菌厨卫清洁剂，配制方便、成本低廉、储运方便、性价比高，且组分中含有抗菌剂，具有抗菌功效，不含乙二醇丁醚（EGBE），具有安全无毒、安全高效、绿色环保等优点，并具有一定的抗菌杀菌作用。广泛适用家庭及餐饮行业对厨卫等特殊环境进行油污清除及杀菌消毒。

冰箱清洗剂

专利申请号：CN201410481503.5 公开号：CN104293491A

申请日：2014.09.21 公开日：2015.01.21

申请人：陈建宝

本发明公开了一种冰箱清洗剂，属于清洗剂领域，由如下重量百分比的原料组成：乙二胺四乙酸0.3%~0.45%、丙二醇7%~8%、乳酸1.5%~1.7%、乙醇16%~18%、二氟二氯甲烷2%~2.2%、苯基芳基三甲基氯化铵0.7%~1%、对二氯苯3.4%~3.6%、烷基苯磺酸钠18%~20%、薄荷脑5%~8%、水加至100。此发明的有益效果是：可以有效除去冰箱内油污，同时还可以对冰箱内进行除菌。本发明制备工艺简单，成本低廉，清洗后的冰箱内无化学残留，对人体无毒无害，适合广泛推广使用。

一种芥末油天然抗菌去污粉

专利申请号：CN201410502892.5 公开号：CN104293492A

申请日：2014.09.26 公开日：2015.01.21

申请人：王晓伟

本发明涉及一种芥末油天然抗菌去污粉。本芥末油天然抗菌去污粉按以下重量份比例范围配制：活性离子钙25~50份、无水硫酸铜15~20份、过氧碳酸钠10~15份、芥末油10~15、壳聚糖季铵盐3~8份、椰油脂肪酸甲酯磺酸钠3~8份、偏硅酸钠1~5份、羟甲基纤维素1~3份、柠檬酸钠1~3份。本发明配制方便、成本低廉、储运方便、性价比高，组分中含有抗菌剂，具有高效清洁、安全环保、节省能源等优点，克服了传统石化洗涤用品的危害，不含传统洗涤剂工艺中必须的界面活性剂、螯合剂、洗涤助剂等原料，是传统洗涤剂理想的升级换代产品。

一种改进的汽车玻璃清洗液

专利申请号: CN201410485351.6 公开号: CN104293489A

申请日: 2014.09.22 公开日: 2015.01.21

申请人: 青岛美嘉隆包装机械有限公司

一种改进的汽车玻璃清洗液, 由以下重量份的成分组成: 三乙醇胺8~14份, 抛射剂1~5份, 硫酸铜2~7份, 氨水5~9份, 水溶性离子液体4~7份, 稳定剂2~6份, 月桂油2~4份, 二甲苯酚(EO)5-醚3~8份, 尿素0.5~2份, N, N-油酰甲基牛磺酸钠6~11份。本发明的有益效果是, 能够彻底地对汽车玻璃进行清洗, 同时加入了香料, 使清洗后的玻璃香气宜人。

一种醋酸纤维素有机抗菌去污粉

专利申请号: CN201410502992.8 公开号: CN104293493A

申请日: 2014.09.26 公开日: 2015.01.21

申请人: 王晓伟

本发明涉及一种醋酸纤维素有机抗菌去污粉。本醋酸纤维素有机抗菌去污粉由以下组分按所示重量份比例范围配制: 活性离子钙25~50份、无水硫酸铜15~20份、过氧碳酸钠10~15份、醋酸纤维素10~15、壳聚糖季铵盐3~8份、椰油脂肪酸甲酯磺酸钠3~8份、偏硅酸钠1~5份、羟甲基纤维素1~3份、柠檬酸钠1~3份。本发明配制方便、成本低廉、储运方便、性价比高, 是传统洗涤剂理想的升级换代产品。

一种蓖麻天然抗菌厨卫清洁剂

专利申请号: CN201410502907.8 公开号: CN104293495A

申请日: 2014.09.26 公开日: 2015.01.21

申请人: 王晓伟

本发明涉及一种蓖麻天然抗菌厨卫清洁剂, 本蓖麻天然抗菌厨卫清洁剂由以下组分按所示重量份比例范围配制, 活性离子钙25~50份、无水硫酸铜15~20份、过氧碳酸钠10~15份、蓖麻15~20份、醋酸钠3~8份、椰油基葡萄糖苷3~8份、松油醇3~8份、柠檬酸钠1~3份、聚丙烯酸钠1~3份。本发明一种蓖麻天然抗菌厨卫清洁剂, 配制方便、成本低廉、储运方便、性价比高。

一种磺胺嘧啶有机抗菌厨卫清洁剂

专利申请号: CN201410504688.7 公开号: CN104293496A

申请日: 2014.09.26 公开日: 2015.01.21

申请人: 王晓伟

本发明涉及一种磺胺嘧啶有机抗菌厨卫清洁剂, 本磺胺嘧啶有机抗菌厨卫清洁剂由以下组分按所示重量份比例范围配制, 活性离子钙25~50份、无水硫酸铜15~20份、过氧碳酸钠10~15份、磺胺嘧啶15~20份、醋酸钠3~8份、椰油基葡萄糖苷3~8份、松油醇3~8份、柠檬酸钠1~3份、聚丙烯酸钠1~3份。本发明一种磺胺嘧啶有机抗菌厨卫清洁剂, 配制方便、成本低

廉、储运方便、性价比高, 广泛适用家庭及餐饮行业对厨卫等特殊环境进行油污清除及杀菌消毒。

一种肥皂小块的压合装置

专利申请号: CN201420586399.1 公开号: CN204111722U

申请日: 2014.10.11 公开日: 2015.01.21

申请人: 魏利红

本实用新型公开了一种肥皂小块的压合装置, 旨在提供一种构造简单, 能将肥皂小块压合成大块的压合装置。包括两端带敞口的管体, 与管体内腔形状相应的压块, 与压块相连的其上端设置有把手的第一螺杆, 设置于管体上端敞口处的盖板, 设置于管体下端敞口处的底板以及至少两个用于连接盖板和底板的第二螺杆; 所述第一螺杆穿过盖板并与盖板螺纹连接, 其下端与压块中部螺接; 所述管体的下端完全置于底板上, 底板边缘铰接第二螺杆的一端, 第二螺杆的另一端穿过盖板与螺母连接。本实用新型可将肥皂小块压合成便于握持的大块状肥皂, 增加肥皂使用握持的舒适性, 也避免了因使用不便而丢弃造成的浪费, 为广大家庭带来了便利。

一种残余肥皂收集再利用装置

专利申请号: CN201420422122.5 公开号: CN204111723U

申请日: 2014.07.29 公开日: 2015.01.21

申请人: 王熙堃

一种残余肥皂收集再利用装置, 基壳的顶部活动连接能够将基壳的上开口封闭顶盖, 沿顶盖上设下水孔; 基壳的方形槽内设有能够沿上述滑槽水平移动的压板, 压板的水平移动通过其一侧的水平调节杆驱动, 调节杆的一端与压板相接, 另一端穿过基壳的一侧板并与扭盘相连; 基壳的方形槽内相对于调节杆一侧仍设排水隔板, 靠近排水隔板的基壳侧板上设一根与基壳内部相通的排水管。本新型装置与现有技术装备相比具有节省原料, 减少浪费, 回收价值高, 制作成本低廉等优点。

一种红酒手工皂

专利申请号: CN201410505305.8 公开号: CN104277942A

申请日: 2014.09.28 公开日: 2015.01.14

申请人: 青岛康合伟业商贸有限公司

本发明涉及一种日常洗涤及清洁用品, 尤其是一种红酒手工皂。所述手工皂的原料组分包括蓖麻油、葵花油、椰子油、棕榈油、白油、氢氧化钠、纯净水、红葡萄酒。红葡萄酒中含有丰富的糖、有机酸、氨基酸、维生素、多酚、无机盐等, 这些成分都是人体所必需的, 特别是葡萄酒中所含的白藜芦醇具有抗氧化、抗衰老、预防冠心病、防癌抗癌的作用。因此本发明的手工皂不但能彻底清除皮肤表面的污垢, 还具有抗氧化、抗衰老, 减肥和杀菌的功效, 用后皮肤细腻、润泽而富于弹性, 是一种安全有效的皮肤清洁产品。

一种汽车清洗液

专利申请号: CN201410496914.1 公开号: CN104293505A

申请日: 2014.09.25 公开日: 2015.01.21

申请人: 青岛高远光电测控技术有限公司

一种汽车清洗液,由以下重量份的成分组成:皂荚粉3~8份,脂肪酰二乙醇胺4~10份,甘油1~5份,蜜蜡4~11份,十二烷基苯磺酸钠3~7份,十二醇硫酸钠5~9份,甘油单月桂酸硫酸钠3~6份,磷酸钠4~7份,碳酸氢钠1~3份,硅烷酮乳化液4~9份,四硼酸钠2~4份,薄荷醇3~10份,硫酸钠1~3份。本发明的有益效果是,本发明的汽车清洗液,对污垢的溶解能力强,能够快速溶解清洗,同时对汽车表面没有强酸强碱的腐蚀,安全环保。

一种高效农药残留清洗剂

专利申请号: CN201410501928.8 公开号: CN104293506A

申请日: 2014.09.27 公开日: 2015.01.21

申请人: 青岛高远光电测控技术有限公司

一种高效农药残留清洗剂,由以下重量份数的原料制成:脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠6~11份,甘油3~8份,山奈4~7份,垂盆草1~5份,过硫酸氢钾5~10份,椰子油二乙醇酰胺4~8份,三氯羟基二苯醚3~8份,椰子油酸二乙醇酰胺3~5份,二乙二醇单丁醚4~6份,表面活性剂4~8份,三氯异氰尿酸5~11份,苯氧基丙醇3~6份,穿心莲1~5份,食盐2~6份。本发明的有益效果是,本发明的高效农药残留清洗剂,能够很好地清除在作物表面的农药残留,具有很好的清洗作用,保证了人体健康。

一种无刺激洗洁精

专利申请号: CN201410491089.6 公开号: CN104263545A

申请日: 2014.09.23 公开日: 2015.01.07

申请人: 青岛康和食品有限公司

本发明涉及一种日常用品,尤其是一种无刺激洗洁精。其组分重量配比为:5%~10%的月桂基硫酸钠、5%~10%的聚氧乙烯月桂醇醚硫酸钠、0.2%~0.4%的氨基酸保湿剂、1%~3%的黄瓜提取液、2%~5%的椰油酰胺丙基甜菜碱、2%~4%的胶原蛋白、0.2%~0.8%的维生素E、0.5%~3%的椰油酰胺丙基氧化胺、0.05%~0.5%香精,余量为去离子水。它对皮肤无刺激,其具有去污、抗钙、润湿、乳化、增溶、分散、起泡、防腐、杀菌等作用,并且温和、低毒、易于生物降解。

一种百合香皂

专利申请号: CN201410459466.8 公开号: CN104277939A

申请日: 2014.09.11 公开日: 2015.01.14

申请人: 刘崢

一种百合香皂,包括:百合14~18份、橘皮4~7份、沉香3~6份、檀香2~5份、桃仁5~8份、红藤5~8份、灵芝7~10份、

芦荟10~15份、金银花8~12份、五加皮6~10份、川芎9~13份、皂基35~40份,水10~14份。其优点在于:本发明提供了一种百合香皂,可用于面部和身体的清洁,改善皮肤,增加皮肤光泽,减少皱纹,使面色红润,适合长期使用。

一种含有茶皂素的抗菌手工皂

专利申请号: CN201410540571.4 公开号: CN104263559A

申请日: 2014.10.14 公开日: 2015.01.07

申请人: 福建师范大学

本发明属于洗护用品领域,具体涉及一种含有茶皂素的抗菌手工皂。技术方案是扛板归提取物、艾草提取物、茶籽油、黄土、茶皂素玫瑰精油、甘油、冷制皂基、离子水按重量份尽心混合,匀速搅拌,均匀后倒入模具自然降温固化,得到本发明所述的含有茶皂素的抗菌手工皂。本发明制备的抗菌手工皂可以直接用于皮肤清洁,对多种细菌及皮肤真菌有抑制作用,还对皮肤炎症有抗炎消肿作用;同时具有本发明主要成分为天然植物提取而成,对皮肤无刺激,具有保湿美白、提亮肤色的作用;同时具有原料易得,易于操作,反应条件温和,效果明显,成本低廉。

防狗尿轮胎养护剂及制备方法

专利申请号: CN201310275546.3 公开号: CN104277934A

申请日: 2013.07.03 公开日: 2015.01.14

申请人: 北京中科东亚纳米材料科技有限公司

本发明涉及一种车用防狗尿轮胎养护剂及制备方法。制备方法如下:樟脑2~10%;抗氧剂3~5%;水溶性硅油3~5%;环烷酸20~24%;水20~24%;正辛醇20~24%;三乙醇胺6~12%;无水乙醇5~12%。按照上述的质量百分比混合,充分搅拌,最终得到透明的防狗尿轮胎养护剂。本发明具有防狗撒尿、去污、增黑、养护轮胎等特点,适用于各种机动车轮胎。

低碱性衣物洗涤剂

专利申请号: CN201410481528.5 公开号: CN104293501A

申请日: 2014.09.21 公开日: 2015.01.21

申请人: 陈建宝

本发明公开了一种低碱性衣物洗涤剂,本发明属于洗涤剂领域,由如下重量百分比的原料组成:十二烷基苯磺酸钠11%~13%、羧甲基纤维素1.6%~1.8%、菜籽油脂肪酸二乙醇胺1.3%~1.5%、硅油消泡剂0.08%~0.1%、三聚磷酸钠8%~10%、尿素2.5%~3%、月桂醇聚氧乙稀醚硫酸钠9%~11%、香精0.25%~0.3%、脂肪醇聚氧乙稀醚磷酸钠0.55%~0.8%、水加至100。此发明的有益效果是:本洗涤剂性能温和,为低碱性,在洗涤丝绸衣物面料、轻薄衣物面料和其他高档衣物面料时不会损伤这些衣物面料,并可有效去除这些衣物面料上的污渍,本发明制备工艺简单,成本低廉,对洗涤后的衣物留有芳香。



供应商汇总

公司名称：赢创德国赛特种化学（上海）有限公司
联系电话：021-61193748
主要产品：洗涤剂及配方原料

公司名称：杰能科国际
联系电话：020-38852390, 021-62350305
传 真：020-38852390, 021-62350326
主要产品：酶制剂系列

公司名称：巴斯夫（中国）有限公司
联系电话：021-38652000, 020-87136000
传 真：021-38655059, 020-87321577
主要产品：洗涤剂及配方原料

公司名称：诺维信（中国）投资有限公司
联系电话：010-62987888, 021-62701770
传 真：010-62981283, 021-62701773
主要产品：酶制剂

公司名称：龙沙（中国）投资有限公司
联系电话：021-63403488
传 真：021-63403308
主要产品：消毒清洁配方产品

公司名称：湖南丽臣奥威实业有限公司
联系电话：0731-82840068, 82840069
传 真：0731-82840065
主要产品：表面活性剂

公司名称：深圳波顿香料有限公司
联系电话：0755-26586699
传 真：0755-26612054
主要产品：香精，香料

公司名称：北京日光精细（集团）公司
联系电话：010-80235911
传 真：010-80235900
主要产品：清洁用品、化妆品

公司名称：陕西省石油化工研究设计院
联系电话：029-85528752, 85542678
主要产品：华科88、华科98、华科-DMDMH

公司名称：广州市星业科技发展有限公司
联系电话：020-82314320, 82327936, 82364556
主要产品：表面活性剂、增稠剂、调理剂、洗衣粉增效剂

公司名称：上海合丽亚日化技术有限公司
联系电话：021-52696509
传 真：021-52696508
主要产品：增白剂

公司名称：长沙普济生物科技有限公司
联系电话：0731-83285395, 83283552
传 真：0731-83285395
主要产品：纯氨基酸洗护系列原料、椰油酰基谷氨酸

公司名称：上海莱敦机械设备有限公司
联系电话：021-54976700, 54979909
传 真：021-54979909
主要产品：高黏度输送泵及乳化粉碎设备

公司名称：广州市盛邦化工科技有限公司
联系电话：020-38886399
主要产品：洗涤剂及配方原料

公司名称：上海轻工业研究所有限公司
联系电话：021-64710892, 64372070-111
传 真：021-64335100
主要产品：防腐、防霉剂

公司名称：辽宁华兴集团化工股份公司
联系电话：020-82551336, 0419-8322995
传 真：0419-8320808, 8322788
主要产品：天然脂肪醇、非离子表面活性剂

公司名称：厦门琥珀香料有限公司
联系电话：0592-5032591
传 真：0592-5032210
主要产品：香精、香料

公司名称：中国中轻国际工程有限公司
联系电话：010-65826057
传 真：010-65826059
主要产品：咨询、设计、监理、项目管理、工程总承包

公司名称：福建凯达集团
联系电话：0595-36202276
传 真：0595-36202266
主要产品：包装，包装方案

公司名称：扬州晨化科技集团有限公司
联系电话：0514-82659031
传 真：0514-88628800
主要产品：表面活性剂