

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



ISSN 1672-2701



第 **2** 期
2015

《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 副理事长兼秘书长
张华涛 中国洗涤用品工业协会 副秘书长
潘从智 中国洗涤用品工业协会 编辑部主任

顾问 (按姓氏拼音顺序)

白子武		中国石油抚顺石化公司洗涤剂化工厂 厂长兼党委书记	李丽		宝洁(中国)有限公司 宝洁(北京)总经理
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		丰益油脂化学有限公司 董事长兼总经理	王万绪		中国日用化学工业研究院 院长
狄永红		南风化工集团股份有限公司 副总经理	魏建华		北京绿伞化学股份有限公司 董事长/总经理
杜志强		上海和黄白猫有限公司 董事长	邢培栋		中国中轻国际工程有限公司 总经理
方云		江南大学化学与材料工程学院 院长	徐宝财		北京工商大学食品学院 院长
方银军		浙江赞宇科技股份有限公司 董事长/总经理	徐昌诚		南京佳和日化有限公司 董事长/总经理
傅勇国		广州市浪奇实业股份有限公司 董事长	于文		西安开米股份有限公司 董事长/总经理
胡克勤		洛娃科技实业集团有限公司 董事长	曾锡文		联合利华(中国)有限公司北亚区 副总裁
计石祥		中国洗涤用品工业协会 名誉会长	张正基		中国铝业山东分公司 副总经理
贾齐正		湖南丽臣实业股份有限公司 董事长/总经理	钟延国		上海制皂有限公司 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

秘书长 盖东海 中国洗涤用品工业协会 主编
副秘书长 潘华 中国洗涤用品工业协会工业与公共设施清洁分会 秘书长

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	宋六九		中国铝业股份有限公司山东分公司 销售经理
杜明辉		北京格瑞时代生物科技有限公司 总裁	汤鸣		北京宝洁技术有限公司 首席科学家
杜志平		中国日用化学工业研究院 教授	滕伟林		纳爱斯集团有限公司 副总监
傅刚强		武汉无机盐化工有限公司 副总经理	童年		浙江嘉化能源化工股份有限公司 副总工程师
高欢泉		西安开米股份有限公司 研发中心主任	王军		郑州轻工业学院科技处 处长
高慧		浙江赞宇科技股份有限公司 副总经理	王玮波		杭州油脂化工有限公司 办公室主任
胡征宇		纳爱斯集团有限公司 总工程师	王学川		陕西科技大学科研处 处长
揭邃		深圳波顿香料有限公司 技术总监	王岩		百氏得森(上海)精细化工有限公司 执行总裁
李华		强生(中国)有限公司 法规事务总监	王志刚		广州市浪奇实业股份有限公司 董事会秘书处主任
李钰		北京一轻日用化学有限公司 董事长	王志军		罗地亚飞翔精细化工有限公司 经理
李清		巴斯夫(中国)有限公司 项目经理	魏少敏		上海家化联合股份有限公司 首席科学家
李秋小		中国日用化学工业研究院 副院长	吴宏刚		安徽全力化工股份有限公司 总经理
李英		山东大学化学与化工学院 教授	吴惠平		轻工业杭州机电设计研究院 副院长
李智钢		杭州传化日用品有限公司 生技部部长	夏咏梅		江南大学化学与材料工程学院 教授
连工宝		江苏飞翔化工集团 经理	许峥		花王(中国)有限公司 法规部部长
林尚鹏		广州蓝月亮实业有限公司 研发部经理	杨作毅		广州立白企业集团有限公司 副总裁
刘国彪		湖南丽臣实业股份有限公司 总工程师	张彪		河南省矛盾日化股份有限公司 总工程师
刘海刚		辽宁华兴集团化工股份公司 董事长	张贵民		上海合丽亚日化技术有限公司 总经理
刘伟毅		上海制皂有限公司 质检科经理/技术中心主任	张辉		北京绿伞化学股份有限公司 副总经理
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	张剑		山西大学化学化工学院 教授
刘佐		丰益油脂化学(东莞)有限公司 总经理	张蕾		上海和黄白猫有限公司 副总经理
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
任林松		中国石油抚顺石化公司洗涤剂化工厂 副厂长	周玉成		诺维信(中国)投资有限公司 资深研发经理
沈宏		中轻化工股份有限公司 总工程师			



17 本刊特稿 | Special Report

坚持创新 蓄积行业永续发展动能

许多不断积蓄着强大动能的企业，在释放动能中得以持续发展，而这些发展中的企业汇聚成行业的蓄能并推动着行业持续发展。

新技术新产品 | New Technologies & Products

P33 化学降解表面活性剂的开发

P47 低泡高效浓缩洗衣液的研制

应用与研究 | Research & Development

P51 不同材质的餐具和油污关系的研究

P56 碳酸单甲酯季铵盐在棉织物上的吸附性能研究

P61 螯合型洗涤剂柠檬酸一氢钠与Ca²⁺离子螯合机理的理论研究

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、教育等单位和地方协会组成。

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，推动技术创新和产业升级，为洗涤用品行业的可持续发展营造良性竞争环境。

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）、餐具果蔬洗涤剂和硬表面清洁剂（如油烟净、玻璃/家具/卫生间清洁剂等）；3. 工业和公共设施清洁剂，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）和专业洗衣用洗涤剂。

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

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

入会热线：010-65271583转8012



29 新技术新产品 | New Technologies & Products

来源于微生物的生物表面活性剂

越来越多的生产和使用表面活性剂的公司开始寻找石油衍生物的替代品，实现可持续发展。微生物生产的生物表面活性剂为此提供了一个更有价值的解决方案。

社 长： 郑舞虹
副 社 长： 王 燕 潘从智
主 编： 潘从智
编 辑： 张华涛 边 峰 潘 华 杨 琳
广告经理： 王 皓 潘 华
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： 2015年2月（总第168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

综述 | Review

P65 肥皂的结构和相行为

P78 三嗪型二苯乙烯荧光增白剂的研究进展

国外资讯 | Overseas' Information

P85 “新型酶溶液有助于洗涤剂厂商开发个性化产品”等12则

专利文摘 | Patent

P88 “皂液”等20则

简讯 | Newsletter

P28 岁末年初中国洗协与会员企业和相关单位
频频互动

P32 立白集团2014年质量工作总结会议在天津召开

P40 宝洁向联合利华出售旗下两品牌

P50 Growing Naturals公司推出天然洗衣液

P55 标委会召开2014年全体会议暨标准审查会

P64 联合利华（四川）全球生产基地正式投产

P84 全球胺类产品市场2020年将达到140.7亿美元

P84 狮王公司开发餐具用纳米洗涤新产品

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。作者著作权使用费已与本刊稿酬一次性给付，本刊可以授权有关合作单位使用。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意我社上述声明。如作者不同意将文章输入上述数据库，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 Report

17 Insist innovation to accumulate a constant kinetic energy for China cleaning industry

New Technologies & Products

29 Bio-surfactants from microbes

33 Development of chemocleavable surfactants

47 Development of high efficient compact laundry liquid with low foam

Research & Development

51 Study on the relationship of dishware with different materials and grease

56 Adsorption of methyl carbonate quaternary ammonium salt on cotton fabric

61 Theoretical study on the chelating mechanism of chelating washing auxiliaries
citric acid disodium hydrogen and Ca^{2+} ion

Review

65 Soap structure and phase behavior

78 Study development on triazine diphenyl ethylene fluorescent whitening agent

Overseas' Information

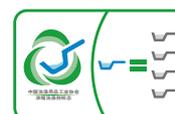
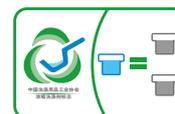
85 New enzyme solutions help detergent manufacturers tackle regionally relevant stains, etc.

Patents

87 Liquid soap, etc.

Newsletter

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



坚持创新 蓄积行业永续发展动能

中国洗涤用品工业协会理事长 郑舞虹

2014年被很多人称为全面深化改革的元年。李克强总理在2014年APEC财长会上指出，中国经济经过三十多年的快速发展，已经不再单纯追求速度，而是更加注重结构优化和转型升级，要的是更有质量、有效益、合规律、可持续的增长。中央经济工作会议明确指出，我国已进入经济发展新常态，认识新常态、适应新常态、引领新常态是当前和今后一个时期我国经济发展的大逻辑。工信部苗圩部长指出：“工业是我国经济的根基所在，也是推动经济发展提质增效升级的主战场。我们必须准确把握经济发展新常态，坚持走新型工业化发展道路，推进信息化和工业化深度融合，努力发挥工业在促进经济增长、结构优化和动力转换中的主力军作用。”

面对当前放缓的宏观经济形势，飞快变化

的市场和渠道以及移动互联网和大数据等新思维的冲击，每一个企业领导者都在探索如何转型升级以适应新的市场形势。有人问：我们行业、企业要做到可持续发展，关键是什么？有人答：不断积蓄发展动能。许多不断积蓄着强大动能的企业，在释放动能中得以持续发展，而这些发展中的企业汇聚成行业的蓄能并推动着行业持续发展。企业无论大小，其持续发展的考量，只有动能推动的活力强或者弱。那么不断蓄积动能靠的是什么？习主席指出：唯改革者进，唯创新者强，唯改革创新者胜！有人问：洗涤用品行业属于哪类产业？有人答：应该是民生产业吧。是的，我们从事的行业是百姓日常生活不可或缺清洁用品，当然是民生。但我们的行业也是供大于求，充分市场化的行业，行业内充斥着激烈的

市场竞争，寻找和满足、提升消费者需求的产品应该是竞争的焦点。因此，创新就要专注所从事的行业并做细、做精。

下面，就行业2014年的运行情况和有关问题与大家分享和讨论。

1. 2014年我国洗涤用品行业运行情况

1.1 洗涤用品主要产品产量

从产量看，根据国家统计局统计，2014年“肥皂及合成洗涤剂制造业”规模以上企业合成洗涤剂产量累计为1228.68万吨，同比增长10.77%；其中合成洗衣粉产量为468.26万吨，同比增长2%；液体洗涤剂产量为760.42万吨，同比增长16.96%。据行业统计，全年肥（香）皂产量为90万吨，增长2%。

图1是2014年1~12月洗涤用品主要产品产量增长情况。目前总产量的增长低于2013年（14.70%），洗衣粉比2013年（2.69%）略有下降，液体洗涤剂随着基数的加大，增速显示放低，低于2013年9个百分点（26.07%），但依然保持了较高的增速。

1.2 洗涤用品行业经济数据

从行业经济数据看，国家统计局共对372家规模以上企业进行了统计，规模以上企业数同比增长了2.48%，行业资产总计926.63亿元，同比增长9.24%，负债总计467.66亿元，同比增长11.16%，资产负债率为50.47%；流动资产净值578.35亿元，同比增长6.39%，与总资产比为62.41%；主营业务收入为1700.3亿元，同比增长了5.3%；利税总

表1 2014年洗涤用品行业产品产量

产品名称	产量（万吨）	同比±%	2013年±%
合成洗涤剂	1228.68	10.77	14.70
其中：合成洗衣粉	468.26	2.00	2.69
液体洗涤剂*	760.42	16.96	26.07
肥（香）皂**	90	2	3.5

* 液体洗涤剂包括家居及工业公共设施清洁剂等；** 肥（香）皂产量为协会信息统计中心统计。

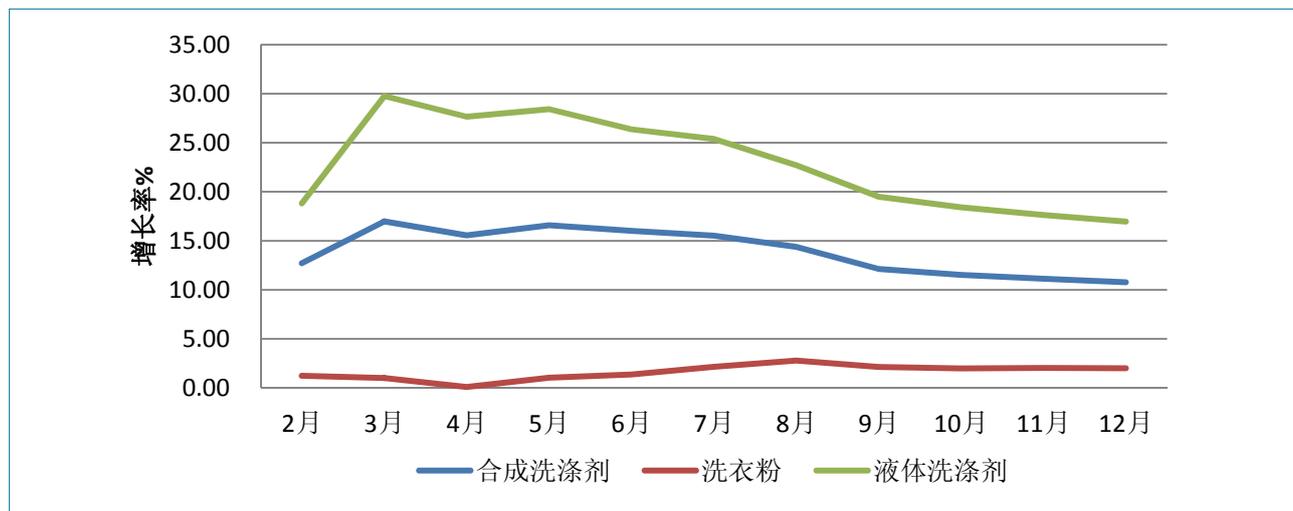


图1 2014年1~12月洗涤用品主要产品产量增长情况

额为228.35亿元，同比减少了13.95%；利润总额144.56亿元，同比减少了12.99%，主营业务利润率为8.5%；应收帐款净额117.66亿元，同比增长9.18%，占流动资产净值的20.34%；产成品库存49.07亿元，同比增长18.77%；主营业务成本（销售成本）1225.55亿元，同比增长11.28%，销售费用239.82亿元，同比减少3.08%，管理费用78.05亿元，同比增长3.77%，财务费用9.01亿元，同比增长43.99%，利息支出8.76亿元，同比增长17.23%，亏损企业亏损额4.78亿元，同比减少12.91%，行业亏损面为9.68%，同比减少了1.19%。

图2显示了2014年1~12月洗涤用品行业效益增长情况，主营业务收入基本保持平稳增长，增长率维持在4~7%之间。利润、利税则是一路下降，显示行业盈利能力不足。同2013年比，主营业务收入增长高出不到两个百分点，但利税总额和利润总额负增速却进一步大幅度分别下降14个和13个百分点，主营业务利润率下降了1.5个百分点。

图3显示了2014年1~12月洗涤用品行业各项费用增长情况，其中销售成本（主营业务成本）持续增长，比2013年增长了3.2个百分点，超过了

主营业务增长近6个百分点，同时，财务费用同比增长较快。这些均影响到行业盈利能力。

1.3 洗涤用品行业主要原料价格情况

如图4所示，2014年1~12月洗涤用品行业主要原材料油脂、烷基苯及相关表面活性剂价格均呈现下降趋势。

其中以棕榈油和棕榈仁油为代表的油脂原料开启了下行通道，棕榈仁油价格由年初的10000元/吨下降到7000元/吨，降幅达到30%。AEO降幅达到23%，AES降幅达到20%。

受石油等大宗原料价格下降，以及市场选择性需求变化影响，烷基苯价格逐步回落，价格由年初的13600元/吨，降至11300元/吨，降幅达到17%，LAS降幅达到9%。

1.4 洗涤用品行业主要产品及原料进出口情况

表3、表4列出了2014年洗涤用品行业主要产品及原料进出口情况。

肥（香）皂进口量5.9万吨，同比增长5.15%，进口金额9981万美元，同比增长15.27%；出口量22.13万吨，同比增长6.79%，出口金额40988万美元，同比增长0.35%。

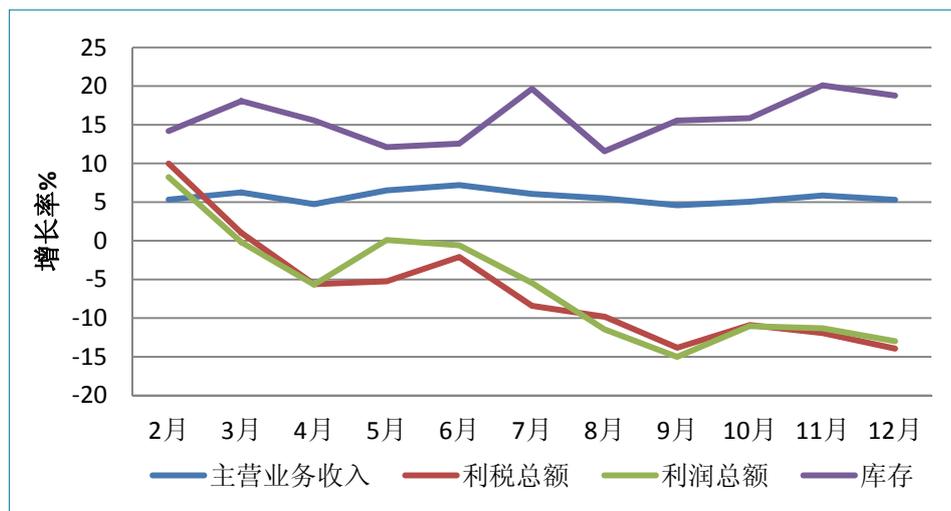


图2 2014年1~12月洗涤用品行业效益增长情况

合成洗衣粉进口0.35万吨，同比增长64.11%，进口金额611万美元，同比增长84.29%；出口量45.4万吨，同比增长7.35%，出口金额37435万美元，同比增长14.14%。

表面活性剂进口量28.23万吨，同比增长0.79%，进口金额70335万美元，同比增长2.88%；

表2 2014年1~12月洗涤用品行业经济数据

项 目	1~12月累计	同比(±%)
企业数	372家	2.48
资产总计	926.63亿元	9.04
负债总计	467.66亿元	11.16
资产负债率	50.47%	-
流动资产净值	578.35亿元	6.39
流动资产与总资产比	62.41%	-
主营业务收入	1700.3亿元	5.3
利税总额	228.35亿元	-13.95
利润总额	144.56亿元	-12.99
主营业务利润率	8.50%	-
应收帐款净额	117.66亿元	9.18
应收帐款净额与流动资产净值比	20.34%	-
产成品存货	49.07亿元	18.77
主营业务成本(销售成本)	1225.55亿元	11.28
销售费用	239.82亿元	-3.08
管理费用	78.05亿元	3.77
财务费用	9.01亿元	43.99
利息支出	8.76亿元	17.23
亏损企业亏损额	4.78亿元	-12.91
企业亏损面	9.68%	-1.19%

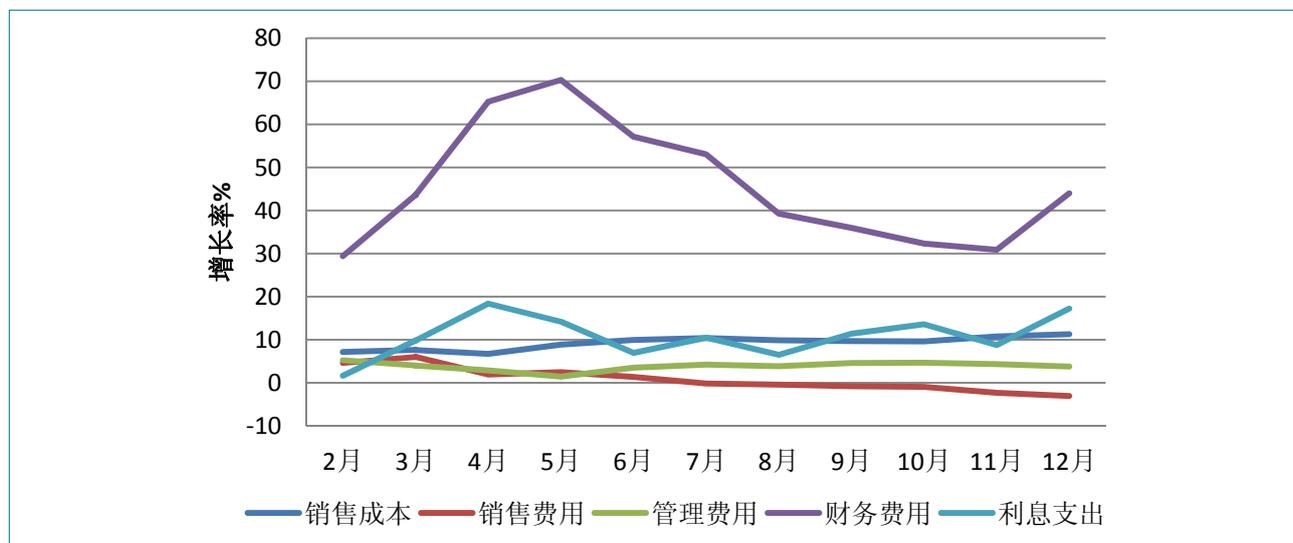


图3 2014年1~12月洗涤用品行业费用增长情况

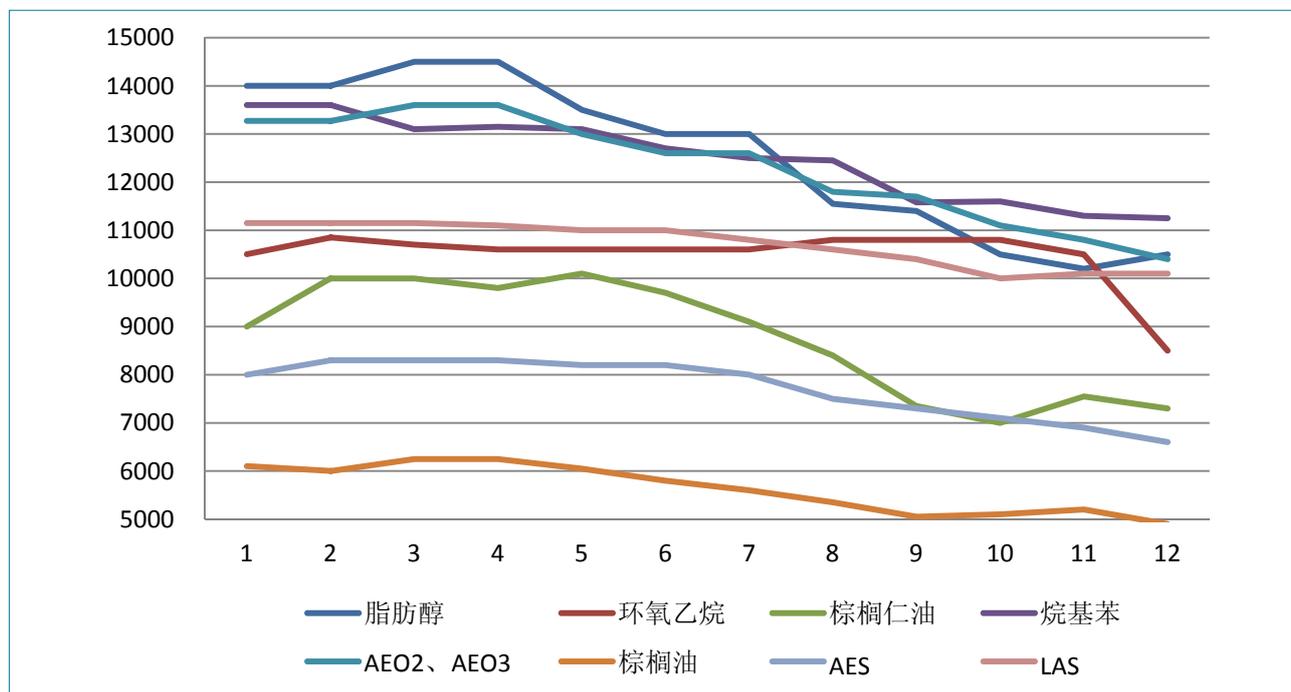


图4 2014年1~12月主要原料价格情况

表3 2014年洗涤用品行业主要产品及原料进口情况表

商品名称	进口量		进口金额	
	吨	同比%	万美元	同比%
牛、羊油脂	143138.12	12.00	11678.00	5.97
其他牛、羊脂肪	6356.57	92.05	716.50	59.48
初榨的棕榈油	4952.87	-95.45	365.06	-95.64
棕榈液油(熔点19℃~24℃)	3962420.78	-16.82	328836.76	-17.35
棕榈硬脂(熔点44℃~56℃)	1354408.06	22.58	108948.48	29.58
其他棕榈液油及其分离品	2109.12	181.79	205.24	165.35
初榨的椰子油	30650.09	0.48	4024.59	57.57
其他椰子油及其分离品	108612.93	8.44	15138.07	53.66
初榨的棕榈仁油或巴巴苏棕榈果油	125378.96	-33.33	13732.76	-10.73
其他棕榈仁油或巴巴苏棕榈果油及其分离品	371072.72	-12.91	42432.13	13.73
植物油、脂及其分离品	110257.63	14.60	14777.02	14.53
粗甘油	794814.23	35.87	27611.81	29.15
其他煤油馏分	226802.57	-83.33	25232.74	-82.99
其他三磷酸钠(三聚磷酸钠)	317.98	-32.44	71.99	-14.11
硅酸复盐及硅酸络盐	3464.90	31.12	1368.12	53.63
十二烷基苯	4240.47	-54.99	803.37	-55.27

表3 2014年洗涤用品行业主要产品及原料进口情况表(续)

商品名称	进口量		进口金额	
	吨	同比%	万美元	同比%
十二醇、十六醇及十八醇	33145.24	10.37	5576.43	24.45
丙三醇(甘油)	164197.46	66.59	12380.96	42.81
壬基酚	2647.66	76.75	468.48	67.61
硬脂酸(29157010)	5082.02	166.13	753.46	105.99
一乙醇胺	24580.18	0.00	3260.37	5.79
二乙醇胺及其盐	42777.34	24.72	6154.85	26.49
三乙醇胺	49269.10	-1.51	7091.96	-2.79
洗发剂(香波)	10719.50	20.80	6187.80	36.34
香浴盐及其他沐浴用制剂	11790.68	24.26	5376.49	25.21
盥洗用条、块状或模制形状的肥皂及有机表面活性产品及制品	8944.99	18.14	3723.58	14.25
洗衣皂	9458.09	37.44	1558.29	57.50
其他条、块状或模制形状的肥皂及有机表面活性产品及制品	15752.84	49.20	2371.45	42.60
其他形状的肥皂	24799.38	-20.15	2328.20	-15.27
洁肤用的有机表面活性产品及制品	3323.93	7.30	2543.87	13.24
阴离子型有机表面活性剂	55676.93	-1.25	13856.80	-1.27
阳离子型有机表面活性剂	9626.59	0.77	3506.69	-10.44
非离子型有机表面活性剂	210273.68	1.13	51138.12	4.99
其他有机表面活性剂	6768.14	7.61	1833.71	7.33
零售包装合成洗涤粉	3528.19	64.11	611.60	84.29
其他零售包装的表面活性剂制品、洗涤剂(包括助洗剂)及清洁剂	46959.60	35.28	17537.99	18.89
未列名表面活性剂制品、洗涤剂(包括助洗剂)及清洁剂	93420.20	2.52	42578.80	7.00
碱性蛋白酶	1070.57	40.27	756.83	27.15
碱性脂肪酶	285.98	-37.53	604.52	6.05
混合烷基苯及混合烷基萘	25156.97	5.96	4298.05	5.13
硬脂酸(38231100)	238975.03	3.94	23967.27	11.52
油酸	12958.09	8.39	1951.36	9.17
其他工业用单羧脂肪酸	584097.93	0.82	51664.62	27.26
工业用脂肪醇	263082.96	-2.40	39224.59	5.03

表4 2014年洗涤用品行业主要产品及原料出口情况表

商品名称	出口量		出口金额	
	吨	同比%	万美元	同比%
其他煤油馏分	28139.08	-	3026.38	-
其他三磷酸钠（三聚磷酸钠）	176879.50	-11.82	17051.19	-12.49
硅酸复盐及硅酸络盐	61381.82	-8.60	2848.31	-9.48
十二烷基苯	15.33	-	4.13	-
十二醇、十六醇及十八醇	2213.18	-23.98	492.16	-10.00
丙三醇（甘油）	3549.13	-27.95	313.96	-31.17
硬脂酸（29157010）	580.59	24.53	71.37	-9.08
洗发剂（香波）	66100.93	-10.23	14584.04	-8.26
香浴盐及其他沐浴用制剂	99360.24	2.85	21578.23	7.29
盥洗用条、块状或模制形状的肥皂及有机表面活性产品及制品	24076.03	11.46	6928.44	9.33
洗衣皂	33473.45	1.05	6378.46	9.51
其他条、块状或模制形状的肥皂及有机表面活性产品及制品	124375.82	-6.48	23263.94	-12.07
其他形状的肥皂	39405.04	101.74	4417.61	98.13
洁肤用的有机表面活性产品及制品（液状或膏状并制成零售包装的）	69609.13	-7.51	11378.85	-5.92
阴离子型有机表面活性剂	173544.90	17.41	26378.05	18.58
阳离子型有机表面活性剂	81095.91	10.05	17851.94	6.99
非离子型有机表面活性剂	118366.75	16.71	26725.42	16.00
其他有机表面活性剂	55921.91	7.52	10973.78	5.17
零售包装合成洗涤剂	454006.51	7.35	37435.31	14.14
其他零售包装的表面活性剂制品、洗涤剂（包括助洗剂）及清洁剂	194653.76	-1.42	44185.53	13.59
未列名表面活性剂制品、洗涤剂（包括助洗剂）及清洁剂	184398.74	4.78	25107.50	10.15
碱性蛋白酶	344.16	61.95	123.73	0.08
碱性脂肪酶	10.81	-3.48	37.65	24.23
混合烷基苯及混合烷基萘	176970.39	46.00	29835.74	37.94
硬脂酸（38231100）	6248.26	-2.74	735.97	-1.75
油酸	1445.09	14.46	193.91	1.69
其他工业用单羧脂肪酸	27976.41	35.93	4456.23	23.34
工业用脂肪醇	2221.41	4.59	604.10	52.60

出口量42.89万吨，同比增长14.4%，出口金额81929万美元，同比增长13.16%，其中，阴离子表面活性剂和非离子离子表面活性剂出口增长幅度较大。

油脂进口方面，椰子油进口量基本与去年持平；棕榈硬脂和牛羊油进口均有不同程度的增长。

2. 2014洗涤用品行业运行特点

2.1 国家宏观经济状况对行业发展带来压力

2014年有幸与许多同仁朋友有过交流，大家比较一致的感觉是发展艰难，整个宏观经济下滑从市场到心里均给大家带来一定的影响，我们行业的数据也再一次验证了行业运行同步于宏观经济的变化。

国家已经发布了2014年全年经济数据。大家会发现，从2010年始，GDP、CPI、投资增速和社会消费品零售总额增速逐年下降；2014年GDP降至2009年以来最低的7.4%；制造业PMI持续临界点的位置（50.1%）；出口总额增速（4.9%）大幅下滑；PPI处于低位波动（-3.3%）；社会消费品零售总额增速为2006年以来最低水平（12.0%，实际增长10.9%），且全年呈现地位运行趋势。上述数据表明宏观经济下行压力较大。

同时洗涤用品行业数据显示，行业整体运行不如去年，主营业务利润率逐年下降，持续降至8.5%，主营业务收入虽增长了5.3%，但主营业务成本增长了11.28%，各种费用也不同程度有所增长，尽管主要原材料价格相对偏低，但高企的成本压力依然严重影响了企业的盈利水平；从产品结构看，液体洗涤剂产品一枝独秀，仍然受到市场的强劲追捧，成为洗涤用品行业发展的主导产品；从产量看，总量接近15%的增速说明市场对洗涤剂的需求有增无减，这量的增加是否主要来

自城市化进程带来的消费增长？可以探讨。同时数据也提出了一些更严重的问题值得思考：如：产品价格合理吗？产品结构适宜吗？产品品质符合吗？如果这样持续下去，行业能健康持续发展吗？从进出口数据看，多项产品进口均有大幅增长，有的产品虽然基数较低，但趋势可观，究其原因，进口产品多为特色、高质量品种，即便肥皂、洗衣粉等传统产品形态亦如是；而出口方面，除了个别产品外，增速均不同程度放缓。这些都值的我们很好关注和深思，在探索产品创新方面得到启发。我们行业要多关注增长动力的转换和发展方式的转变。

2.2 融资难、用工难等依然困扰企业

随着国家经济进入“新常态”，企业也全面进入“高成本时代”。融资难、用工难、税负重等问题依然严重，特别是中小企业，资产抵押品不足、经营状况不稳定，获得贷款更加困难，有许多不得已而借贷利息更高的民间借贷；对于用工，近年来企业用工成本每年以20%—30%的速度在提升，普遍面临招工难、用工贵和留不住的问题；税负方面，除了缴纳税款，还要承担教育附加税、水资源税、残疾人就业金，以及工商、环保、卫生、质检、公安等部门征收的行政性收费；再加上资金、土地、原材料、资源环境等因素的影响；给企业，特别是中小企业带来了较大的压力，许多中小企业主动积极地寻求各种合作，谋求生存和发展。

2.3 液体洗涤剂市场良莠不齐，行业非理性竞争加剧

受到方方面面的挤压，使众多中小型日化企业转向似乎还有利润、且似乎技术入门门槛低的洗衣液产品，使得液体洗涤剂市场产品质量良莠

不齐，在二、三线市场存在较多的低档甚至是伪劣产品，这些产品不仅影响行业正常发展，更损害消费者的利益。

另外行业过剩的产能导致激烈的价格竞争，各企业促销力度加大，也一定程度上加大了行业整体利润率的下降。在此再次呼吁：要理性竞争，避免重蹈过去恶性的价格竞争带来的恶果。

2.4 主要原料价格持续走低，原料企业产品结构亟待调整

主要原料产能过剩以及近几年新加盟的大宗原料生产企业，使产品企业有了更广阔的选择空间；主要原料价格的持续走低，又使下游企业订货更加审慎。两头相夹，使竞争更加加剧，带来原料市场的大幅度波动，销售量大起大落，销售价格不见回暖，原料供应商叫苦连连，上下游企业正常经营受到较严重的影响。对于供应商而言，能在激烈的竞争中保证高品质的原料供应是立足之本，对于购买方而言不可一味追求低价，而应该以品质为首，上下游之间保持良好的战略合作关系有利于企业健康发展，有利于行业健康发展。同时，形势迫使原料企业反思，重眼前利益而轻产品开发不可取，调整产品结构，提升品质，开发新品势在必行。

2.5 现代化装备促企业提升

近年来，业内更多的企业领导者意识到了先进装备的重要作用。因为，伴随着社会的进步，企业不仅需要更多地承担社会责任，而且需要满足消费者对产品品质不断提出的高要求。因此，企业在安全生产、节能降耗、减排环保、品质保证、以及降低生产管理成本等方面均面临着更高标准的挑战，而先进的技术装备是这些方面的基础保障。国家促“两化融合”，强调工业化和信

息化并重，在现代化企业建设上就要从技术、装备、信息、管理等多方面向世界先进水平看齐。

2.6 行业共识产品发展方向

近年来，消费者对生活品质的追求日益提高，就民生产品而言，健康和环保产品成为研发主旋律。对我们行业而言，绿色、高效、环保型新原料的应用，安全、省水易漂洗、低温洗涤、高效浓缩产品等的开发已成为行业共识。问题是如何突破眼前利益的桎梏，放眼长远发展去推动新品上市和引导消费却还尚待时机。可喜的是，行业骨干企业已意识到转型升级是企业发展的根本所在，尤其在技术创新、品牌和产品的整合升级方面均投入较大，也获得了一定的收益。据了解，2014年这些企业在高附加值、新产品收益上均有较大提升，2015年将继续发力。

2.7 互联网营销成为潮流

在我国移动互联网的人口红利日渐显现，2014年移动互联网用户达到8.75亿，且用户年龄已代际转换，80后、90后以及极具潜力的00后成为或将成为网络消费的生力军（被称为“手指一族”）。随着移动互联网的高速发展，电子商务、物流快递等新产业新商业模式迅速壮大，冲击着所有的商业模式。我们行业的众多企业通过融入、尝试、接触等多种方式，加入了网络营销等电子商业运作的队伍，更加专业化、个性化的产品有了发展空间，部分地域品牌进入了网络品牌前列，线上品牌新模式正在悄然崛起。网络品牌的培育，产品的私人订制服务，为更高附加值、更专业、更个性的小众产品带来了更广阔的市场营销平台，为许多企业做专做强提供了手段，它让很多人看到了“弯道超车”的希望。在此平台上随之而来的，对于更多的中小企业而

言，研发技术成为其发展的主要瓶颈。

2.8 安全生产是企业管理的重中之重

2014年我们协会会员单位发生较严重的安全生产事故有四、五起，这些事故告诉我们：切实建立完善的安全生产体系和落实实施是企业生产管理重中之重，制定制度要不放过细节，开展安全教育的同时要严格执行，实行“红线”管理。它警示我们：先生产后治理的时代已经过去了，安全生产、环境保护、质保体系、研究开发，诸多方面精准管理不是空谈，是必须扎扎实实地落实。

2.9 不断完善消费品市场行为规范

国家着力推进依法治国，以法治助推经济发展。对消费品市场也在不断完善着其行为规范。在对企业诚信管理，对与百姓生活密切相关的食品、药品、化妆品、日用消费品等民生产品，以及更多的化学品、危险品等的管理正在日益加强，随着国家法规和监督措施的不断完善，将进一步促使更多企业加强自律，从生产到产品到消费者的每一个环节都要货真价实。例如，拿产品而言，产品标准、品质等要经得起消费者的质疑，广告宣传、标签标识等要经得住消费者和监督部门等市场的拷问。

3. 坚持创新 蓄积行业永续发展动能

做企业的价值观一定是为消费者、为市场、为社会提供好的产品，通过实现价值获取利润，在重复上述活动中使企业得以持续发展和壮大。企业无论大小都有自己的定位，包括产品的定位、市场的定位，都有发展方向和目标。企业做得好与不好，衡量标准不只是规模多大，是否领军，比这些更重要的是企业是否具有持续发展的

动力，能否做到百年不衰，这就需要专注自己所从事的事业，并努力做细、做精、做强。

3.1 专注研究消费者的需求

对消费者需求的研究是企业永远的话题。

3.1.1 消费差异

我国幅员辽阔，人口众多，区域发展的差距决定了消费层次的差异，人均收入的高低决定了消费水平的差异，年龄层次的区别决定了消费喜好的差异。消费者在自己所生活的区域内形成了各自不同的消费需求和消费习惯。

3.1.2 消费需求

城镇化的快速推进，使得需求持续增长。2014年，全国居民消费价格总水平比去年同期上涨2.0%；社会消费品零售总额262394亿元，同比名义增长12.0%，实际增长10.9%；全国网上零售额27898亿元，同比增长49.7%；城镇消费品零售额226368亿元，同比增长11.8%；乡村消费品零售额36027亿元，增长12.9%。我们可以预计未来消费需求的增长与人均收入增长、城市化推进将形成稳定的同步关系。

3.1.3 消费追求

目前，国人已达到衣食住行的基本满足，但发展型、享受型的消费空间还很大。对于洗涤用品而言，消费者获得洁净、健康成为时尚，并将其贯穿于整个生活的点点滴滴之中。如：特殊污垢的去除，随时对手及接触过的东西的清洁，对厨房包括锅碗水垢、糊垢等的去除等等。消费者最看重健康、环保，追求省水、省电、省时、省力。

3.1.4 消费观念

消费者的消费观念在不断进步，消费行为为更加理性和科学，辨别真伪的能力在不断提升，加之国家法制的进步，忽悠消费者的产品终将无立

足之地。

3.1.5 消费方式

随着移动互联网技术应用的快速扩张，消费者的消费方式发生了巨大变化。以2014年双十一为例，仅天猫商城一天实现571亿，其中城市占1/3，农村接近1/10，并实现了国内外产品及购物同一平台。必须承认，我们所处的是全球化、移动互联网时代，网上消费正在成为主流，资源的大批量集中和大数据相结合，使得成本更低，服务更好，也成就了小米等一批企业和品牌。这个时代对人们的生活方式正在产生根本的改变。

以上为我们细分市场，精确定位产品和营销提供了良好的机会。我们有不少企业已经主动开始转型和改革，他们从互联网公司的思维理念与经营模式的创新中受到启发，开始更加注重用户，明确提出从竞争导向向消费者导向的转型，推进日化产品对消费者的服务。

3.2 细分市场，将产品做精

所谓细分市场也是由消费者来决定的。当企业确定了自己的消费者是谁，也就确定了市场。企业确定的消费者群体越细，市场分配也就越细，随之而来提供的产品品种也就越细。不是所有的企业都要追求规模化、多元化、大品牌化，而是要量力而行，适合自己的就是最好的，关键是要选准适合自己的高含金量的细分市场部分，然后向德国制造商学习，把这块市场及产品做专，持续创新牢牢把握。同时品牌培育要跟进，品牌也是可以细分的，可以是专域的。对于产品，阳春白雪型产品要开发、下里巴人型产品要改革塑形，哪个更适合你？把产品做精需要：洞察用户需求和拥有先进技术同时具备，从而形成产品创意，进行产品开发、生产制造、上

市销售，最终形成标准、打造品牌。持续创新把握市场则需要不断推出具有原创性（自主知识产权）、新颖性（更加细分市场）、科学性（产品功能和成本的协调统一）、安全性（健康环保）、时尚性（使用便捷而令人愉悦）等的优质产品。

3.3 坚持创新，与时俱进，掌握市场，把企业做强

有人说这个世界唯一不变的就是变化，我们每往前一步都会面临新的选择。全球化、移动互联化不仅改变着人们的生活方式，企业的发展也将产生根本的改变。对于企业经营而言，电子商务应该是商务的电子化，对我们行业企业而言，应着眼考虑、认真研究现有的商务平台哪些环节可以用互联网电子商务手段解决，在产业链、供应链之间，研发、设计、制造、品牌、营销的价值链体系上应用互联网技术形成集成、合作、协作的运作，与时俱进，掌握市场。

以电商为例，电商的本质就是零售。刘强东曾说：零售之王的秘密武器是供应链+大数据+用户体验，小米成功的核心就是用互联网技术把供应链的效率提升，从而降低了成本，形成价格优势。我们也看到，有些大批发市场正在集体转型，转型的方向就是应用互联技术将大批发转向大零售。纳爱斯的庄总在2014年的肥皂、洗涤剂分会年会上曾说：“产品品种的更迭和销售渠道的改变，对我们生产企业来讲均可称市场的转移，如果在这个过程中不跟着转，哪家企业能承受和担当？”“互联网平台会淘汰一切不合适的商业环节和不转型的生产企业，也会快速滋生更大的品牌和更有价值的企业，这就是互联网革命给大家一个新的共同平等的起跑线”。2014

年11月19~21日，在浙江乌镇召开了世界互联网大会，我认为其核心内容之一就是“共享”，互联网将整合世界资源供社会共享，所有人及机构将参与或被迫参与到资源整合之中，如能顺势而为，即可达到良好收益。

企业跟企业之间是不一样的，不可能有固定的模式，每个企业必须按照自己的路子、按照自己所处的环境、所具备的条件给自己设定出做长久的策略。依然拿销售举例，我们的产品销售目前主要还是渠道模式，网销、专卖、商超、批发、代理等多种销售模式在何时、何地、如何组合没有普遍规律，需要企业创新。

总之，创新是行业企业发展的根本之路，创新是技术创新，更是体制机制创新、管理创新、模式创新。企业必须加快结构调整和转型升级，与时俱进调整好自身的战略和发展节奏，掌握市场，做强企业。

最后呼吁，在创新发展的过程中我们需要有一个共同利益的底线，这个共同利益包括：消费

者的利益、上下游企业的利益、行业健康发展的利益、以及企业自身的利益等等，这个底线就是行业健康发展的防线。我们不能单纯满足市场的所谓现状，所谓消费者、购买者低价格的诉求，如果一味迎合所谓低价去做，一定会导致产品质量问题，损害消费者利益的同时，也扰乱了市场秩序，这样的企业也将走向尽头，我们行业里曾有过沉痛的教训。我们共同来保护这个防线，就是保护消费者的根本利益，就是保护我们行业的利益。我们应共同努力构建全产业链企业之间的互信、包容、合作、共赢的伙伴关系，依靠自主创新，解放思想，发扬求特思维，求精思维、求需思维，在保持发展中低端优势的同时，努力占领高端市场，创造新的竞争优势。

行业要行稳致远，必须蓄积永续发展动力，着眼提质增效，坚持创新驱动。随着国家法治化的进程，真正意义上的行业自律将来临，我们应做好准备，勇于担当起重要转折期行业转型升级的历史责任，引领行业持续发展。

简讯

岁末年初中国洗协与会员企业和相关单位频频互动

【本刊讯】2015年1月29日，国家商检局刘金龙处长专程到访中国洗协，就油脂进口商检有关问题听取了协会的意见和建议。近期，协会还相继接待了江西金溪县政府、江苏泰兴开发区管委会、马来西亚棕榈油委员会等单位来访。

2015年1月11日，中国洗涤用品工业协会郑舞虹理事长应邀出席了青蛙王子（中国）日化有限公司成立20周年庆典活动。庆典活动期间，郑理事长参加了福建省日化商会组织的企业座谈会，在会上介绍了中国洗协近期主要工作安排，并与企业代表一齐讨论了目前的日化市场及企业的关注点。活动过后，郑理事长走访了双飞日化、源龙日化、汇盈化学等公司，了解当前企业运营情况和大家普遍关心的问题。

2014年12月18日，壳牌（中国）有限公司销售经理朱有璋先生以及东方蚬壳化学（新加坡）有限公司商务经理陈发豪先生拜访了中国洗协，与郑舞虹理事长等就表面活性剂和洗涤剂行业现状及未来发展等进行了探讨。就介绍，壳牌公司在新加坡投资新建了一套乙氧基化项目。该项目以东南亚地区出产的天然脂肪醇为原料，主要生产AEO系列非离子表面活性剂，目前产能为4万吨/年。随着2015年新建产能开车试运行，届时总产能将达到18万吨/年。

此外，近期中国洗协负责人还相继接待了立白、诺维信、宝洁、安洁康、巴斯夫等会员企业的到访，双方进行了有益的沟通和交流。



来源于微生物的生物表面活性剂

Inge Van Bogaert, Wim Soetaert

越来越多的生产和使用表面活性剂的公司开始寻找石油衍生物的替代品，以实现可持续发展。微生物生产的生物表面活性剂为此提供了一个更有价值的解决方案，因为其通常以可再生资源如糖、植物油、甚至废水为原料，由细菌或酵母菌经过天然发酵工艺而生产出来。而且，这些表面活性剂可完全降解，生态毒性较低。

研究最多的生物表面活性剂有鼠李糖脂、槐糖脂、海藻糖脂、纤维二糖脂、甘露糖赤藓糖醇酯、表面活性肽和

Emulsan等。除最后两种外，其余均为糖酯类化合物，其也是生物表面活性剂中最主要的品类。除了用作表面活性剂，有研究称这些物质还具有抗菌、防霉、抗滤过性病原体等特性，可用作免疫调节分子、粘合剂、生物膜干扰素，甚至还可用于疫苗以及基因治疗等。

挑战与机遇

尽管这些生物表面活性剂有着诸多优点，但是其要进行广泛应用受三方面因素制约：熟知程度低、价格偏高以及缺

乏结构多样性等。

在当今知识爆炸的时代，熟知程度低这一因素正在被越来越多的论文及出版物所削弱。包括跨国公司在内的一些公司也正在逐步增强对生物表面活性剂的认识。

生物表面活性剂目前的价格比传统产品要高出很多，其价格的差异主要是由生物表面活性剂生产量较低造成的。随着生物表面活性剂产量的增长，这一价格差有望大幅下降。

相比之下，结构多样性缺乏这一因素较难取得突破。然

而，由于一些特殊应用要求表面活性剂分子具有独特的性能和应用，因此产品结构多样性尤为重要。鉴于此，产品配方师需要有多种不同分子结构的产品供选择和配伍。

化工行业已经成功地开发出了具有众多用途的各种传统表面活性剂，但是生物表面活性剂却不然。由于微生物生产的生物表面活性剂的结构与其生产所用有机体及生物化学路径相关，因此很难改变。这一局限性使得生物表面活性剂与化学方法生产的表面活性剂有着极大的不同，后者通过改变一个官能团就可以轻易地改变结构（如将长链脂肪酸替换为短链脂肪酸）。这一局限性造成的结果是，依靠天然菌株，只能有一小部分生物表面活性剂可以进行工业化生产和应用。目前，市场上仅有槐糖脂、鼠李糖脂、甘露糖赤藓糖醇酯。

槐糖脂的生物合成

槐糖脂是最有发展前景的生物表面活性剂。它可以由葡萄糖和植物油在非致病酵母菌 *Starmerella bombicola* 的存在下，以超过400g/L的产率进行

生产。该酵母菌与蜜蜂和花朵有关。槐糖脂由糖端基槐糖构成，该槐糖是一个由两个葡萄糖组成的 β -(1,2) 二糖，共价连接到一个长链羟基脂肪酸上（见图1）。在分子上可以发生两种酯化反应：1) 在槐糖的C6'和/或C6''位置上进行乙酰化反应，得到非乙酰化、单乙酰化和二乙酰化分子混合物；2) 内酯化，尤其是在C4''位置上，将开链或酸性槐糖脂转化为闭环槐糖脂（内酯形式）。而且，脂肪酸碳链上也会有些许不同：碳链长度可以在16碳和18碳之间；碳链可能不含不饱和键，或者含一个或多个不饱和键；羟基可以在末端 (ω) 或亚末端 ($\omega-1$) 的位置。

这些差异在一定程度上会受到培养条件或菌株选择的影响。然而，人们不可能通过采用除葡萄糖以外的其他糖类或含有不同碳链长度的脂肪酸

来改变槐糖脂的功能性骨架结构。这是由生成有机体的生物化学途径的专一性所决定的：生物学体系仅允许有限的偏差。

研究人员开发了一种通用的生物生产技术，利用高产率的 *S. bombicola* 酵母菌来生产糖脂类表面活性剂，从而减少了上述局限性。研究人员对利用 *S. bombicola* 酵母菌生产槐糖脂的生物合成路径进行了改良，使得所生产的生物表面活性剂分子结构实现多样化，从而使槐糖脂分子中的所有结构单元都能得以控制和按需裁制。这些结构单元有脂肪酸尾巴、糖头基等，而且还可以通过乙酰化和内酯化反应对其进行改性。因此，改良后的微生物菌株对槐糖脂的生物合成能力已远超过天然菌株本身的合成能力。

该方法要求对生物合成路径有详细的见解（见图2），而这在很大程度上归功于研究

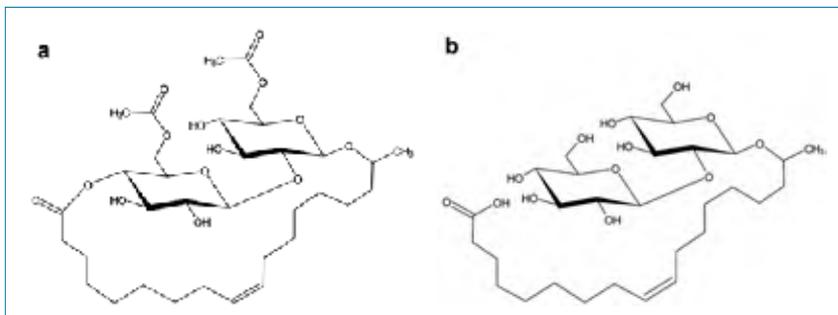


图1 (a) 内酯化二乙酰槐糖脂；(b) 酸化去乙酰化槐糖脂

人员对*S. bombicola*酵母菌整个基因组的排序和注释，以及对细胞蛋白质（蛋白质组）的分析。一些成功案例请见图3。

裁制糖脂

糖脂是一种只含有一个葡萄糖分子（亲水部分）的两亲分子。以*S. bombicola*酵母菌生产平台为基础，可以通过去掉第二次葡萄糖基转移酶处理工序（图2中步骤3）来合成这一类分子。去掉槐糖脂合成路径中的部分工序，不会对酵母菌的生长及总体性能产生负面影响。

槐糖脂分子中的亲水基可以采用其他方式进行改性，如引入不同的糖或不同的化学键等。例如，纤维二糖脂是一种由*Pseudozyma flocculosa*和*Ustilago maydis*真菌产生的生物表面活性剂，其中的两个葡萄糖分子为 β -(1,4)型，而不是 β -(1,2)型。尽管该化合物有防腐性能，但由于其宿主以及另一表面活性剂联产品具有植物致病性，因此其应用受到了限制。然而，上述*S. bombicola*酵母菌生产平台可以解决这一问题。研究人员利用特殊的纤维二糖脂葡萄糖基转移酶*Ustilago maydis*真菌替代第二个葡萄糖

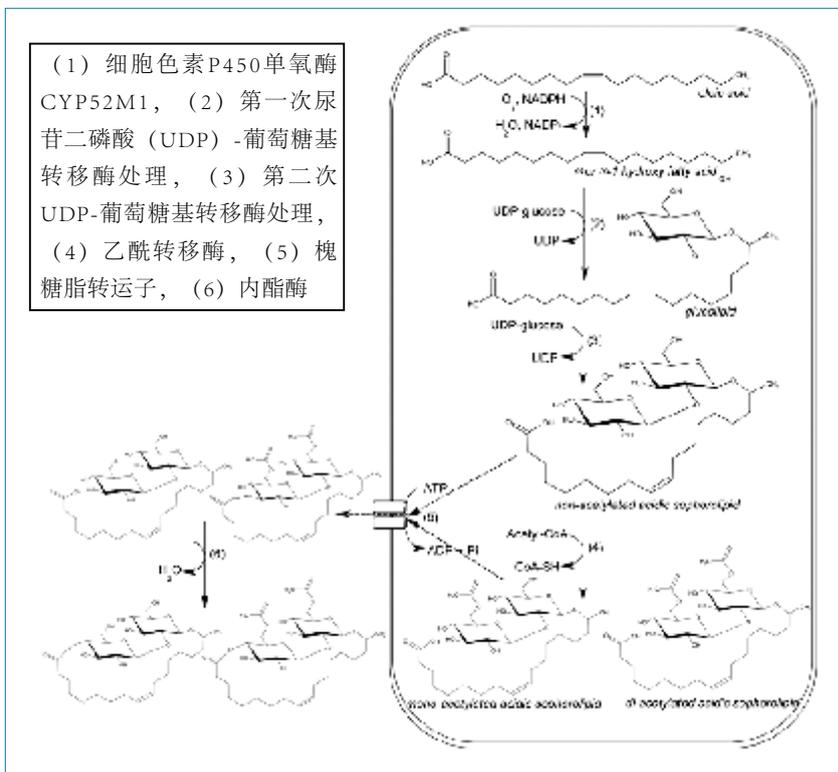


图2 槐糖脂生物合成路径（理论上）



图3 代谢工程化*S. bombicola*酵母菌生产平台的一些定向改性， R_1 : H或COCH₃， R_2 : H或COCH₃

基转移酶（图2中步骤3），从而生产出纤维二糖脂。由*S. bombicola*酵母菌生产的纤维二糖脂与*U. maydis*真菌生产的糖脂分子（见图3）不同，这些被更新的分子具有很好的性能，研究人员也正在继续开发其他类型的纤维二糖脂。

如前所述，天然槐糖脂具有不同的乙酰化度：同一批次的产品中可能含有非乙酰化、一乙酰化和二乙酰化分子。为了实现特定的乙酰化度，研究人员降低了槐糖脂混合物的非均匀性，其特定应用因而得以实现。例如，非乙酰化分子水溶性比天然槐糖脂混合物水溶性更好。这一目标可以通过去掉乙酰转移酶基因（图2中步骤4）来实现。通过这种方法，可

以获得酸性或内酯型非乙酰化分子。

导致非均匀性的另一个重要因素是酸性槐糖脂和内酯型槐糖脂在同一个混合体系中共存。内酯型槐糖脂比酸性槐糖脂更活泼，具有更好的降低表面张力的特性，而酸性槐糖脂水溶性更好，更适合应用于对泡沫要求较高的产品。如果去掉*S. bombicola*酵母菌株生产工艺中的内酯酶基因（图2中步骤6），就可以只生产出酸性槐糖脂。

一些实验室改良的新菌株整体性能与野生菌株具有一定的可比性，这就使这些菌株非常具有扩大规模乃至工业化应用的可能性，正如目前在欧洲生物基地先锋工厂（Bio Base Europe Pilot Plant）中所进行的

一样。利用这些分子不同的物理化学特性，研究人员也开发了新产品的回收和提纯工艺。

总之，生物表面活性剂为石油基表面活性剂提供了很有价值的替代品，这些表面活性剂可以通过微生物发酵法实现高效生产。为满足行业对结构多样性的要求，研究人员根据建立在生产槐糖脂的*S. bombicola*酵母菌基础上的代谢工程，开发出一种平台技术。这样就可以生产新型糖脂，从而大大拓宽了其应用前景，推动了生物表面活性剂的工业化进程。

本文经美国油脂化学家学会（AOCS）许可，由张华涛编译自Inform，2014年9月期。

简讯

立白集团2014年质量工作总结会议在天津召开

2015年1月22日，以做专做强做大民族大日化为总战略目标，“全面超越，保障安全，实施可持续发展质量战略”为主题的立白集团2014年质量工作总结会议在天津市津卫大酒店隆重召开。来自立白集团原料、包材、OEM供应商以及各职能部门、分子公司的代表共200多人参加了会议。中国洗涤用品工业协会郑舞虹理事长应邀出席了会议。

郑理事长在会议致辞中充分肯定了立白集团在质量管理方面取得的成绩及对全行业的发展所发挥的示范引领作用。郑理事长指出，中国洗涤用品行业需要更多像立白这样勇于承担社会责任的企业，以质量立业之本，积极转变发展思路，走可持续发展道路，全行业形成合力，努力营造出一种注重质量、消费者优先的发展环境。

立白集团陈凯旋总裁在会上发表了题为《大时代需要大格局 大格局促进大质量 大质量承载大责任》的总结报告，他回顾了立白集团2014年的成绩，号召全体员工做专做细，通过过程管理、细节管理，务实、扎实、诚实地开展质量工作。并提出集团要与时俱进，依法治企，高效运营，结果导向，打造后端支持保障共享中心，永做第一。

本次会议还对2014年质量工作优秀单位、个人及合作伙伴进行了表彰。



化学降解表面活性剂的开发

日本大阪市立工业研究所 小野大助

【摘要】 表面活性剂在洗涤剂、涂料、盥洗用品和医药方面得到了广泛应用。化学降解型表面活性剂在履行完其固有机能后可转化为没有表面活性的化合物，在表面化学领域受到了极大关注。1-O-烷基甘油可以合成含1,3-二氧杂环烷的酸降解性羧酸盐表面活性剂和酯基化学降解表面活性剂，合成时无需使用特殊装置和试剂。这些化学降解表面活性剂都具有良好的表面活性，且生物降解性均优于月桂酸钠。本文还讨论了它们在洗涤剂和乳化聚合等方面的应用。

【关键词】 表面活性剂；1-O-烷基甘油；化学降解性；生物降解性；洗涤；乳液聚合

表面活性剂不仅是洗涤剂和化妆品中应用的最重要的化学物质，在其他工业领域也发挥着极其重要的作用。目前，表面物性更加优良、具有二次机能的复合机能型表面活性剂（即对地球环境有保护作用的

表面活性剂）正在成为表面活性剂研究人员开发的重点。

在有机反应和高分子合成领域，表面活性剂集合体也是非常有用的反应媒质之一。但是，从乳化体系中单离反应物存在相当大的难度，残留在反

应物中的表面活性剂往往会生成物的品质低下。因此，在反应体系中承担乳化、胶束催化作用的表面活性剂，一旦完成它固有的机能，就会在酸和光等温和外部因子的作用下发生降解，使其表面活性消失。

具备这种特殊机能的表面活性剂受到了研究者的特别关注。例如，在乳化聚合反应中使用可降解表面活性剂，在聚合反应终止时表面活性剂就会自动降解，导致乳化体系破乳，这就使目的聚合物的单离极其容易，能大大提高制造效率和制品纯度。在应用于洗涤剂时，如果使用可降解表面活性剂，那么在洗涤结束后，洗涤剂中的表面活性剂会发生降解，使大部分有机物被除去，洗涤废水的处理就会变得相对简单。

以天然原料或易获取的工业原料作为初始反应物，采用简便的操作方法和高效的合成工艺，就可开发出通过酸或碱分解的新型可降解表面活性剂。迄今为止，已开发出缩醛型、1,3-二恶烷环和酯基在

内的化学降解型表面活性剂（chemocleavable surfactants）。通过对这些表面活性剂的水溶液进行测定，发现其具有新型连接结构（缩醛基、1,3-二恶烷环、酯基），表面活性优于其他表面活性剂。在对可降解表面活性剂的测定中，确认了其末端的亲水性官能团的构造与表面活性剂的降解速度存在关联性。最近，从生态学的观点出发，我们和合作者又开发出多种生物降解性优良的表面活性剂。经实验证明，其生物降解性确实优于普通表面活性剂。

本文以容易合成的1-O-烷基甘油为原料，合成了分子内包含1,3-二恶烷环的酸降解碳酸型表面活性剂以及酯键结合（降解结构）、对酸和碱均产生响应的降解双磺酸基表面活

性剂（图1）。通过对上述表面活性剂的基本表面物性、化学降解性以及活性污泥的生物降解性进行研究，确认其在洗净力和乳化聚合用乳化剂方面具有实用价值。

1. 化学降解型1,3-二恶烷环及酯基表面活性剂的合成

以1-O-烷基甘油作为初始反应物，无任何特殊的试剂和装置，只需简单的操作即可合成。M. Tsujimoto、H. Tsutiumi等多位研究者采用天然原料或油脂化学原料，分别合成了不同类型的可降解性表面活性剂。

1,3-二恶烷型可降解性表面活性剂（图1中的1，以下称表面活性剂1）是以甲苯为溶剂，在p-对甲苯磺酸存在的条件下，1-O-烷基甘油与羧基酸乙酯脱水

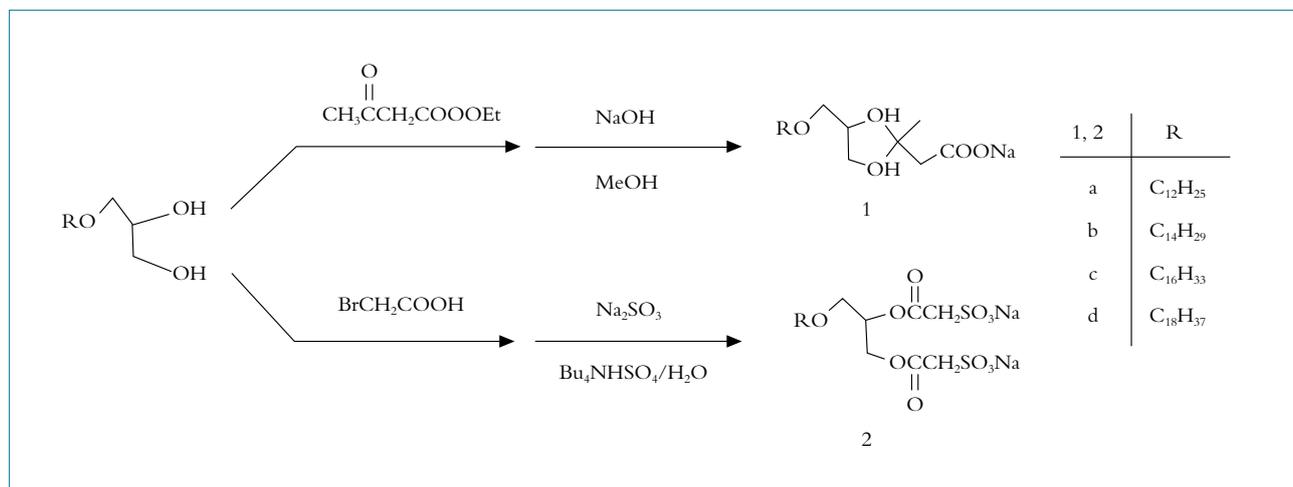


图1 由1-O-烷基甘油合成的化学降解型表面活性剂

缩合得到的含1,3-二恶烷环的中间体化合物。然后，在甲醇中与等量NaOH加水降解即可获得高收率。其中间化合物通过高真空蒸馏可被单离出来。用乙醇对上述中间体化合物再结晶单离，可得到含十六烷基和十八基的表面活性剂1。由于其他目的产物呈蜡状，因而让目的产物的甲醇洗提液通过逆相色谱就可对目的产物予以精制。

酯基可降解性表面活性剂（图1中的2，以下称表面活性剂2）是用1-O-烷基甘油和溴羧酸发生酯化反应，定量合成中间体 α -溴代酯。此反应过程不需进行精制，只要再添加

Na_2SO_3 发生改良的Strecker反应即可合成。本反应添加了四丁基硫酸氢铵（ Bu_4NHSO_4 ）催化剂，因而比通常的Strecker反应温度更低、反应时间更短。反应结束后，用热甲醇分离出不溶成分，蒸去溶剂后再用乙醇洗涤，得到的白色固体即为目的产物。

2. 化学降解型表面活性剂的表面特性

2.1 基本物性的测定

图2是本研究合成的化学降解型表面活性剂及常见表面活性剂用Wilhelmy法（吊片法）测得的表面张力-浓度曲线。表

1是化学降解型表面活性剂的Krafft点（ T_{kp} ）、临界胶束浓度（ cmc ）、与临界胶束浓度相对应的表面张力（ γ_{cmc} ）、由Gibbs式计算出的表面吸附占有面积（ A ）以及同条件下测定的十二烷酸钠和十二烷基磺酸钠的物性值。

对于表面活性剂1和表面活性剂2，除表面活性剂2c外，其1%（wt）水溶液的 T_{kp} 均在 0°C 以下，都显示出良好的水溶性。表面活性剂1的水溶性高于典型肥皂中易溶于水的十二烷酸钠，其中1,3-二恶烷环和侧链酯基上的氧对提高表面活性剂的水溶性有很大贡献。含十二

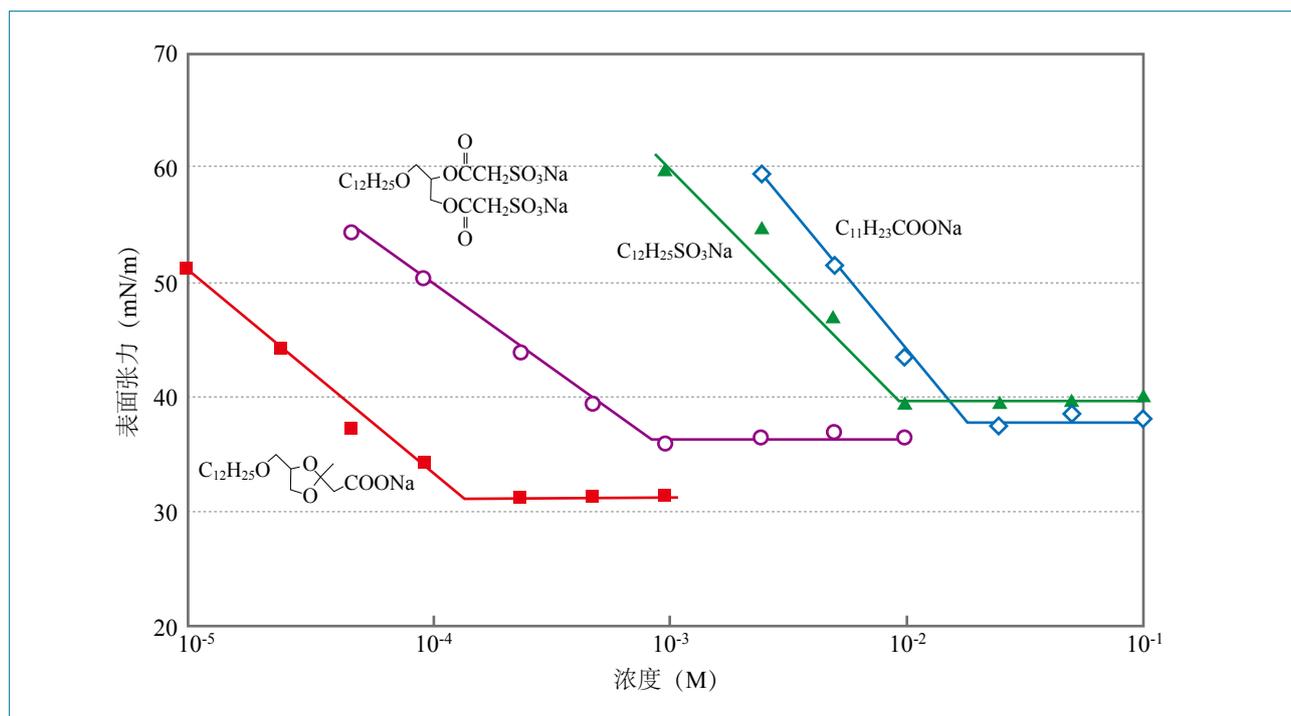


图2 表面活性剂1和表面活性剂2的表面张力与浓度的关系

表1 表面活性剂1和表面活性剂2^[a]的表面活性

名称	化合物 R	T _{kp} ^[b] (°C)	10 ³ cmc (mol/L)	γ _{cmc} (mN/m)	10 ² A (nm ²)
1a	C ₁₂ H ₂₅	<0	0.16	31.0	113
1c	C ₁₆ H ₃₃	<0	0.0076	34.5	98
2a	C ₁₂ H ₂₅	<0	0.90	36.0	—
2c	C ₁₆ H ₃₃	17	0.052	36.2	—
普通表面活性剂 (文献值)					
	C ₁₁ H ₂₃ COONa	19	20	37.5	69
	C ₁₁ H ₂₃ SO ₃ Na	38	9.8	39.0	—

注：[a] 25°C；[b] 1wt%。

烷基的表面活性剂1a的cmc值比十二烷基酸钠约低两个数量级，显示出它的胶束形成能优良。可降解性表面活性剂的γ_{cmc}值比十二烷基酸钠小，1,3-二恶烷环的存在对它的表面吸附占有面积(A)产生了很大影响，比十二烷基酸钠的A值高了将近1倍。与普通表面活性剂一样，随着烷基链长增加，吸附在水表面的化学降解型表面活性剂分子间疏水基的相互作用增大，A值会变小。

表面活性剂2的cmc值比普通表面活性剂(十二烷基磺酸钠)约低10倍，即用较少的量就可发挥相同的表面活性。一般情况下，亲水基增加会使表面活性剂的cmc增大。但尽管本研究中合成的表面活性剂2分

子内含有2个亲水基，但它却比普通表面活性剂具有更低的cmc值。其理由是：①与同碳数的典型表面活性剂相比，化学降解型表面活性剂的分子内全碳数更多，结果增加了表面活性剂的疏水性，致使cmc值低下；②由于化学降解型表面活性剂中的两个亲水基靠得非常近，静电排斥作用使该表面活性剂的解离受到限制，因而即使分子中存在两个亲水基也不会影响表面活性剂胶束的形成。同时，没有发现其γ_{cmc}值与烷基链长有明显的相关性，但该值也比十二烷基磺酸钠的γ_{cmc}低。此外，尽管表面活性剂2的一条链上有两个亲水基，但它还是具有优良的胶束形成能力和较低的γ_{cmc}值。

表2是表面活性剂1和2与普通表面活性剂的泡沫物性、耐硬水性对比情况。其中，起泡力、泡沫稳定性使用半微量TK法进行评价，耐硬水性使用改良的Hart法进行评价。

上述结果表明：1) 表面活性剂1和2的起泡力和泡沫稳定性均优于普通表面活性剂；2) 典型的羧酸钠形成不溶性钙皂的条件是十二烷基酸钠250ppm(换算成CaCO₃，下同)、油酸钠340ppm，而表面活性剂1a在500ppm以上的硬水中依然可溶。这是因为，1,3-二恶烷环提高了表面活性剂的耐硬水性。

表面活性剂2的一条链有两个亲水基，使它发生沉淀的水硬度在2000ppm以上，比十二烷基磺酸钠的测定值(水硬度

表2 表面活性剂1和表面活性剂2的泡沫性能和在硬水中的溶解度

名称	化合物 R	泡沫体积 (mL) ^[a]			在硬水中的溶解性 ^[b] (ppm)
		0min	1min	5min	
1a	C ₁₂ H ₂₅	260	260	260	500
1c	C ₁₆ H ₃₃	260	260	260	-
2a	C ₁₂ H ₂₅	260	260	260	>2000
2c	C ₁₆ H ₃₃	260	260	260	>2000
普通表面活性剂 (文献值)					
	C ₁₁ H ₂₃ COONa	200	200	190	250
	C ₁₁ H ₂₃ SO ₃ Na	215	190	130	200

注：[a] 25℃，0.1wt%；[b] 0.5wt%表面活性剂溶液中能够溶解CaCO₃的最大值。

200ppm) 高10倍。

2.2 添加酸及碱产生的化学降解性

在0.02M的D₂O (D是氢的同位素，其他分子中的D与此相同) 中对含有十二烷基的表面活性剂1a、2a的酸碱降解特性进行研究，表3是用¹H NMR在25℃测定的可降解性结果。

试验显示：表面活性剂1a在添加1M的DCI酸性条件下瞬间发生降解，添加0.5M的DCI约30min完全降解。但是，在pH3的酸性条件下，表面活性剂1在1周以上仍保持稳定，并且没有发现1,3-二恶烷环发生了加水降解。表面活性剂2a在添加0.1M的NaOD碱性条件下瞬间发生降解，而添加0.01M的NaOD则需要45min才能降解完毕。表面活

表3 表面活性剂1和2的降解性 (25℃)

化合物	完全降解的时间			
	NaOD		DCI	
	0.1M	0.01M	1M	0.5M
1a	-	-	立刻	30min
2a	立刻	45min	2天	3天

性剂2a在酸性条件下的降解速度比碱性条件下要慢，添加1M的DCI需要2天才能完全降解，而添加0.5M的DCI则需要3天才会完全降解。如果原液保存表面活性剂1和2，至少在1年内都是稳定的。

2.3 生物降解性

采用BOD (生物化学的需氧量) 法对化学降解型表面活性剂的生物降解性进行评价。试验按照日本《化学物质的审查和制造规范》(简称《化审法》) 中规定的“微生物对化

学物质的降解性试验”进行。试验溶液采用JIS KO102规定的基础培养基，试样和活性污泥 (日本大阪污水处理场或标准活性污泥) 分别调制成100ppm (w/v) 和30ppm (w/v)，在培养箱中与试验溶液于25℃下培养14天或28天，测定体系的BOD经时变化情况。图3是对表面活性剂1a、2a培养两周后的生物降解性测定结果。本研究还在同等条件下测定了普通表面活性剂的生物降解性。

在培养两周后，表面活

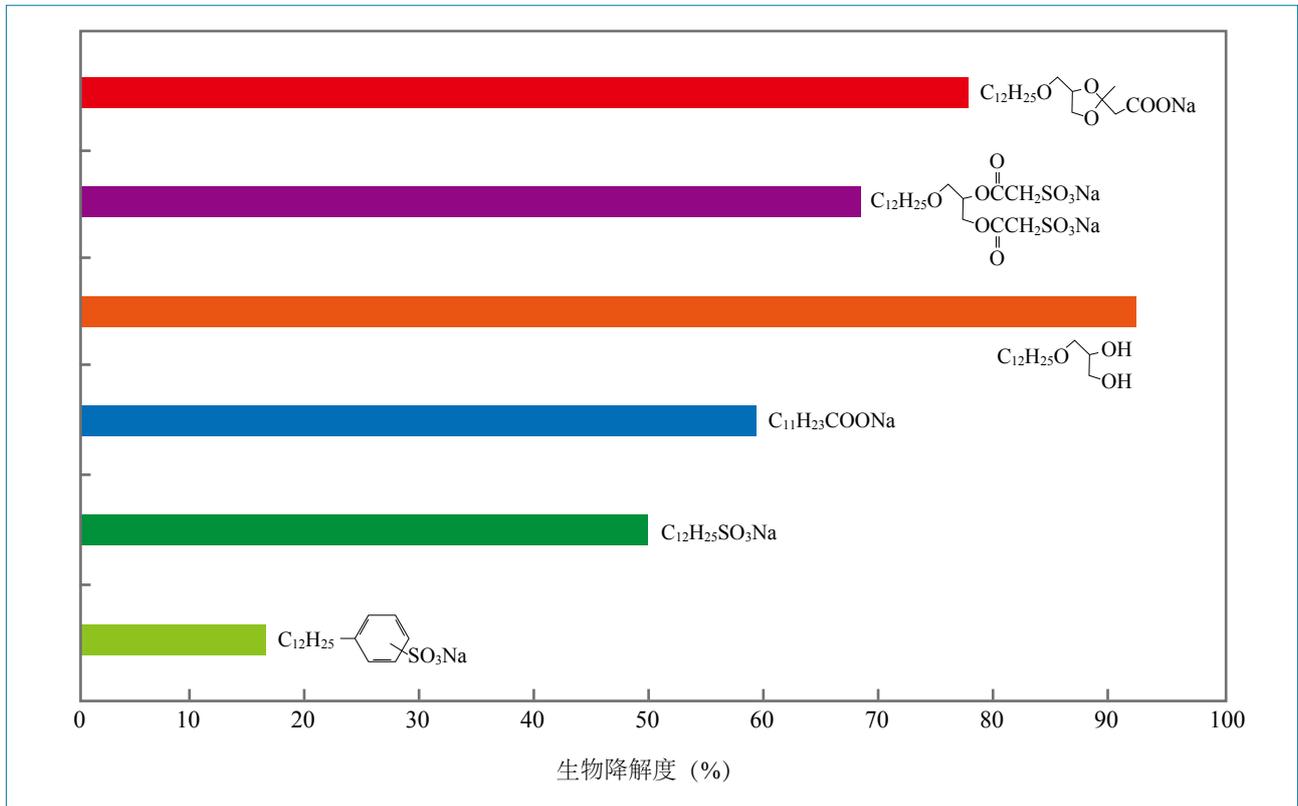


图3 表面活性剂1a和2a的生物降解性 (2周后)

性剂1a和2a的生物降解性达到60%，均属于生物降解性优良的表面活性剂。同普通表面活性剂相比，表面活性剂1a和2a比十二烷基磺酸钠和LAS（洗涤剂的主要成分）的生物降解性要好，与十二烷酸钠相当或在其之上。而且，1-O-十二烷基甘油比原来的化学降解型表面活性剂的生物降解性还要高。因此，如果对使用化学降解型表面活性剂的溶液实施加酸降解，将会大大减轻表面活性剂的环境负荷。

3. 在洗净力及乳化聚合反应方面的应用

3.1 洗净力的测定

表4是用人工污布测定表面活性剂1和标准肥皂的洗净力的结果对比。试验遵循JISK 3303

的方法，用Terg-O-Tometer洗净机（转数120rpm）洗涤10min、漂洗2次（每次3min）。对洗涤前后的人工污布用分光式色差计测定白度，计算出洗净力。

表面活性剂1在50ppm的

表4 化学降解型表面活性剂的洗净力

化合物		洗净力 (%)	
名称	R	50ppm [a]	100ppm [a]
1a	C ₁₂ H ₂₅	76.3	75.3
1c	C ₁₆ H ₃₃	78.8	71.4
1d	C ₁₈ H ₃₇	76.7	59.4
肥皂 (文献值)		77.2	63.1

注：[a] 试验溶液的硬度以CaCO₃表示

硬水中与指标肥皂的洗净力相当。在100ppm的硬水中，表面活性剂1的洗净力则高于指标肥皂（除1d外）。在本研究的范围内，随着水硬度的增加，链长较短的化学降解型表面活性剂的洗净力有提高的倾向。

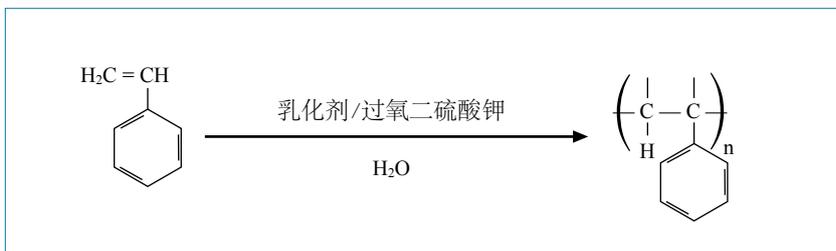


图4 聚苯乙烯的制备

3.2 乳化聚合反应

图4是以表面活性剂1和2作乳化剂，对苯乙烯进行的乳化聚合反应。将苯乙烯与定量的表面活性剂加入100mL水中，加热并搅拌（转速500rpm），待表面活性剂溶解后停止搅拌，让惰性气体发泡15min，然后再

次加热搅拌，并加入过氧二硫酸钾（聚合开始剂），在80℃反应2h。待聚合反应结束后，对表面活性剂1a添加盐酸进行破乳处理，对表面活性剂2a添加NaOH进行破乳处理。

据文献报道，通常乳化体系的破乳方法是添加溶剂和盐

析，再用水洗涤得到单离的聚合物。表5和表6是由各种表面活性剂浓度、不同破乳法得到的聚合物回收率以及聚合物性质的对比情况。聚合物的分散度、聚合度通过GPC分析，钠含量用原子吸光法测定。

在用于聚苯乙烯的乳化聚

表5 表面活性剂1a制成的聚苯乙烯的性能

化合物	浓度 (%)	破乳方法	收率 (%)	分散度 ^[a]	聚合度 ^[a]	Na含量 ^[b] (%)
1a	0.1	HCl	91	3.4	1180	0.05
	0.05	HCl	84	3.1	820	<0.01
十二酸钠	1	饱和NaCl溶液	105	3.6	2600	0.81
	1	乙醇	-	3.6	2600	-
	1	HCl	105	3.6	2600	0.16

注：[a] GPC；[b] 原子吸收

表6 表面活性剂2a制成的聚苯乙烯的性能

化合物	浓度 (%)	破乳方法	收率 (%)	分散度 ^[a]	聚合度 ^[a]	Na含量 ^[b] (%)
2a	0.1	HCl	84	3.1	670	0.11
	0.1	NaOH	89	3.1	670	0.09
十二酸钠	0.5	饱和NaCl溶液	103	3.1	1600	0.68
	0.5	乙醇	-	3.1	1600	-

注：[a] GPC；[b] 原子吸收

合反应时，表面活性剂1a和2a比一般表面活性剂的使用浓度更低。而且，在使用化学降解型表面活性剂的场合，通过添加酸或碱就可简便地破乳，聚合物的收率相当高。如果采用后处理工艺，添加溶剂就不会析出聚合物，无法对聚合物实施单离；在添加饱和食盐水的场合，可以实现聚合物的单离，回收率超过100%，说明聚合物中残存表面活性剂和盐。由表面活性剂1a和2a得到的聚合物分散度为3，与一般表面活性剂相当或更小，聚合物的聚合度低于普通表面活性剂，钠含量也低于由普通表面活性剂得到的聚合物。这说明，由化学降解型表面活性剂得到的聚合物纯

度更高。

4. 结论

以上介绍的是新型1,3-二恶烷化学降解表面活性剂的合成及物性研究过程。由本研究可以得出以下结论：

1) 以1-O-烷基甘油为起始反应物，很容易合成分子内有1,3-二恶烷环的酸可降解性羧酸盐型表面活性剂，以及以酯键结合的酸或碱可降解性双磺酸盐型表面活性剂。该合成过程不需使用特殊的试剂和装置，具有操作简单、收率高的优点。

2) 通过对合成的化学降解型表面活性剂在水溶液中表面物性进行研究，明确了化学降解型表面活性剂的表面物性及

1,3-二恶烷环的效果。

表面活性剂1比普通肥皂更易溶于冷水，耐硬水性更高，因而表面物性更优良。该表面活性剂不仅具有化学降解性，而且具有良好的生物降解性，使其很有可能成为环境友好型洗涤剂的活性成分。

表面活性剂2具有良好的水溶性和胶束形成能，添加酸或碱后可化学降解，并具有良好的生物降解性。在乳化聚合反应中用作乳化剂时，反应结束后通过添加酸或碱可以破乳表面活性剂2形成的乳化体系，容易获得盐浓度低的高纯度聚合物。

岳霄编译自日本《油化学》，2013.4。作者供职于日本大阪市立工业研究所生物生活材料研究部。

简讯

宝洁向联合利华出售旗下两品牌

宝洁公司近日宣布，向联合利华出售其香皂及沐浴露品牌卡玫尔（Camay）的全球业务及激爽（Zest）除北美及加勒比地区外的业务，同时转让位于墨西哥Talisman工厂的生产设施。据悉，该交易预计在2015年上半年完成。对于出售上述两大品牌的原因，宝洁方面表示这一决定跟公司早些时候宣布的要通过聚焦能为客户、消费者和股东创造最大价值的核心业务来发展公司的策略一致。

据悉，卡玫尔和激爽两个品牌2013年全球销售额共约2.25亿美元，其中75%来自墨西哥、俄罗斯和埃及。卡玫尔是宝洁旗下第三大沐浴品牌，2009年8月正式登陆中国内地，目前在中国各大超市等均有销售；激爽品牌2002年6月在中国上市3年后，出于各种原因于2005年正式退出中国市场。

低泡高效浓缩洗衣液的研制

郭俊华

(山东丰益生态科技有限公司, 山东 禹城 251200)

【摘要】 本文以新型表面活性剂脂肪酸甲酯乙氧基化物磺酸盐为基础原料研制了低泡高效的浓缩洗衣液。对其泡沫、去污力、溶液稳定性和水溶分散性进行了考察,发现其去污能力高于其他阴离子表面活性剂,净洗效果更为出众。新配方总活性物达到70%,产品的稳定性好,综合效果优良。

【关键词】 洗衣液; 浓缩; 表面活性剂; 低碳

目前,浓缩洗涤剂已成为全球洗涤剂的主流。中国洗涤用品工业协会也一再倡议消费者积极使用浓缩洗涤剂,践行低碳生活理念。调查数据显示,目前我国浓缩洗涤剂使用比例仅占3%,而美国是90%,日本几乎达到100%。国内市场上目前销售的洗衣液多为普通型产品,其活性物含量在20%左右。

在发达国家,浓缩化已成为洗涤剂工业可持续发展和技术创新的主要趋势。近年来,中国洗涤用品工业协会也加大了工作力度,积极推进洗涤剂的浓缩化进程,中国洗涤用品行业已经呈现出品种多样化、品类细分化、性能效果提升的良好发展势头。然而,开发

生产真正节能、节水、高效、温和、使用方便以及符合环保要求的产品仍然任重道远,是当前及未来洗涤产品技术提升的努力方向。在衣用洗涤剂方面,由于洗衣粉含有大量无任何洗涤作用的填充剂元明粉和不溶于水的沸石,其产销量在逐年下降。随着世界经济一体化和贸易全球化的发展,文化背景、技术水平和环保法规逐渐成为洗涤用品全球化发展的三大驱动力,我国的洗涤用品行业也势必顺应全球洗涤剂工业发展的大潮流。

1. 主要原料与试验设备

1.1 主要原料

聚天冬氨酸,德赛化工有限公司;醇醚羧酸盐,上海发

凯化工有限公司;复合生物活性酶,丹麦诺维信(南京东日进出口贸易有限公司提供);脂肪酸甲酯乙氧基化物磺酸盐,喜赫石油PEMEX(济南企高化工有限公司提供);无患子提取液,广州晟通生物科技有限公司;烷基糖苷,上海发凯化工有限公司;脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠,上海敏晨化工有限公司;竹醋液,江阴中利生物科技有限公司;脂肪醇聚氧乙烯醚(9),天津天智精细化工有限公司;K30,攻碧克新材料科技(上海)有限公司;烷基苯磺酸,济南东信日用化工有限公司;增溶剂、防腐剂、香精,市场购买。

1.2 试验设备

低温冷储箱,深圳市德尔

制冷设备有限公司；JRJ-300-I均质乳化机，上海混合标本模型厂；501型超级恒温水浴，上海屏仪锦器公司；TD-500型电子天平，余姚市金诺天平仪器有限公司；小鸭2kg迷你单缸洗衣机XPB20，山东小鸭集团家电公司。

2. 配方

低泡高效浓缩洗衣液采用新一代高效表面活性剂、竹醋液等植物萃取成分和助剂等原料配制。主要表面活性剂和基础助剂的基本配比见表1。

3. 主要原料的特性

3.1 脂肪酸甲酯乙氧基化物磺酸盐

脂肪酸甲酯乙氧基化物磺酸盐(FMES)是脂肪酸甲酯聚氧乙烯醚经过磺化后的新一代高效阴离子表面活性剂，具有分散净洗性较高、除油与除蜡效果良好、耐碱性能优异、泡沫低等诸多优点。由于经过磺化处理，它又具有很高的耐碱性能。FMES耐100℃热碱可达50g/L，耐40℃热碱达到150g/L。FMES的钙皂分散能力为310ppm，而LAS的钙皂分散力仅为98ppm，AES的钙皂分散

力为203ppm。因此，FMES应用于洗涤剂中，具有低泡沫、耐碱、乳化分散力良好的特性。在阴离子表面活性剂中，FMES是目前净洗能力最高的产品，其净洗能力远高于其他阴离子型产品，如仲烷基磺酸钠(SAS)、十二烷基苯磺酸钠(LAS)、烯基磺酸钠(AOS)等，特别适宜作为制造工业清洗剂以及日化等清洁产品的原料。

3.2 醇醚羧酸盐

由中国日化院承担完成的国家“九五”科技攻关成果醇醚羧酸盐(AEC)是一类新型多功能阴离子表面活性剂。其结构式为

$(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{COONa}(\text{H})$ ，与肥皂十分相似。AEC最主要的优点是易生物降解。根据OECD验证试验的数据，其降解率为98%，在自然环境中可完全降解为 CO_2 和水，因此无毒、无刺激、使用安全。

AEC具有卓越的增溶能力以及良好的去污性、润湿性、乳化性、分散性和钙皂分散力，耐硬水、耐酸碱、耐电解质、耐高温、对次氯酸盐和过氧化物稳定。此外，AEC具有良好的配伍性能，能与任何离子型表面活性剂配伍，对眼睛和皮肤非常温和，并能显著改善配方的温和性。

表1 低泡高效浓缩洗衣液主要原料质量及用量参数

名称	含量 / %	数量 / kg
脂肪酸甲酯乙氧基化物磺酸盐	70.0	20 ~ 30
醇醚羧酸盐	98.0	5 ~ 15
脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠	70.0	8 ~ 12
无患子提取液	30.0	2 ~ 5
烷基糖苷	50.0	5 ~ 13
竹醋液	日化级	1.5 ~ 3.0
K30	日化级	0.2 ~ 0.5
聚天冬氨酸	日化级	1.5 ~ 3.0
增溶剂	99.0	0.5 ~ 1.5
复合液体酶	洗涤专用	适量
香精	日化级	适量
防腐剂	-	适量
总活有效物量	40.0 ~ 75.0%	

4. 制备工艺及操作

1) 将配制总量二分之一的去离子水加入搅拌釜内, 使釜内水温保持在 50°C 左右, 搅拌下加入适量水质螯合处理剂, 使之完全溶解。

2) 按配制参数加入所需要的表面活性剂, 依次加入脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠、醇醚羧酸盐、脂肪酸甲酯乙氧基化物磺酸盐、烷基糖苷、无患子提取液、增溶剂, 搅拌均匀质 60min 左右。

3) 加入剩余量的去离子水和增稠剂, 继续搅拌均匀质 $30\sim 40\text{min}$, 并降温至 40°C 以下。

4) 依次加入适量的复合液体酶、香精、精制竹醋液、防腐剂, 搅拌均匀质 $20\sim 30\text{min}$, 并调整 pH 值在标准规定之内, 静止沉淀后灌装。

为了验证新一代原料和常用原料两种不同组成的配方在去污性能、漂洗净洗、洗涤效果方面的性能区别, 设计了两组浓缩洗衣液配方: 1#配方采用常用原料LAS、AES、AEO9为主活性物, 配以其他助剂; 2#配方采用FMES、AES、AEC为主活性成分, 助剂等与1#配方相同。两组配方的配制工艺、控制参数相同, 质量指标

也相同, 并按相关标准的规定分别进行性能比较测试。

5. 洗衣液的性能测试与效果比较

5.1 去污力测试

洗衣液样品经山东省质检院日化检测中心依照GB/T 13174-2008《衣料用洗涤剂去污力及循环洗涤性能的测定》标准规定进行测定, 数据如表2所示。

两种不同配方洗衣液的去污力测试数据显示, 2#样品比1#样品的综合去污力(三种污布去污力比值之和)提高了 18.18% 。这表明, 配入新一代表面活性剂的2#配方的综合去污性能更为优良。

5.2 稳定性测试

按QB/T 1224-2012《衣料用液体洗涤剂》的规定, 对两组洗衣液试验配方的稳定性分别进行了测定。

耐热试验: $40\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下保持 24h , 恢复至室温后与试验前无明显变化。

耐寒试验: 在 $-5\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下保持 24h , 恢复至室温后与试验前无明显变化。

根据上述测定条件, 采用新一代表面活性剂的低泡高效浓缩洗衣液样品的稳定性表现

良好。

5.3 净洗泡沫的测试

测试净洗泡沫的操作方法为: 分别称取两种不同原料配方的洗衣液试验样品 2.0g , 置于洗涤质量完全相同的小型洗衣机中, 再放入质量相同的试验织物及温度相同的自来水 1.5kg , 同时开机洗涤 10min ; 连续净洗4次, 直至洗衣机内的水溶液基本无泡沫为止。

在净洗过程中, 分别观察两台洗衣机内的泡沫情况。由于原料性质、结构不同, 其结果差别较大。通过观察, 2#配方经两次净洗后泡沫很快消失, 到第三次净洗时已不再有泡沫出现; 1#配方经过三次净洗后仍有部分泡沫, 到第四次净洗时还有微量泡沫。这说明, 1#配方的漂洗净洗效果不如2#配方。

经过上述三个方面的性能测试, 与普通原料的洗衣液样品相比, 采用了新型原料的洗衣液样品综合洗涤效果表现出明显的提升, 其结果分别见表3和表4。

根据上述试验数据和结果, 将2#配方进行高浓缩化配制, 产品质量稳定, 去污和净洗效果也更加出色。

表2 两组配方的浓缩洗衣液去污力测试数据

序号	炭黑污布	蛋白污布	皮脂污布	综合去污力
1#	1.2	1.5	1.8	4.5
2#	1.3	1.9	2.3	5.5

注：1#洗衣液配方以LAS、AES、AEO9为主体，其他助剂相同；
2#洗衣液配方以FMES、AES、AEC为主体，其他助剂相同。

表3 1#配方液体洗涤剂样品测试结果

综合去污力	净洗泡沫次数	稳定性
4.5	++++-	良好

注：“+”表示净洗次数和泡沫量，“-”表示微量泡沫。

表4 2#配方的液体洗涤剂样品测试结果

综合去污力	净洗泡沫次数	稳定性
5.5	+++	良好

注：“+”表示净洗次数和泡沫量，“-”表示微量泡沫。

6. 总结

浓缩化是全球洗涤剂工业的发展趋势，也是我国洗涤用品行业发展的努力方向。浓缩型洗涤产品应满足去污快、易漂洗和环保等要求，其品质应该在普通产品的基础上得到全面提升。采用新型表面活性剂脂肪酸甲酯乙氧基化物磺酸盐和其他绿色环保的表面活性剂

助剂进行复配，研制开发出低泡高效的浓缩洗衣液，其有效活性物质量达到70.0%左右。通过对其泡沫、去污力、溶液的稳定性和水溶分散性进行测试，配方的稳定性和净洗效果均十分理想，环保性能也十分优良。

根据中国洗涤用品工业协会发布的《中国浓缩洗涤剂生

命周期评估》，浓缩洗涤剂在所有的环境影响方面都优于普通洗涤剂。据测算，如果中国所有的消费者都使用浓缩洗涤剂，则仅在生产和运输过程中就可减少174万吨二氧化碳排放，节电约85亿度；在使用过程中还可减少242万吨洗涤废水排放。这相当于43万辆家用汽车一年的二氧化碳排放量，310万个家庭的年用电量和1.2万个家庭的年用水量。这是一组非常惊人的数字。所以，大力开发品质优良的浓缩洗涤剂，将会吸引更多的消费者积极响应国家低碳、环保的号召。

参考文献

- [1] 夏良树, 陈仲清. 醇醚羧酸盐在日化产品中的应用性能研究[J]. 应用化工, 2004, 33(3): 9-12.
- [2] 徐铭勋. 脂肪酸甲酯乙氧基化物及其磺酸盐的生产与应用探讨[J]. 精细与专用化学品, 2012, 20(10): 18-21.
- [3] 查青青, 于文. 洗涤剂市场现状及发展趋势[J]. 日用化学品科学, 2011, 34(10): 1-4.
- [4] 中国洗涤用品工业协会. 中国浓缩洗涤剂生命周期评估[DB/OL]. 中国产业信息网.

简讯

Growing Naturals公司推出天然洗衣液

Growing Naturals公司推出的商品名为Simply Soap Berry的洗衣液为系列绿色家居清洁产品，其主要成分为来自喜马拉雅山的非转基因无患子皂苷。该产品首次将天然无患子的清洁性能与超浓缩洗衣液结合，生产出这种天然洗衣产品，并且不在配方中添加十二烷基硫酸钠。Simply Soap Berry目前已经在市场上大规模销售，并因其纯天然性质获得了《自然儿童世界》杂志评出的清洁产品类2014年生态环保卓越奖。



不同材质的餐具和油污关系的研究

万笑可, 沈 兵, 刘庆刚, 张利萍

(广州立白企业集团有限公司, 广东 广州 510170)

【摘要】 对不锈钢、塑料、玻璃、陶瓷等材质的餐具的表面官能团进行了红外表征, 并对厨房的不同污垢和餐具表面接触后的官能团进行了红外表征。从微观角度观察分析玻璃、塑料等与油污接触后的界面形态。

【关键词】 油污; 红外; 显微镜; 塑料; 玻璃

餐具是日常生活的必需品, 其材质随着社会的发展进步也在不断变化, 并对餐具洗涤剂提出了新的要求。中国的餐具材料纷繁多样, 陶、铜、金、银、漆器、玉、瓷、紫砂、竹器、搪瓷等材质的餐具在不同历史时期都曾经独领风骚。现在, 除了瓷器仍然盛行外, 不锈钢、玻璃、高级塑料等新材料可谓异彩纷呈^[1]。

不同餐具对于油污的吸附能力也不尽相同,

也就是我们平时说的是否容易清洗。各种材质中最难清洗的当属塑料餐具, 因为其特殊结构使得油污与其之间结合异常牢固, 所以难于清洗。

为更清楚地了解不同材质的餐具和与油污结合后表面的微观表现, 本文详细分析了不锈钢(304)、塑料(pp)、玻璃、陶瓷等材质的表面官能团种类以及与不同污垢接触后官能团的差别, 并从微观角度观察不同材质和油污接触后的表

面特征,以期对餐具清洗剂的开发研究有所裨益。

1. 实验仪器和材料

实验仪器:傅里叶变换衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR);OLYMPUS BX53偏光显微镜。

实验材料:PP塑料饭盒,陶瓷盘子,玻璃饭盒,不锈钢(304)饭盒;混合油为GB9985-2000方法二要求使用的混合油,植物油为“鹰唛”牌食用油等。

2. 试验方法

2.1 红外测试

红外光谱的产生源于物质分子的振动,不同的物质分子具有不同的振动频率可形成不同的红外光谱图,故红外光谱又被称为物质分子的“指纹图谱”。根据被测样品红外光谱的特征峰进行对比分析,可以作为物质识别和比较的重要依据。傅里叶变换衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)的工作原理如图1所示^[2]。

具体测试方法如下:光源发出的红外光经过折射率大的晶体投射到折射率小的试样表面上,当入射角大于临界角时,入射光线就会产生全反射。事实上,红外光并不是全部被反射回来,而是穿透到试样表面内一定深度后再返回表面。在该过程中,试样在入射光频率区域内有选择吸收,反射光强度发生减弱,产生与透射吸收相类似的谱图,进而可以获得样品表层化学成份的结构信息。

2.2 表面微观结构测试方法

将所测样品置于偏光显微镜下进行观察。然后,将油污用一次性滴管滴在所测样品表面,观察滴加油污后油污与样品表面接触之边界层的改变。

3. 结果与讨论

3.1 红外测试结果

3.1.1 玻璃

玻璃是一种透明的半固体、半液体物质,在熔融时形成连续网络结构,冷却过程中黏度逐渐增大并硬化而不结晶的硅酸盐类非金属材料。普通玻璃化学氧化物的组成为 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$,其主要成分是二氧化硅。由图2可知,玻璃的红外谱

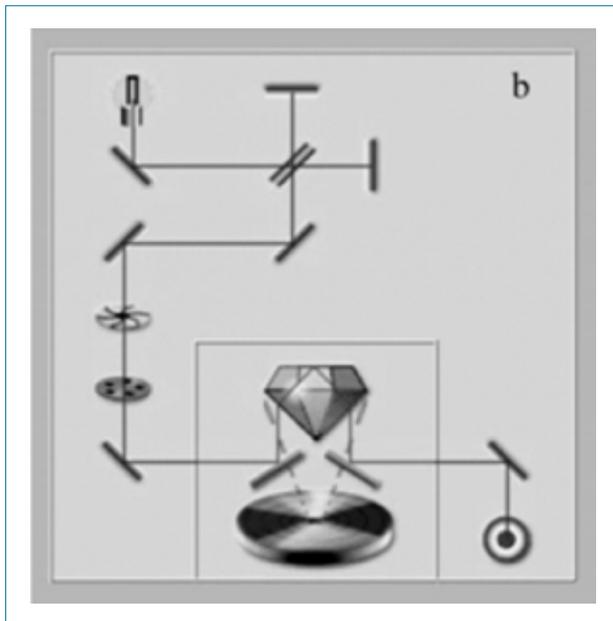


图1 傅里叶变换衰减全反射红外光谱

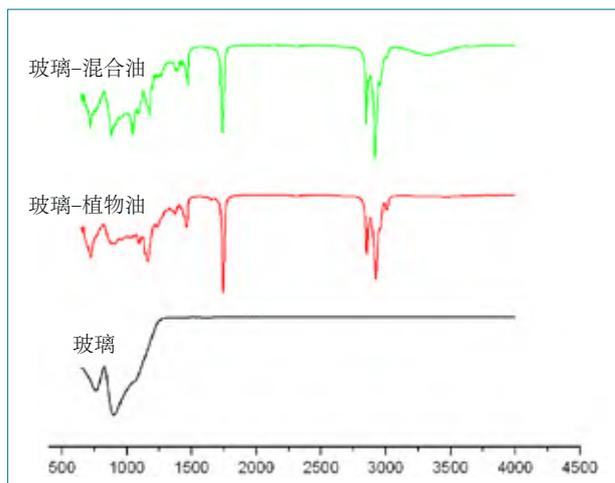


图2 玻璃和油的红外谱图

图在 759cm^{-1} 和 900cm^{-1} 处的吸收峰为Si-O单键的伸缩振动吸收峰；涂上油污后，显示的是油的特征吸收。由此可见，油污只是保持在玻璃表面，并没有渗到表面内部。

3.1.2 不锈钢

不锈钢304 ($06\text{Cr}_{19}\text{Ni}_{10}$) 的碳含量为0.06%，其主要成分为铬、镍，密度为 7.93 g/cm^3 ，业内也将之称作18/8不锈钢。这种材质的金属制品耐高温、加工性能好，因此被广泛用于工业、家具装饰行业以及食品、医疗行业。

一般情况下，振动频率与红外光的振动频率相当时才会有红外特征吸收。而不锈钢304的组成化学键或官能团的原子处于不断振动的状态，没有这个条件，因此它一般没有红外特征吸收峰。涂上油污后，不锈钢304的红外谱图显示出油的特征吸收。由图3可知，油污只是在不锈钢表面，并没有发生渗透。

3.1.3 瓷器

瓷盘由黏土经过复杂的工序烧制而成，它的主要成分为二氧化硅。因为二氧化硅的红外谱图的峰值强度相对油污较低，因此在同一个谱图上

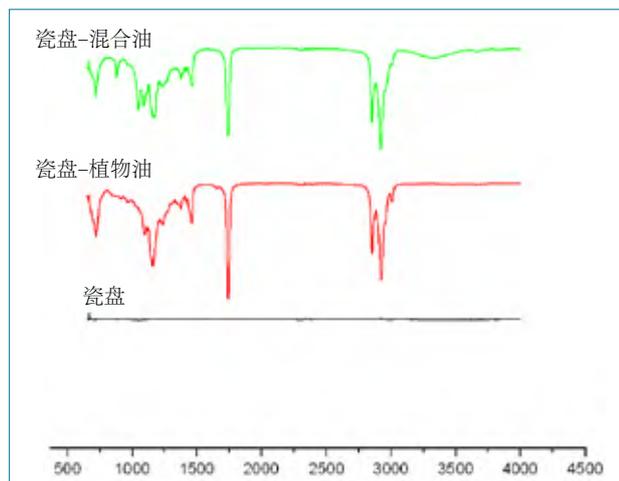


图4 瓷盘和油的红外谱图

则不明显（图4）。瓷盘涂上油污后红外谱图显示出油的特征吸收，但因为瓷盘本身的红外特征吸收比较弱，因此不能判断油污是否渗透至其内部。

3.1.4 塑料

PP塑料饭盒的红外谱图在 2950 cm^{-1} 、 2917 cm^{-1} 、 1455 cm^{-1} 处出现了吸收峰，说明该分子结构中含有亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 。其中， 2950 cm^{-1} 对应反对称伸缩振动， 2917 cm^{-1} 对应对称伸缩振动， 1455 cm^{-1} 对应弯曲振动。该谱图为聚丙烯的红外特征图。涂上油污后，PP塑料饭盒的红外谱图显示的是油

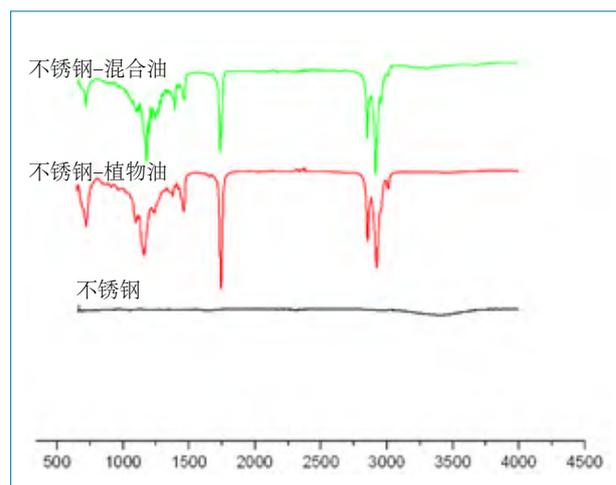


图3 不锈钢和油的红外谱图

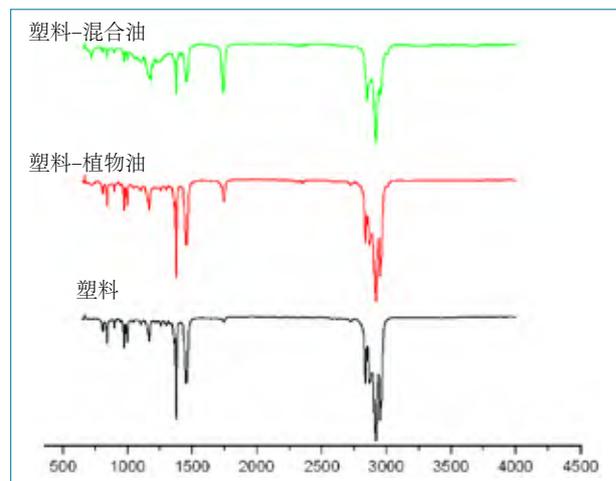


图5 塑料和油的红外谱图

和塑料的特征吸收。由此可知，油污已渗透至塑料饭盒的内部。

3.1.5 小结

由以上玻璃、不锈钢、瓷盘、塑料与油污结合的红外谱图可以看出，玻璃、不锈钢、瓷盘涂上油污后均表现出明显的油污的特征峰 1750cm^{-1} 左右，而塑料的红外谱图特征与三者明显不同。由此可以看出，塑料饭盒对油污的包容能力比较强，油污很快渗透到塑料内层，使测出的红外显示出塑料本身的特征；在其他材质上，油污没有渗透进去，表现出明显的油污特征吸收。

另外，从上述几个红外谱图可以看出，混合油均比相对应的植物油要更容易渗透通过所测试的不同材质餐具的表面。同时，不同油污对不同材质的渗透能力也是不同的，动物油和植物油的主要成分是高级脂肪酸的甘油酯，动、植物油脂中脂肪酸的组成及相对含量与油脂的种类密切相关^[3]。每种油脂中脂肪酸的构成都有其自身固有的特点，动、植物油的不饱和度有较为明显的区别。虽然植物油的单不饱和度有高有低，与动物油相比，植物油的单不饱和度没有动物油高，但是植物油的总不饱和度都高于动物油，动物油的总不饱和度都在70%以下，而植物油的总不饱和度都在80%左右。这些差别使得动物油较植物油更难于餐具上被清洗下来。

3.2 表面微观结构测试结果

3.2.1 玻璃和油的表面

图6中，①、②、③、④分别是0s、3s、6s、9s时的显微照片。

3.2.2 PP塑料和植物油的表面

图7中，①、②、③、④分别是0s、3s、6s、9s时的显微照片。

从图6、图7可以看出，随着时间的推移，油相在玻璃界面上的范围很快缩小，而在塑料界面上却几乎保持不变。

从宏观示意图（图8）上也可看出，一滴油脂溶液滴到载玻片正面所形成的油脂面积较大、厚度较低，而滴加到塑料片表面的油脂层面积较小、厚度较高。

材料的表面是真空状态下材料内部和真空之间的过渡区域^[4]。表面性质对于材料的应用特性有很大影响。考察润湿与铺展问题时，最灵敏的

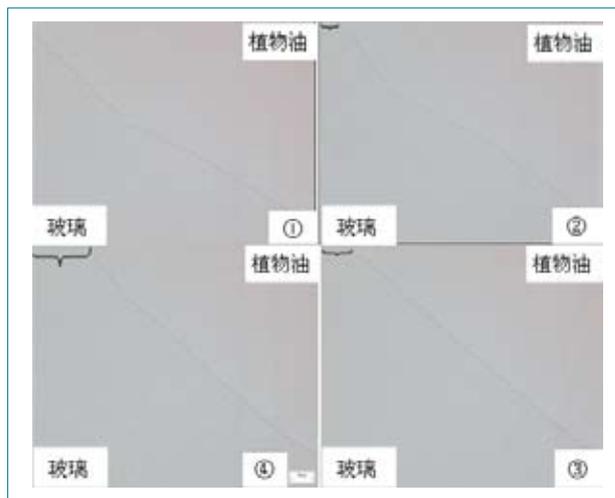


图6 植物油和玻璃界面的显微镜图

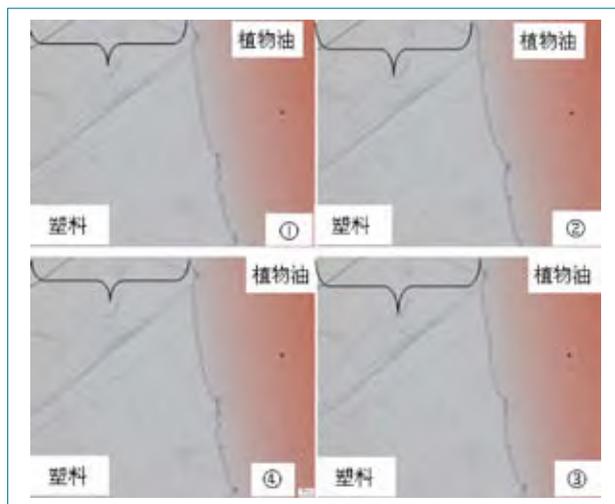


图7 植物油和玻璃界面的显微镜图

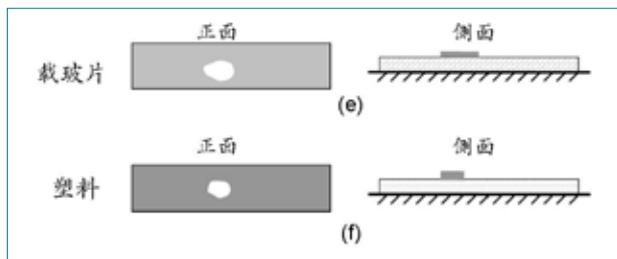


图8 滴加油脂后的载玻片表面 (e) 和塑料表面 (f) 的宏观示意图

方法是將液体置于固体表面，气、液、固三相交界处的气液界面和固液界面之间的夹角称为接触角。接触角越大，越不易润湿^[5]。玻璃材料表面的亲/疏油性可以通过图8显示出来，玻璃是疏油的界面，而PP塑料表面是相对亲油的界面，这就导致日常生活中塑料饭盒难于清洗，而玻璃材质的餐具比较容易清洗。

4. 结语

通过分析不同餐具的红外谱图、餐具和不同油污的界面的红外谱图，并对餐具和植物油界面在显微镜下的形态进行观察，探讨了不同材质餐具和油污的亲疏程度。这可以为研发出使用性能更好、去油更有效的餐具洗涤剂提供参考依据。

参考文献

- [1] 左怡. 浅谈餐具形态材料与饮食文化[J]. 西华大学学报(哲学社会科学版), 2008(4): 107.
- [2] 黄红英, 尹齐和. 傅里叶变换衰减全反射红外光谱法(ATR-FTIR)的原理与应用进展[J]. 中山大学研究生学刊(自然科学、医学版), 2011(1): 23-24.
- [3] 关紫峰, 姜波. 食用动物油与植物油中脂肪酸组成的比较研究[J]. 中国公共卫生, 2002 (12): 1438.
- [4] 杨珊, 宫永宽. 精确测定表面动态接触角的方法及影响因素[J]. 西北大学学报(自然科学版), 2011 (41): 1438.821-822.
- [5] 夏纪鼎. 表面活性剂和洗涤剂化学与工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1997.4: 75-80.

简讯

标委会召开2014年全体会议暨标准审查会

【本刊讯】2014年12月10日至11日，全国表面活性剂和洗涤用品标准化技术委员会（SAC/TC272）二届五次和全国食品用洗涤消毒产品标准化技术委员会（SAC/TC395）二届一次全体委员会议暨标准审查会议在太原召开。到会嘉宾有工业和信息化部科技司韩俊巡视员、甘小斌主任，中国轻工业联合会质量标准部查长全主任、王旭华处长，两委会主任委员郑舞虹、副主任委员王万绪、TC395副主任委员李沿飞、TC272副主任委员张蕾、秘书长姚晨之，以及两个标委会的委员和各方代表120余人出席了会议。会议由两委会主任委员、中国洗涤用品工业协会郑舞虹理事长主持。

在会上，工信部科技司领导韩俊肯定了标委会几年来的工作成绩，并从标准计划审查、综合标准化、提升标准国际化水平和加强标准宣贯等四个方面阐述了工信部标准化工作精神。随后王万绪副主任委员代表首届TC395委员会作六年来工作报告，汇报了TC395标委会在标准体系建设、标准制修订、国际标准化、标委会组织建设等方面所做的工作。中国轻工业联合会王旭华处长宣读了国家标准化管理委员会对中国轻工业联合会报送的第二届全国食品用洗涤消毒产品标准化技术委员会换届组成方案的批复，查长全主任代表中国轻工业联合会对标委会的成功换届表示祝贺，并针对性地传达了国家标准化改革的四个方向，即强制性标准要更强、推荐性标准要更优、联盟标准要更活、企业标准要更高。随后工信部、中轻联领导向第二届标委会委员颁发了证书。

第二届新当选的委员随后听取了TC395王万绪副主任委员提出的第二届TC395委员会工作计划，主任委员郑舞虹代表第二届委员会做了总结发言。会议随后2天代表们对8项标准送审稿和17项标准征求意见稿进行了审查，与会代表在充分讨论后，提出了多项修改建议供标准起草单位完善标准。会议在听取标准起草单位对送审标准提出修改意见后，两个委员会委员分别投票通过了6项送审标准，另外2项标准因存在技术问题需要进一步验证，延后再次审定。会议要求17项征求意见稿的标准起草单位在会后尽快完善标准文本，提交标准送审稿，确保标准如期完成制定工作。

最后，两委会主任委员郑舞虹对本次会议进行了总结。她结合当前行业发展状况以及国家对标准化工作的要求和行业需求，对委员会下一阶段的工作提出了多方面要求。



碳酸单甲酯季铵盐在棉织物上的吸附性能研究

李健生, 裴小丽, 余潇潇, 刘学民

(江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

【摘要】 考察了烷基三甲基碳酸单甲酯季铵盐在纯棉织物上的吸附行为, 测定了不同温度下的吸附量, 得到了等温吸附曲线, 并根据热力学原理计算出吸附过程中的探究了吸附规律。研究发现, 三种季铵盐在棉织物上的吸附大致符合langmuir吸附规律, 吸附量随浓度的增加、迅速增大, 在某一浓度达到吸附平衡; 在织物上的吸附量随碳链的增加而增加、随温度的增大而降低。对吸附过程热力学的 ΔG 、 ΔH 和 ΔS 热力学分析印证了上述结论。

【关键词】 表面活性剂; 烷基碳酸单甲酯季铵盐; 紫外分光光度法; 棉织物; 吸附性能

阳离子表面活性剂在固-液面上具有良好的吸附性, 因而在印染、洗涤、润湿等许多方面得到广泛应用^[1-3]。烷基碳酸单甲酯季铵盐是由烷基叔胺与碳酸二甲酯为原料合成的一种新型季铵盐, 其原料转化率高、合成工艺简单、副产物少, 是代替传统阳离子表面活性剂烷基氯化铵的理想产品^[4-6]。

目前业界已对阳离子表面活性剂的吸附性能进行了不少研究, 如李继山等人^[7]研究了阳离子表面活性剂在岩砂表面的吸附规律, 陈宝梁等人^[8]研究了阳离子表面活性剂在膨润土上的吸附热力学, 尹宝霖等人^[9]研究了阳离子表面活性剂在活性炭的吸附规律。但是, 国内外关于碳酸单甲酯季铵盐在织物上的吸附研究还尚未见诸报道。

本文对烷基三甲基碳酸单甲酯季铵盐在纯棉织物上的吸附做了相关探究,用紫外分光光度法测定了季铵盐在吸附前后溶液中浓度,绘制了相关的吸附等温线,并从热力学方面分析了相关规律。

1. 实验

1.1 仪器与药品

SHA-C水浴恒温振荡器;紫外TU-1901双光束紫外可见分光光度计;十六烷基三甲基碳酸单甲酯铵(N1631),十八烷基三甲基碳酸单甲酯铵(N1831),二十二烷基三甲基碳酸单甲酯铵(N2231),均为实验室合成^[4],纯度98%以上;棉织物,纯度100%,洁玉公司提供;溴百里酚兰水溶液(1.6×10^{-4} mol/L);pH为7.8的磷酸盐缓冲溶液(以0.2mol/L的磷酸二氢钾和0.2mol/L的磷酸氢二钠溶液以一定比例配制而成);0.15%的聚氧乙烯醚非离子表面活性剂(OP-10)。

1.2 试验方法

1.2.1 棉织物样品的制备

将棉织物洗涤、晾干后,用30℃的去离子水洗涤15min,拧干后放入温干燥箱内60℃烘干。然后,将棉织物放入洁净的塑料袋内密封,置于阴凉干燥处保存。使用时,将之裁剪为30cm×50cm的小块。

1.2.2 烷基三甲基碳酸单甲酯季铵盐水溶液浓度的测定方法

吴美芝等^[10]研究了烷基三甲基碳酸单甲酯季铵盐与溴百里酚兰(BTB)在碱性环境下(pH值在7.4~8.6磷酸盐缓冲液中)的缔合反应,使溶液中BTB离子浓度降低、颜色变浅。由于溶液在615nm处紫外吸收峰的减弱情况与烷基三甲基碳酸单甲酯季铵盐的质量浓度成正比,因此以615nm

处吸光度的递减值 ΔA 和季铵盐的浓度绘制工作曲线。在实验条件下, ΔA 与烷基三甲基碳酸单甲酯季铵盐浓度在0~150mg/L范围内呈现良好的线性关系,可以用于测定吸附前后水溶液中烷基三甲基碳酸单甲酯季铵盐的浓度。

1.2.3 吸附量的测定

配制不同浓度的N1631、N1831和N2231溶液,分别按液固质量比10:1将棉织物样品浸入到相应溶液中,放入恒温水浴振荡器中,震荡5h后取上层清液,以1.2.2的方法测定吸附后水溶液中烷基三甲基碳酸单甲酯季铵盐的浓度。按下式计算吸附量:

$$\Gamma = V(C_0 - C) / m$$

式中, Γ 为吸附量mg/g; V 为溶液的体积,L; c_0 为溶液起始浓度,mg/g; c 为溶液吸附后的浓度,mg/L; m 为棉织物的质量,g。

2. 结果与讨论

2.1 季铵盐在棉织物上的等温吸附曲线

将不同温度下三种季铵盐在织物-水界面上的吸附量绘制成等温吸附曲线,如图1所示。

一般来说,吸附等温线的形状能反映吸附质和吸附剂相互作用的强弱^[11]。由图1可知,各物质的吸附量随平衡浓度的增大而迅速增加并在某一浓度达到稳定,吸附等温曲线大致符合Langmuir吸附规律。

为进一步探究季铵盐在棉织物上的吸附规律,将吸附等温线作Langmuir模型分析。Langmuir方程的线性表达式为:

$$C / \Gamma = 1 / (b\Gamma^\infty) + c / \Gamma^\infty$$

式中, c 等为吸附平衡后的质量浓度,mg/L; Γ 并为吸附平衡后的质量浓度,mg/g; Γ^∞ 与为饱和

吸附量, mg/g ; b 为平衡吸附系数, L/mg 。

对三种季铵盐样品的吸附等温线进行Langmuir拟合, 结果和季铵盐临界胶束浓度 cmc 如表1所示。

由表1可知, 不同条件下的回归系数 R^2 均大于0.996, 从而证实季铵盐在棉织物上的吸附过程大致符合Langmuir吸附规律。当温度一定时, 饱和吸附量随季铵盐碳数的增加略有上升, N1631、

N1831、N2231在298K时的饱和吸附量分别为 2.991mg/g 、 3.297mg/g 、 3.780mg/g , 呈上升的趋势。这是因为, 随着分子量增加, 季铵盐与织物表面间的色散力增加促进了吸附过程。这不仅符合Traube规则^[11], 也与实际实验结果相一致。

从表1和图1还可知, 在临界胶束 cmc 附近, 季铵盐在棉织物上的平衡吸附量 Γ 不再随浓度增加而迅速增大, 而是缓慢变化。这是由于, 在 cmc

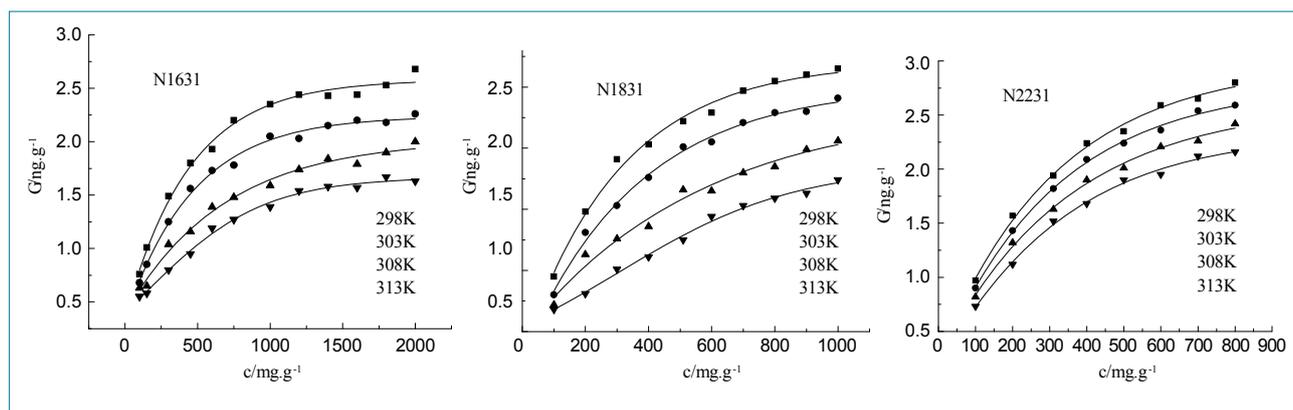


图1 季铵盐N1631、N1831和N2231在棉织物表面的吸附等温线

表1 季铵盐在棉织物上的Langmuir模型拟合参数

品名	T/K	Langmuir回归方程	R^2	$\Gamma^\infty (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$b/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	$\text{cmc} (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
N1631	298	$c/\Gamma = 0.33433c + 99.612$	0.9986	2.991	3.356	896
	303	$c/\Gamma = 0.38645c + 116.841$	0.9993	2.588	3.307	991
	308	$c/\Gamma = 0.43672c + 164.019$	0.9962	2.290	2.663	1096
	313	$c/\Gamma = 0.50793c + 193.955$	0.9957	1.969	2.619	1168
N1831	298	$c/\Gamma = 0.30237c + 73.587$	0.9992	3.297	4.121	485
	303	$c/\Gamma = 0.32474c + 93.016$	0.9989	3.079	3.491	534
	308	$c/\Gamma = 0.38553c + 115.374$	0.9925	2.594	3.341	553
	313	$c/\Gamma = 0.44402c + 151.690$	0.9852	2.252	2.927	571
N2231	298	$c/\Gamma = 0.26455c + 75.986$	0.9990	3.780	3.481	270
	303	$c/\Gamma = 0.28021c + 82.902$	0.9994	3.569	3.380	302
	308	$c/\Gamma = 0.30321c + 92.469$	0.9986	3.298	3.279	325
	313	$c/\Gamma = 0.32511c + 107.035$	0.9981	3.076	3.037	362

附近溶液中游离的表面活性剂浓度增大到某一定值, 溶液中开始有胶束生成。随着浓度的增加, 表面活性剂疏水基团的疏水效应会越来越显著, 使其在织物表面形成准二维的缔合物, 体相中的表面活性剂参与表面缔合物的形成, 可具有吸附双层、半球形、球形等结构^[11], 吸附速率会越来越小, 直至与脱附达到平衡。

由于溶液的吸附温度不同, 季铵盐在织物上的吸附状况有较大的差异。在季铵盐N1631吸附体系中, 温度一定时, 吸附质在织物上的吸附量随平衡浓度的增加而迅速增加, 但增加速度确实越来越慢。吸附线上斜率逐渐变小说明了这一点。这是因为, 季铵盐在溶液中电离出正离子, 它与织物表面的负电荷相互吸引, 棉织物纤维素中的羟基基团与季铵盐中的氮原子间的氢键作用使吸附量迅速达到饱和。

在溶液浓度一定时, 季铵盐在棉织物上的吸附量随着温度的升高而降低。这可能是由于吸附为放热过程, 温度升高对这一过程不利。另外, 温度升高也会造成季铵盐溶解度的增加, 不利于胶束的形成, 从而可能会对吸附造成影响。

2.2 吸附热力学

季铵盐在织物上的吸附大致符合langmuir吸附规律。然而, 实际吸附过程要受吸附质和吸附剂间的电性作用、色散力作用、氢键作用和疏水作用等因素的影响。为进一步探究其在棉织物上的吸附过程, 现从热力学角度进行探讨。

表面活性剂在织物上吸附过程的标准吉布斯自由能 ΔG 是指在溶液温度为 T 、压力为一个标准大气压及非体积功为零的条件下, 1mol 吸附质由假设浓度 1mol/L 的理想溶液吸附到固液界面时体系自由能所发生的变化。其计算公式为:

$$\Delta G = -RT \ln K$$

式中, ΔG 中的单位为 J/mol ; $R=8.314\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T 为绝对温度; K 为吸附热力学平衡常数, 计算公式为:

$$K = M_w \times 5.6 \times b$$

其中, M_w 为季铵盐的相对分子质量, g/mol ; b 为Langmuir模型中的平衡吸附系数 (L/g), 其数值见表1。

可依据不同温度的 ΔG 和Gibbs-Helmholtz公式: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, $\ln K = \frac{\Delta H}{-RT} + \frac{\Delta S}{R}$

再用 $\ln K$ 对 $1/RT$ 作图, 采用线性回归的方法, 可求出 ΔH , 最后结合 ΔG 求得 ΔS 。结果如表2所示。

Langmuir吸附常数 b 和吸附热力学平衡常数 K 存在正比关系, 是衡量吸附质自吸附剂表面脱附倾向大小的重要指标^[12]。其数值越大, 表明吸附过程中吸附越容易。由表2可知, 实验过程中, 吸附热力学常数 K 呈现规律性的变化: 随温度的升高而降低, 随分子量的增加而增大, 与等温线的趋势相对应。一方面, 季铵盐在不同温度下均有 $\Delta G < 0$, 说明吸附是自发进行的; 焓变的绝对值均小于 40kJ/mol , 说明吸附是放热过程, 属于物理吸附, 不涉及化学键的相互作用^[13]。另一方面, 吸附熵为正值, 表明吸附的过程中, 季铵盐在棉织物表面的无序性增加。这说明, 季铵盐在棉织物上的吸附是自发进行的不可逆反应。

3. 结论

用紫外分光光度法测定了烷基三甲基碳酸单甲酯铵表面活性剂在棉织物上的吸附性能。烷基三甲基碳酸单甲酯铵在棉织物上的吸附符合Langmuir规律, 其在棉织物的吸附量随温度的升

表2 季铵盐在棉织物吸附过程的热力学参数

品名	T/K	K	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
N1631	298	66993.3	-27.53	-14.90	42.38
	303	66017.1	-27.96		43.08
	308	53146.5	-27.86		42.08
	313	52273.0	-28.27		42.71
N1831	298	88677.5	-28.23	-16.61	38.98
	303	75121.8	-28.28		38.52
	308	71899.6	-28.64		39.04
	313	62987.0	-28.76		38.80
N2231	298	85750.4	-28.14	-6.80	71.63
	303	83254.2	-28.54		71.76
	308	80760.0	-28.93		71.88
	313	74812.2	-29.20		71.59

高而降低，随碳链的增加而增大。从热力学的角度对吸附过程进行分析也印证了上述结论。这一结果可以为其实际应用提供理论依据。

参考文献

- [1] 马季铭. PVP和SDS在固液界面上的混合吸附[J]. 高等学校化学学报, 1987, 8(11): 1026-1029.
- [2] Tahani A, Van Damme H, Noik C, et al. Adsorption of nonionic surfactants on kaolin[J]. J. coll. Inter.Sci., 1996, 184: 469-476.
- [3] Handar P, Somasundaran P, Turro N J. Fluorescence probe



studies on the structure of the adsorbed layer of dodecyl sulfate at the alumina-water interface[J]. J. Phys. Chem., 1987, 117: 31-46.

- [4] 耿涛, 李秋小, 姜亚洁, 等. 甲基碳酸酯季铵盐的合成与表征[J]. 精细化工, 2010, 7(16): 537-541.
- [5] 李健生, 裴小丽, 刘学民, 等. 超长链烷基三甲基季铵盐的合成与性能研究[C]. 中国化学会第29届学术年会论文集, 2014.
- [6] 王公应, 刘绍英, 王越, 等. 碳酸二甲酯及其下游产品研究进展[J]. 精细化工中间体, 2007, 37(3): 1-9.
- [7] 李继山, 姚同玉. 分光光度法测定阳离子表面活性剂在砂岩表面的吸附[J]. 日用化学工业, 2005, 35(3): 188-191.
- [8] 陈宝梁, 毛洁菲, 吕少芳. 阳离子表面活性剂在膨润土上的有序化作用及吸附热力学[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(9): 1830-1834.
- [9] 尹宝霖, 魏西莲, 孙得志. 阳离子表面活性剂在活性炭上的吸附研究[J]. 日用化学工业, 2002, 32(5): 1-3.
- [10] 吴美芝, 刘亚利, 曾明. 溴百里酚兰标记分光光度法测定废水中季铵盐型表面活性剂[J]. 精细化工中间体, 2002, 32(6): 50-57.
- [11] 张小平. 胶体界面与吸附教程[M]. 广州: 华南理工大学出版, 2008: 142-146.
- [12] 郝汉, 冯建国, 马超, 等. 三种阴离子聚合物分散剂在吡虫啉颗粒表面的吸附热力学和动力学[J]. 化工学报, 2013, 64(10): 3838-3850.
- [13] Yon Open B, Kordel W, Klein W. Sorption of nonplus and polar compounds to soils: processes, measurement and experience with the applicability of the modified OECD-guideline[J]. Chemosphere, 1991(22): 285-304.



螯合型洗涤助剂柠檬酸一氢钠 与 Ca^{2+} 离子螯合机理的理论研究

刘春宇, 叶近婷, 高 阳, 何春芳, 潘秀梅
(东北师范大学化学学院, 吉林 长春 130024)

【摘 要】 本文运用Gaussian09程序, 采用密度泛函的B3LYP方法, 6-31g (d, p) 基组, 在溶剂化条件下计算并优化, 获得三种螯合型洗涤助剂柠檬酸一氢钠的单体结构。对比分析了三种单体结构的特点。利用三种单体与 Ca^{2+} 离子配位获得三种不同分子结构的螯合物, 三种螯合物均为六配位八面体结构。从分子结构、结合能及前线分子轨道等角度探讨了三种螯合物的结构及其螯合机理。

【关键词】 洗涤助剂; 柠檬酸一氢钠; 分子结构; 螯合机理

洗涤助剂是用来生产各种洗涤剂的主要原料, 一般约占洗涤剂配方总量的20~40%^[1]。在洗涤过程中, 各种洗涤助剂往往扮演着重要角色, 通过与水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子生成沉淀来达到软化水的目的, 从而增

加表面活性剂的活性。此外, 洗涤助剂还能缓冲洗涤液的pH值, 增加其分散污垢能力和抗再沉积能力^[2-4]。

三聚磷酸钠应用于洗涤剂中具有良好的配伍性, 被公认为性能最为理想的洗涤剂助剂^[5]。

但由于其中磷的存在, 会导致河流湖泊的水质产生富营养化效应, 从而使藻类植物迅速繁殖, 鱼类因水中缺氧而死亡, 成为重大的环保问题^[6]。因此, 洗涤剂无磷化已是大势所趋。全球由此掀起了代磷洗涤剂

研发与应用的潮流^[7]。

以柠檬酸钠盐为代表的螯合型助洗剂是非磷助洗剂中最大的一类，主要包括柠檬酸一氢钠、柠檬酸二氢钠和柠檬酸钠^[8]。关于柠檬酸二氢钠、柠檬酸钠的研究已有很多报道，而关于柠檬酸一氢钠与Ca²⁺离子螯合的理论研究则鲜见有报道。本文选取柠檬酸一氢钠作为螯合型洗涤助剂，从其分子结构出发，采用密度泛函方法(DFT)^[9]对其单体及其螯合物的几何结构进行了模拟研究。期望通过计算模拟，探讨柠檬酸一氢钠与Ca²⁺离子形成的螯合物的结构，进而揭示其螯合机理。

1. 计算方法

通过GaussView建立了所有可能的柠檬酸一氢钠单体以及与Ca²⁺离子形成的螯合物的几何结构，运用密度泛函的B3LYP方法^[9]。考虑到溶剂化条件下，在6-31g(d, p)基组水平上计算优化出单体及螯合物的结构。计算时采用的是Gaussian09程序。

2. 结果和讨论

2.1 柠檬酸一氢钠单体的几何结构

柠檬酸一氢钠有多种可能

的结构。因此，它与Ca²⁺离子所形成的螯合物结构具有多样性。为了获得不同情况下螯合物分子的稳定结构，确定柠檬酸一氢钠单体的稳定结构显得尤为重要。研究表明，柠檬酸一氢钠存在3种单体，如图1所示。

图1中3种同分异构体可分为直链结构和弯链结构两类：a、b属于直链结构，c属于弯链结构。分析这两类单体的结构，二者存在同中有异、异中有同的特点。直链和弯链结构的相同之处在于：C₃上的羟基(-OH)与端位的COO⁻离子中的氧都形成分子内氢键。二者的区别在于：直链结构中，C₁、C₂、C₃、C₄、C₅形成的碳链

结构呈M型的直链状；弯链结构中，C₁、C₂、C₃、C₄、C₅形成的碳链结构呈弯曲状，c构型从C₄开始弯曲成L型。

单体a的羧基(-COOH)在整个构型的端位，其能量为-1991.19×10³ kJ/mol(能量数据列于表1中)；单体b的羧基(-COOH)在C₃上，能量略低于a，为-1991.20×10³ kJ/mol；单体c与b类似，羧基(-COOH)仍在C₃上，能量为-1991.19×10³ kJ/mol。

2.2 螯合物的几何结构

分别用稳定的直链单体a、b和弯链单体c进行优化，得到了三种柠檬酸一氢钠与Ca²⁺离子的螯合物的构型(1)、(2)、(3)，

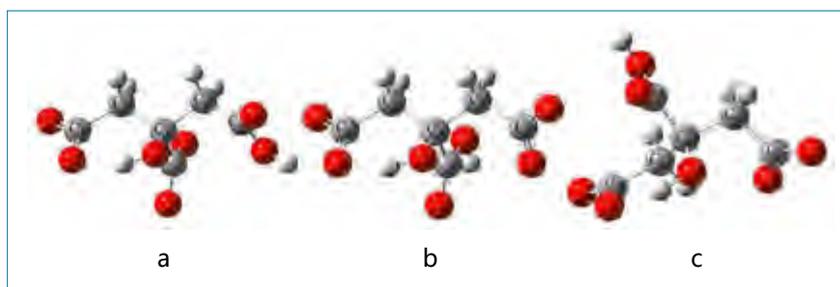


图1 优化的柠檬酸一氢钠单体几何结构

表1 单体的能量数据(单位10³ kJ/mol)

单体	能量
a	-1991.19
b	-1991.20
c	-1991.19

如图2所示。

图2中, (1)、(2)、(3)均为柠檬酸一氢钠与 Ca^{2+} 离子形成的螯合物的结构。由图2可知, 柠檬酸一氢钠与 Ca^{2+} 离子形成的螯合物是由两分子单体参与配位形成的六配位八面体结构。

比较(1)、(2)、(3)可以看出: 柠檬酸一氢钠与 Ca^{2+} 离子形成的螯合物存在三种配位情况。其中, (1)是由两分子单体中邻近的两个 COO^- 离子上的氧和羟基(-OH)上的氧一起参与配位形成的螯合物; (2)是由端位 COO^- 离子上的氧和羧基(-COOH)上的氧以及羟基(-OH)上的氧参与配位形成的; (3)是由单体中距离较远的两个 COO^- 离子上的氧和羟基(-OH)上的氧参与配位形成的螯合物。

通过对键长进行比较可以看出, (1)中O原子与 Ca^{2+} 离子形成的在同一条直线上的配位键键长相等, 结构呈镜像关系; (2)中O原子与 Ca^{2+} 离子形成的在同一条直线上的配位键键长近似相等; (3)的结构关于水平镜面对称。

由于三种结构中各个配位键长不等, 因而形成的螯合物都是略微拉长的八面体结构。

分别计算(1)、(2)、(3)的结合能, 见表2。

从表2可见: (1)的结合能($-0.39 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$)比(2)、(3)的结合能分别低 20 kJ/mol 、 30 kJ/mol 。这表明, 螯合物(1)的螯合能力相对较高。

2.3 前线分子轨道分析

此外, 我们还分析了三种螯合物(1)、(2)、(3)的前线分子轨道, 结果如图3所示。

三种螯合物的HOMO、LUMO轨道电子云呈对称分布, 它们的前线分子轨道主要表现为性质。由图3中三种螯

合物的HOMO轨道可知, 参与配位成键的氧原子上的电子云密度均要小于周围未参与配位的其他原子上的电子云密度, LUMO轨道的电子云主要分布在羧基(-COOH)上。从HOMO到LUMO的变化可以发现, 螯合过程的电子是由柠檬酸一氢钠单体向 Ca^{2+} 离子的转移。这说明, 参与配位成键后电子流向了 Ca^{2+} 离子。

3. 结论

本文通过Gaussian09程序优化了柠檬酸一氢钠的不同类型

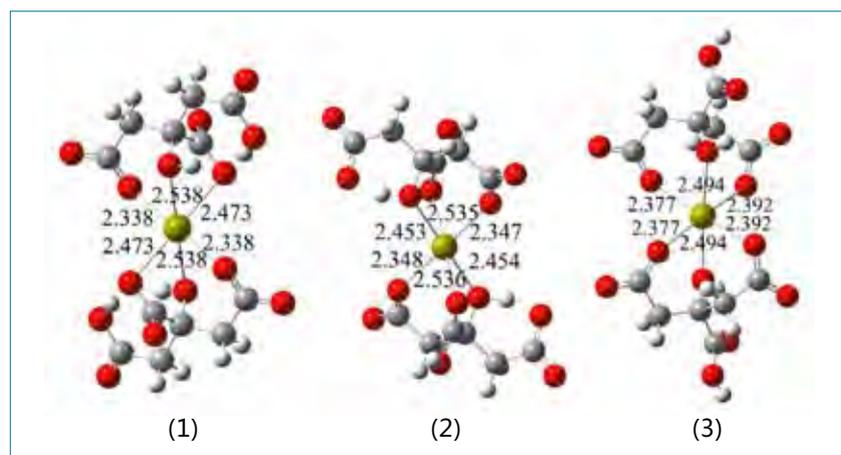


图2 螯合物的几何结构(键长单位: 10^{-10} m)

表2 螯合物的结合能(单位 10^3 kJ/mol)

构型	单体	Ca^{2+} 离子	螯合物	结合能
(1)	-1991.19	-1776.88	-5759.65	-0.39
(2)	-1991.20	-1776.88	-5759.65	-0.37
(3)	-1991.19	-1776.88	-5759.62	-0.36

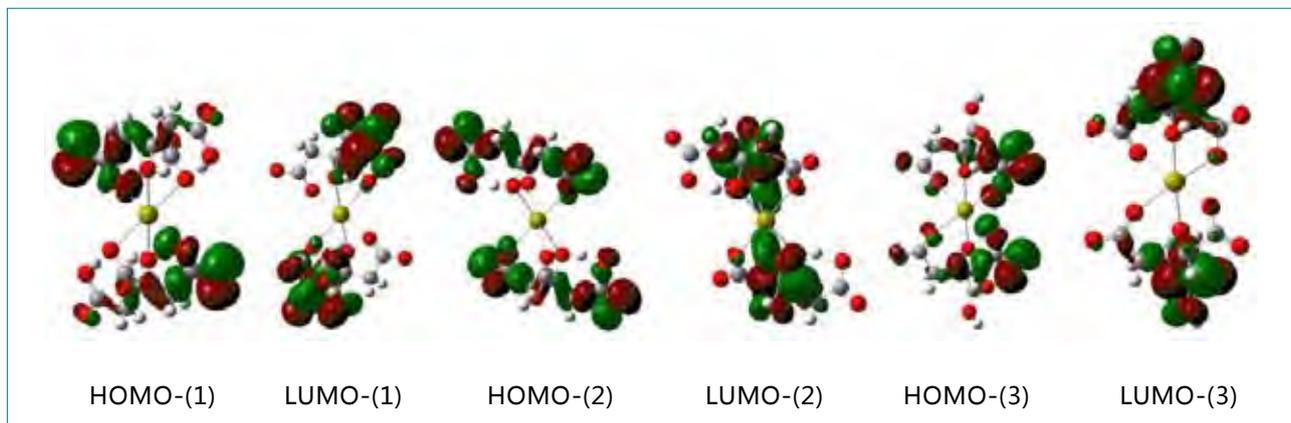


图3 螯合物的前线分子轨道

的单体，获得了三种柠檬酸一氢钠与 Ca^{2+} 离子形成螯合物的几何结构。

三种螯合物的结构均为六配位八面体结构，从分子结构、结合能及前线分子轨道等角度探讨了三种螯合物的结构，由两分子单体中邻近的两个 COO^- 离子上的氧和羟基（-OH）上的氧一起参与配位形成的螯合物是相对稳定的结构。

三种螯合物的前线分子轨

道主要表现为性质，螯合过程的电子是由柠檬一氢酸钠单体内向 Ca^{2+} 离子的转移，说明参与配位成键后电子流向了 Ca^{2+} 离子。

参考文献

- [1] 贾云. 高效无磷洗涤助剂——无定型硅酸钠的性能研究[J]. 表面技术, 2003(6): 34-37.
- [2] 王均, 施善友. 洗涤剂助剂的发展[J]. 现代化工, 2001, 21(3): 59-60.
- [3] 田震, 李庆华, 解丽丽, 等. 洗涤剂助剂的应用及研究进展[J]. 材料导报, 2008, (1): 58-61, 69.
- [4] 许智芳, 史海生, 王科. 代磷洗涤助剂

的性能及应用前景[J]. 中国洗涤用品工业, 2011(1): 64-68, 53.

[5] 孙敬轩. 绿色洗涤剂助剂的研究现状及其进展[J]. 渭南师范学院学报, 2006(5): 54-57.

[6] 陈立军, 张心亚, 黄洪, 等. 无磷洗涤剂助剂4A沸石的新进展[J]. 化工矿物与加工, 2005(5): 8-13.

[7] 朱沛沛, 李涛涛, 张哲, 等. 代磷洗涤剂助剂的研究现状及展望[J]. 中国洗涤用品工业, 2013(10): 73-76.

[8] 于书峰. 合成洗涤剂中代用磷的助剂[J]. 日用化学工业, 1994(6): 52-54.

[9] 陈玉, 赵亮, 崔佳, 等. $\text{ML}_4\text{-}(2^-)$ 几何和电子结构的理论研究 ($\text{M}=\text{Ni}^{2+}$, Pd^{2+} , Pt^{2+} ; $\text{L}=\text{CN}^-$, Cl^-) [J]. 分子科学学报, 2008(6): 381-386.

简讯

联合利华（四川）全球生产基地正式投产

2015年1月30日，联合利华（四川）全球生产基地一期项目在四川省眉山市彭山经济开发区正式落成开工。一期项目主要生产奥妙无磷洗衣粉的全系列产品，年产能近20万吨，主要供应中国西部市场。该生产基地是继合肥、天津之后联合利华在中国投资的第三个世界级绿色生产基地，投资近3亿元人民币，总占地约400亩，未来将逐步发展联合利华中国旗下的全线产品。

“中国市场始终是联合利华最为重视和最具潜力的市场，我们对中国市场信心十足。”联合利华北亚区总裁马瑞文表示，“联合利华在中国的建设和布局追随着中国西部大开发战略的脚步。”联合利华（四川）全球生产基地的落成投产具有重要意义，未来联合利华将更加重视拓展三四线市场渠道，满足中国西南地区的市场需求。



肥皂的结构和相行为

Michael Hill¹, Teanoosh Moaddel²

(1. 哥伦比亚大学, 美国纽约; 2. 联合利华HPC, 美国康涅狄格州特朗布尔)

上海制皂有限公司 陈穗新 译, 刘伟毅 编校

1. 引言

肥皂自古以来就已为人们所广泛使用, 而肥皂的生产历来是艺术大于科学。煮皂工艺流程传承使用了数个世纪, 人们用神秘的名字如黑脚皂、中间皂、壶蜡和凝乳来表明肥皂的品相 (Vold 等人, 1941年)。

作为常见的表面活性剂的分子现象, 充分解释肥皂系统的复杂行为可以理解肥皂的相和相变 (Vold 等人, 1941~2000年)。相是指在某一系统中具有相同物理、化学性质的均匀物质部分。物系中各相之间的相互转变, 称之为相变。对于肥

皂的相和相变结构的方式的处理效果和用户属性两方面进行讨论。

2. 肥皂的分子结构

肥皂通常被定义为一种脂肪酸盐, 它是碱溶液和天然油脂的反应产物。作为表面活性剂分子, 肥皂含有亲水头 (羧酸基团) 和疏水性尾 (脂肪链)。这种双重性赋予肥皂溶解水相和有机相的能力 (在空气-液体界面形成单分子膜的能力, 例如在泡沫生成和稳定性) 和清洁能力。一种特定的肥皂所具有的这些属性在大多程度上是

通过存在的反离子和脂肪族碳链来确定的 (Piso & Winder, 1990年; Murahata等人, 1997年; Rosen, 1978年)。

根据所用脂肪或油脂的来源, 脂肪族链分布的变化如表3.1所示。包括链长从C₈到C₂₂以及各种不饱和碳链, 如油酸 (C_{18:1})、亚油酸 (C_{18:2}) 和亚麻酸 (C_{18:3}) 链。

3. 肥皂的相结构

3.1 固体肥皂

在充分冷却时, 纯的单碳链钠皂会形成固体的晶体结构。这种结构一般包括肥皂分子排列的双层, 按头对头、尾对尾排列。在存在水的情况下, 将会形成一个水合晶体结构。在该区域拥挤的羧酸头之间, 是由肥皂分子与化合水排列的双层结构。

通过X-射线衍射研究, 固体肥皂晶体的衍射图案可以分成两组。这对应于在双层之间的羧酸头垂直间隔的长间距 (长程有序), 和对应于平行的脂肪族链之间的横向间隔的短间距 (短程有序), 如图3.1所示。

不出所料, 纯的钠皂晶体 (无水或水合) 具有一个长的间隔, 与脂肪族链的长度相关。有研究发现, 在不同的肥皂样品中有四种不同的短间距模式。这可以作为四种不同分子排列的证据。与之相对应, 有四个不同的固体肥皂相, 分别被命名为α (甲位)、β (乙位)、δ (丁位) 和ω (二十四位, Ferguson等人, 1942年; Ferguson, 1944年)。然而, 另一组研究人员得出结论: 这四个相不是单一相而是混合相。他们还找到更多的固态晶体相的证据, 包括γ (丙位)、ε (戊位)、η (庚位)、κ (癸位)、μ (十二位) 和σ

表3.1 天然油和脂肪的典型组成

名称	化学名称	化学式	符号	牛油	猪油	椰子油	棕榈油	大豆油
饱和脂肪酸								
辛酸	辛酸	C ₈ H ₁₆ O ₂	C ₈			7	3	
癸酸	癸酸	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	C ₁₀			6	3	
月桂酸	十二酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	C ₁₂			50	50	0.5
肉豆蔻酸	十四酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	C ₁₄	3	1.5	18	18	0.5
棕榈酸	十六酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	C ₁₆	24	27	8.5	8	12
十七酸	十七酸	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	C ₁₇	1.5	0.5			
硬脂酸	十八酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	C ₁₈	20	13.5	3	2	4
不饱和脂肪酸								
肉豆蔻烯酸	十四碳一烯酸	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	C _{14:1}	1				
棕榈烯酸	十六碳一烯酸	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	C _{16:1}	2.5	3			
油酸	十八碳一烯酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	C _{18:1}	43	43.5	6	14	25
亚油酸	十八碳二烯酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	C _{18:2}	4	4	1	2	52
亚麻酸	十八碳三烯酸	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	C _{18:3}	0.5	0.5	0.5		6

(十八位) (Buerger等人, 1942年; Vold等人, 1952年), 剩下的是肥皂技师所用的肥皂相 τ 。虽然这些不一致之处可以归因于不同的样品制备方法 (McBain & de Bretteville, 1942年; Buerger, 1942年; Buerger等人, 1942年; Buerger等人, 1945年), 但这导致业界出现两套命名法来描述更常见的肥皂相。相关命名法的概要包含在表3.2。

对各种类型固态肥皂相水化程度的不同仍存

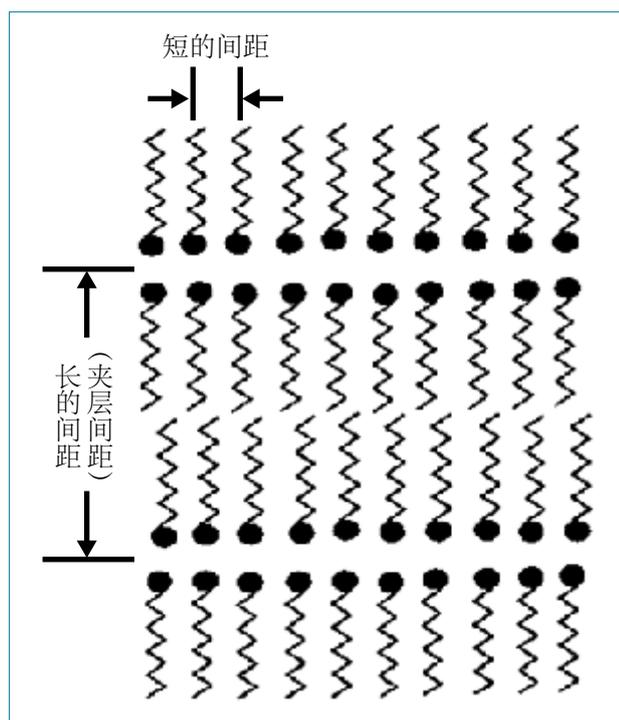


图3.1 固体肥皂液晶显示短的和长的间距

表3.2 固体肥皂相的命名

Buerger 命名 (6) (联合利华)	Ferguson 命名 (7, 8) (宝洁公司)
Eta (η)	Omega (ω)
Kappa (κ)	Omega (ω)
Zeta (ξ)	Beta (β)
Delta (δ)	Delta (δ)

来源: Buerger等人, 1945年; Ferguson等人, 1942年; Ferguson, 1944年。

有争议, 可参见关于水合作用伴随的化学计量规则或从肥皂和水的固体溶液的结果 (Buerger, 1942年; McBain & Lee, 1943年; Buerger, 1942年; Perron & Madelmont, 1973年; Perron, 1976年; Madelmont & Perron, 1976年; De Mul等人, 2000年)。而多个固相的存在类似多态性, 但这并非真正的多态行为, 因为这些固体肥皂相具有不同的组成。

当含有一系列链长的肥皂结晶时, 将形成含有混合链长的固态晶体。这是一个真正的固态溶液, 因为存在于固态晶体的分子组成可连续变化。另外, 多个固相可能形成共存。通过单纯链长的肥皂和水的形成, 这些固态晶体已根据其特征被作为相同的固体结晶相。

众所周知, 形态和水化会影响晶体的溶解行为参见相关论文 (McCrone, 1965年; Bernstein, 2002年; Grant & Higuchi, 1990年)。肥皂晶型在一定条件下形成, 也可以随着条件的变化而相互转化, 造成溶解或起泡及糊状性质的变化, 从而产生不同类型的固态晶体块 (Ferguson等人, 1942年; Ferguson, 1944年; Palmqvist, 1983年; Zajic等人, 1968年; Bartolo & Lynch, 1997年)。隔离单晶体的溶解性能尚未见诸报道。肥皂块商品中含有在多个相分配的多个组件 (这一点特别重要, 将在肥皂胶状结构部分单独进行讨论), 因此当一个分散的固体晶体相再结晶成另一个固体结晶相时, 必须与连续相的组成和/或相结构的变化相适应。尽管人们仅凭固体肥皂晶体目前的类型很容易将之归因于肥皂相行为存在差异, 但连续相变化的影响也不容忽视。

3.2 液晶皂

液体水晶被定义为一类具有液体和固体性质

的材料。液体水晶肥皂相可以通过无水皂加热或者与水混合生成。在不同阶段，液晶皂可分为热致液晶和溶致液晶。在任何情况下，肥皂分子的碳链尾部变得线性更好，导致短期有序的损失，如在液体中，同时仍然保持其为固体。肥皂液晶体的各种类型在其他章节中讨论。

热致相。无水皂被加热之前通过多相熔融，包括次蜡状、糯、超蜡状、次净、整洁、干净、液态晶体、热致液晶。它们的形成主要取决于温度（相对于组合物），见图3.2。这些肥皂相被命名为“皂基”。然而，在商业肥皂通常遇到的温度下不涉及这些相。

在肥皂文献常见的术语“凝乳相”一直没有很好的定义。这个术语有时被用来指在次蜡状无水多晶型转变之前的无水皂。

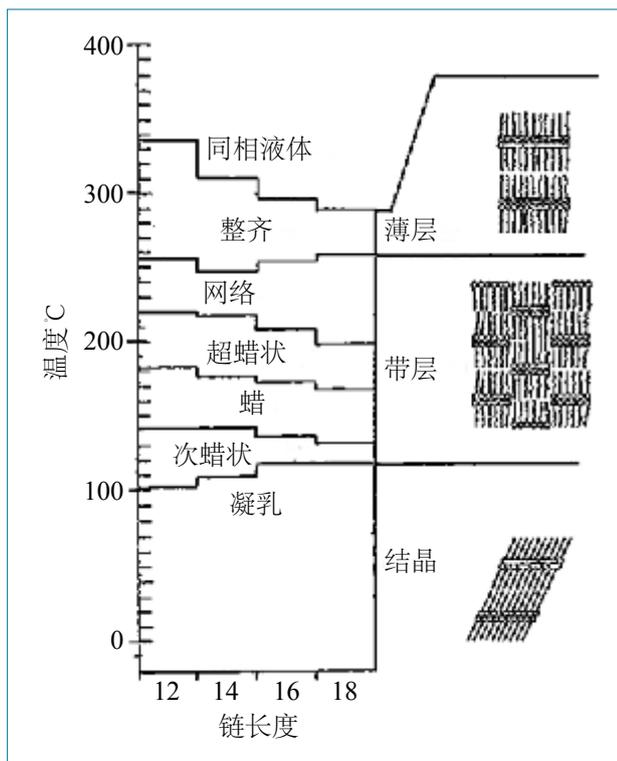


图3.2 钠皂热致相行为 (Skoulios & Luzzati , 1961年)

3.3 溶致相

在一个良好定义的各种序列的溶致液晶相形成的过程中，表面活性剂分子与水发生混合。水的液晶相的通用序见图3.3。然而，这些相中只有两个是明显的，当无水肥皂和水混合，并在适当的温度达成平衡时（视碳链长度和不饱和度），形成两个溶致液晶相：低水分和高水分的六角液晶相和层状液晶相（图3.4）。

层状和六方相结构之间的过渡一般总是通过所谓的中间阶段。这些中间相的结构仍然不能够确定范围，有可能是从扭曲的棒状聚集体穿孔层状平面。为简单起见，中间的蜡色的和各种固体晶相显示在图3.4中。

图3.5所描述的层状相是有序的一维。可以很容易地看到：层状液晶相的结构基本上与固体皂晶体相同，除了液晶中的烃尾处于“流体”而不是“刚性”状态。正是这种只有一个维度的秩序，导致层状相是最低黏度的液晶相。

由旧式皂锅定期观察到的是肥皂的层状相。皂液在锅中沉淀后分为两层：层状相的上层和各向同性皂液的下层。大部分杂质进入下层，而层状相比较干净，因此被命名为“纯皂”。

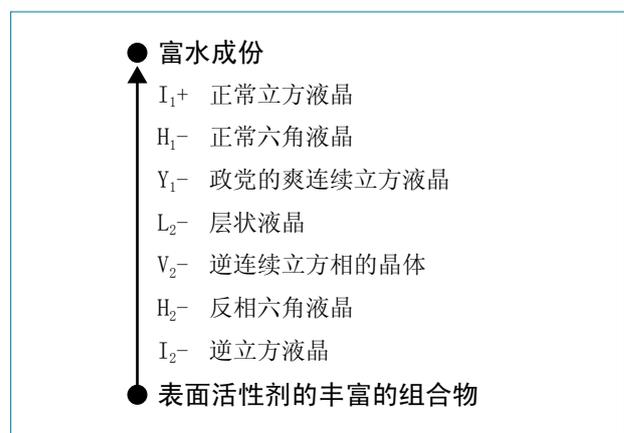


图3.3 液晶相的通用序列

层状相可以通过小角X射线衍射模式进行识别，采用装有交叉偏振器的光学显微镜检查最容易识别。与层状相关联的光学模式的特性显示在图3.6。

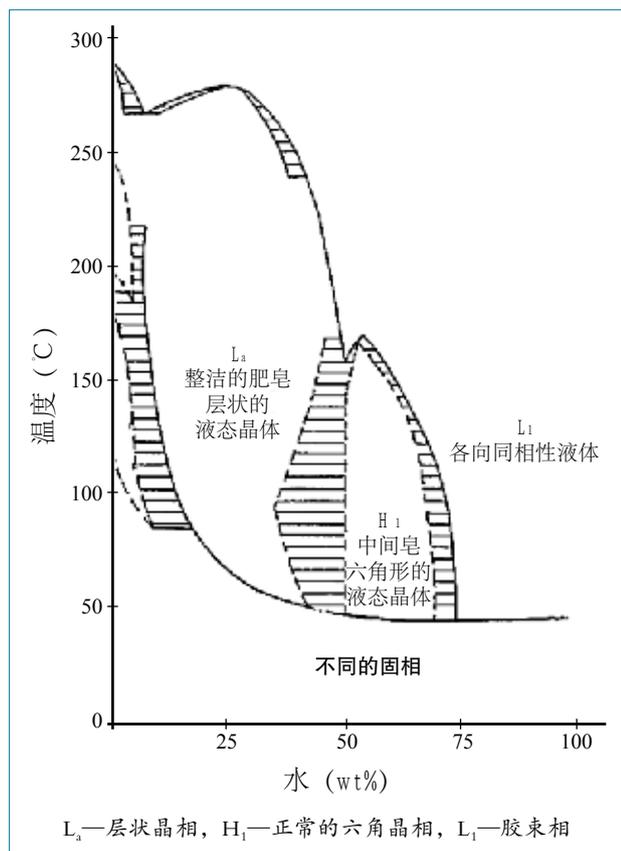


图3.4 通用二进制皂水相图 (Palmqvist , 1983年)

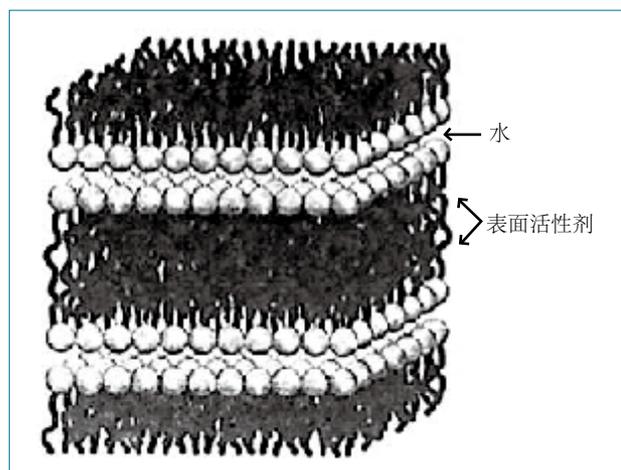


图3.5 薄层状液晶相 (Fennell & Wennerstrom , 1999年)

溶致液晶六方相的组成与肥皂分子排列方式使亲水头在圆柱状表面和长柱状胶束的紧密堆积的疏水尾指向中心。这些结构是有序的二维结构 (图3.7)，如果这些柱状胶束被视为端段，是明显的。它们是由六个圆柱构成的六边形图案。

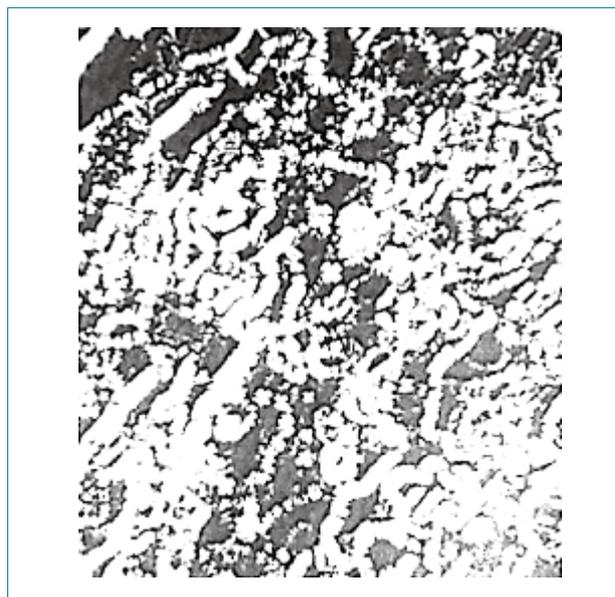


图3.6 通过安装交叉偏振器的显微镜观察层状液晶的特征光学图

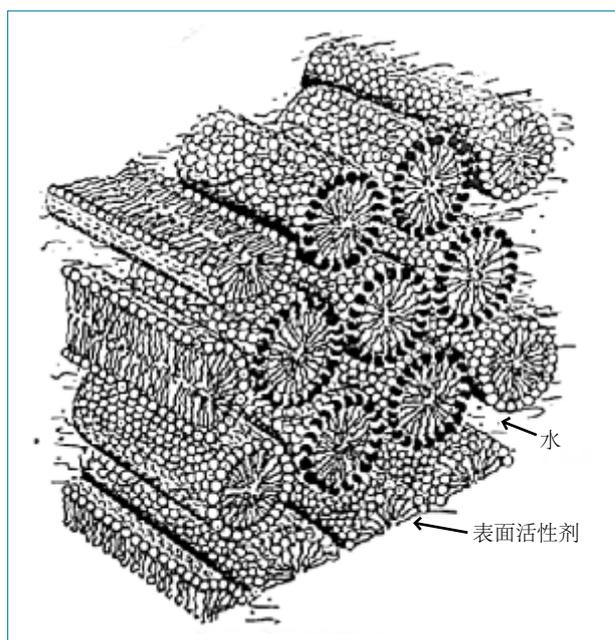


图3.7 六角晶相 (Rosevear , 1968年)

从宏观上看，这些长圆柱形成的缠结网络使六方相具有很高的黏度。皂锅此时容易形成“中间皂”，其位置在双重肥皂水相图的皂基和各向同性皂液之间。鉴于其黏度高，因此在皂锅中要小心避免形成中间皂，因为一旦形成就很难进一步处理。

众所周知，将一勺盐添加到煮沸的皂基将中止中间皂的生成。盐对层状相转变的影响可以根据肥皂分子包裹的影响来解释，一是零均值总曲率结构的六角相（图3.8），二是正的平均总曲率结构（图3.9）。

总曲率是表面活性剂膜的吸引力和排斥力大致平衡的结果。这些作用力通常包括头基的相互作用、极性/非极性界面的相互作用、烷基链的相互作用（Seddon, 1990年）。具体来说，还包括分散的、空间的和静电的力量。根据系统的条件和组成，正是这些共价键通过相互作用来控制总曲率。肥皂分子羧酸基团的负电荷导致相邻头基

之间的静电斥力，因此将其分开可以增加表面活性剂膜的曲率，生成六角相。然而，通过加入电解质静电屏蔽可以削弱这种效应，使相邻肥皂分子挤压得更紧密，有利于形成层状相。相似地，不带电荷的表面活性类型（如脂肪酸或脂肪醇）可以用来充满结构内分离带电构型，使相邻分子包裹得更紧密，从而有利于形成层状相。此外，如果所添加的材料是一种脂肪酸或脂肪醇，一个有吸引力的氢键结合力与肥皂的羧酸头基（Lynch等, 2001年）产生更紧密的分子堆积。

同层状相一样，采用装有交叉偏振器的光学显微镜检查最容易识别六方相。六方相的光学模式特性见图3.10。

3.4 各向同性皂液

同所有的表面活性剂一样，水中的肥皂分子在浓度非常低的情况下是以单体形式存在的。然

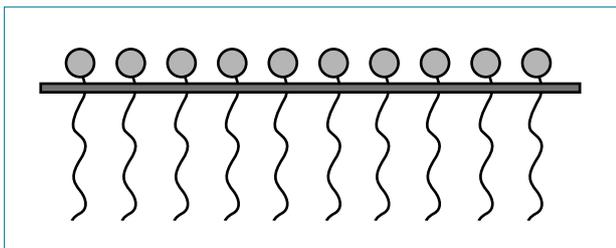


图3.8 零均值曲率表面活性剂薄膜 (Seddon, 1990年)

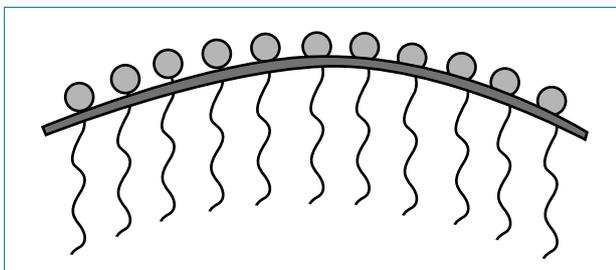


图3.9 正曲率的表面活性剂膜 (Seddon, 1990年)

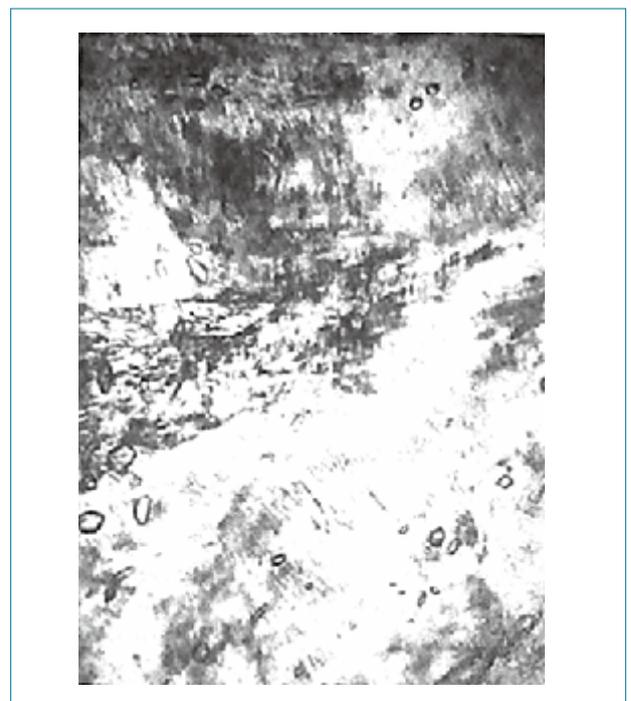


图3.10 通过安装交叉偏振器的显微镜观察层状液晶的特征光学图

而，如果肥皂浓度增加，当单体开始形成胶束的球形聚集体时将达到临界点，上部结构和疏水尾在羧酸基团表面全部指向中心（图3.11）。产生这种现象的浓度称为临界胶束浓度（CMC）。当肥皂浓度超过CMC时，越来越多的胶束将形成。最终，胶束开始膨胀并形成棒状，并在更高的浓度

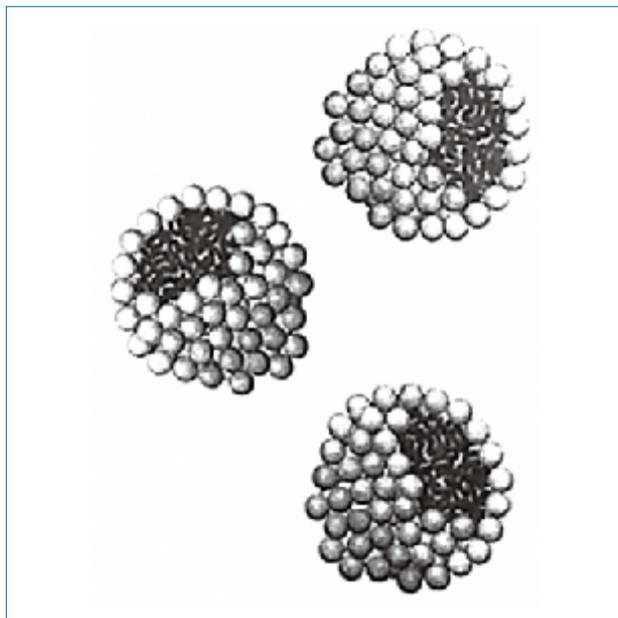


图3.11 球形胶束 (Fennell & Wennerstrom, 1999年)

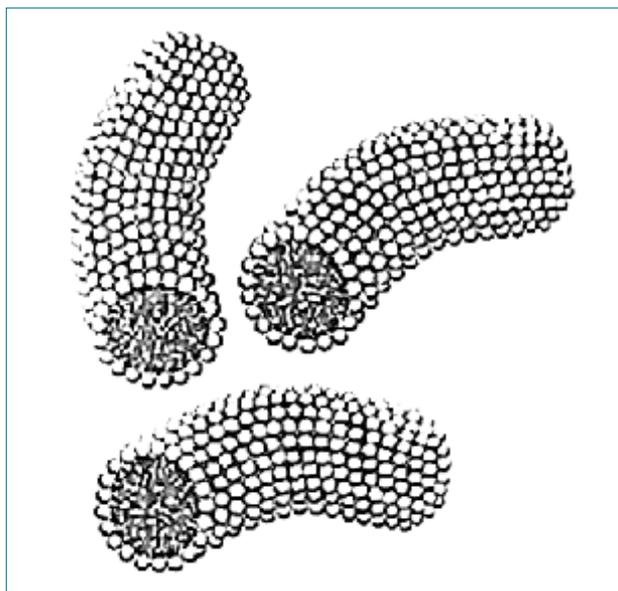


图3.12 蠕虫状胶束 (Fennell & Wennerstrom, 1999年)

下形成蠕虫状（图3.12）。所有这些解决方案都被统称为各向同性皂液。当肥皂浓度持续增加时，胶束将开始形成一个位置有序的二维晶格结构，蠕虫状胶束开始形成一个位置有序的二维晶格结构具有长程有序——在上一节讨论的六角型液晶相。

肥皂在水中的溶解度对水温有很强的依赖性。固体肥皂晶体溶解在溶液中，形成单体或胶束，具体取决于水温低于或高于CMC温度。其中，CMC温度被称为克拉夫特温度。随着温度的升高，肥皂的溶解度迅速上升（图3.13）。制皂文献不时提到克拉夫边界温度，对于特定肥皂，这个值通常在高于克拉夫特特定温度的15~20℃范围内（Laughlin, 1994年）。至于肥皂，通常对应于固体肥皂晶体溶化形成六角液晶的温度。

特定肥皂的克拉夫特温度通过存在的反离子和脂肪族碳链来确认（Holmberg等人，2003年）。例如，对于给定的脂肪族碳链，克拉夫

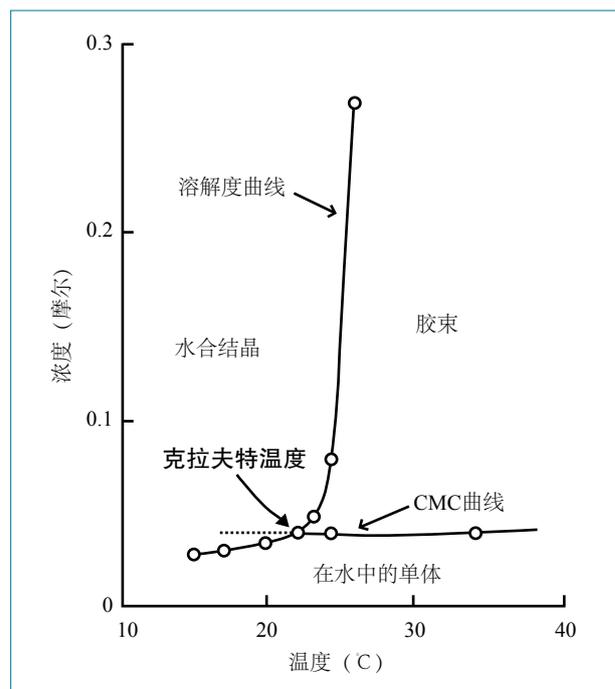


图3.13 肥皂浓度与温度的关系 (Shinoda, 1963年)

温度降低的反离子是由钠到钾到三乙醇胺的变化 (Murray & Hartley, 1935年)。同样理由, 对于给定的反离子, 当脂肪族碳链长度减小和/或不饱和度增加时, 克拉夫温度将会降低 (Krafft & Wiglow, 1895年)。

通过偏光显微镜观察各向同性皂液时, 溶液将显现为全黑, 即没有聚集的大胶束。

在旧式皂锅中可定期观察到各向同性溶液。如前所述, 当煮皂过程终止时, 所有的有色杂质都会进入各向同性皂液的低层。这种低层物质是深色的, 因此被称为“皂脚” (Thomssen & McCutcheon, 1949年)。

一块肥皂的物质状态是什么? 皂块当然是固体, 但它可以在足够的压力下变形, 制皂厂就是利用这一特性通过挤压等工艺生产出商品肥皂。实际上, 一块肥皂的加工通常包含多个阶段, 包括各种类型的固态晶体和液态晶体 (如前文所描述)。各种系统中存在平衡的相数可以经由吉布斯相规则来确定 (Atkins, 1986年)。例如, 在室温和大气压力下, 当肥皂含单一的脂肪酸和水 (双组分) 时可以有至多两相处于平衡状态。但肥皂一般来源于天然油脂, 它通常包含多种脂肪酸盐。在肥皂平衡的多个阶段允许同时存在。

商业肥皂包含分为多个相的多个成份。通过观察相, 可能是亚稳态的事实进一步复杂化。例如, 在真空喷雾干燥沉淀用K相形式的混合链长的固态晶体时, 从皂基 (层状相) 快速脱水 (ω 相位由Ferguson等人命名, 1942年、1944年)。可以是使肥皂饱和的短链馏分 ($C_8 \sim C_{14}$)、使肥皂饱和的长链馏分 ($C_{16} \sim C_{24}$) 或使肥皂不饱和的长链馏分 ($C_{18:1}, C_{18:2}, C_{18:3}$), 总之制造 κ 相取决于脂肪源。然而, 脂肪源也会影响最终的平衡结构。

在传统的香皂中, 两种单独晶体类型的混合料通过热力学平衡来成形: 溶解度较低的饱和长链皂组成的晶型 (如 C_{16} 和 C_{18}), 被称为 δ 相; 可溶饱和短链脂肪酸盐和不饱和脂肪酸盐组成的另一种晶体类型的连续区的 (如 C_{12} 和 $C_{18:1}$), 称作 η 相; 溶解性较差的肥皂分散在连续区的形态, 可以比作“砖头”。尽管有许多相结构, 皂块所需的性能要求更多的可溶性成分迅速溶解。显然, 与分散相相比, 水更容易与皂块的连续相产生相互作用。因此, 易溶性短链饱和肥皂和不饱和肥皂为不稳状态连续相 (如在平衡状态下) 是可取的。

肥皂整理 (强烈或缓慢地混合、研磨) 时, 机械运动 (剪切和拉伸流动) 促进分子迁移的表面更新, 通过再结晶达到相平衡。因此, 加工条件的变化将导致肉眼可见的肥皂性质的变化, 无论是在多大程度上发生改变, 实际的相结构都能迁移到平衡状态 (通过机械工程的量确定), 或改变自身的平衡状态 (由工艺温度和水浓度所决定)。

通过固体晶体相在较低、较宽X射线衍射图案的变化, 可以监测到这种向平衡状态的转变, 或者可以通过差示扫描量热法对之进行监测。通过肥皂整理方法重新分配这些固体晶相的组成, 从而取得K相肥皂, 在低角度X射线图案层间间隔的峰展宽和向上的转变可明显看出 (图3.14)。典型的商业皂共混物中, 所有固体肥皂晶体的长间距均为40~45埃。图3.14为成品皂加宽主峰值所反映的第二固体肥皂晶体在稍长间隔的存在。这种变化对应于一个从亚稳的 κ 相到 η 相和 δ 相平衡混合物的过渡。

广角模式和差示扫描量热法跟踪相应的变化, 分别如图3.15和3.16所示。在不同情况下, 成品皂比半成品皂产生更清晰的峰, 因为 η 相和 δ 相

的混合物比混合长链 α 相表现得更有序。

3.5 多脂皂

商品肥皂可能偶尔会含有过量的游离脂肪

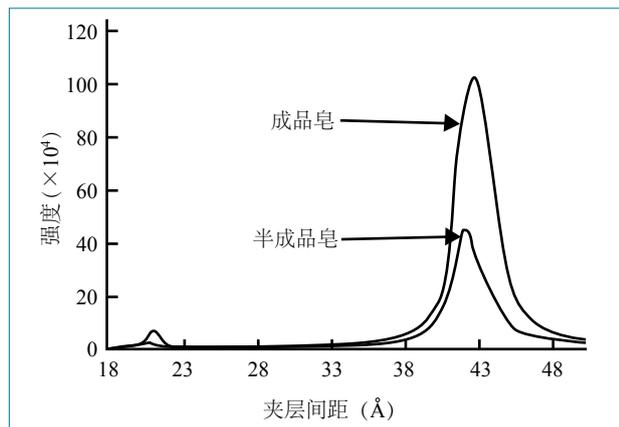


图3.14 低角度X射线下的半成品皂和成品皂

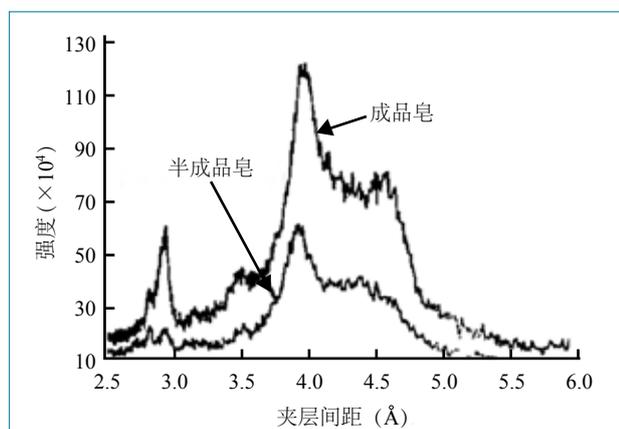


图3.15 广角X射线下的成品皂和半成品皂

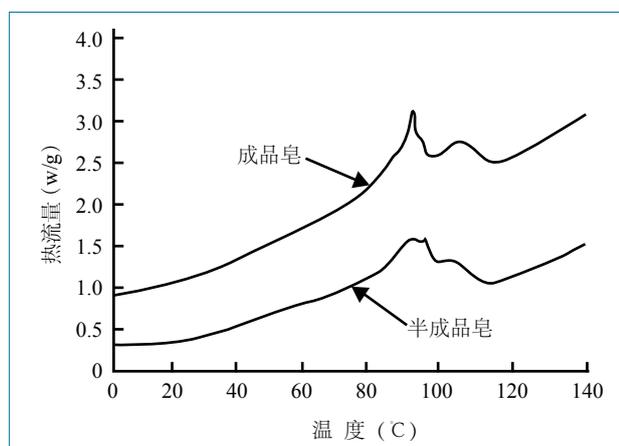


图3.16 半成品皂与成品皂的差示扫描热量曲线

酸，一般被称为“多脂皂”。游离脂肪酸加入皂中最初是为了确保不存在未中和的碱，多脂皂条可产生丰富而密集的泡沫（Pisco & Winder, 1990年；Bartolo & Lynch, 1997年）。这可能最终被归因于脂肪酸对皂条组织和相结构的影响。

较强的氢键在脂肪酸的羧基团和肥皂的羧基头组（Lynch等人, 2001年；Lynch, 1977年）之间相互作用，产生可能以固态晶体形式存在的酸性皂复合物。这些复合物似乎存在固定的化学计量比（Lynch等人, 2001年；Lynch, 1997年；Lynch等人, 1996年），然而，不能确定这些混合物是热力学稳定的状态或是“动力学”冷冻状态。针对脂肪酸皂构建平衡的二元相图是困难的，因为该混合物不能在固态达到快速平衡（Lynch等人, 2001年；Lynch等人, 1996年；Kung & Goddard, 1968年）。为了解决这些问题，对棕榈酸-棕榈酸钠二元相图进行了细微修订（McBain & Field, 1933年），见图3.17（Lynch等人, 1996年）。

将水添加至脂肪酸皂系统中，将形成丰富的液体和液晶结构（Cistola & Small, 1986年；Cistola等人, 1988年）。不同类型结构的形成温度取决于烃链的性质和脂肪酸和肥皂的不饱和度、肥皂与脂肪酸的比例以及水的量。图3.18是各阶段脂肪酸-皂-水三元相图的预期位置。应当注意的是，此三元相图描述了所有脂肪酸皂系统的一般行为（包括单链长和单不饱和度），提供脂肪酸熔点温度之上的方法。

为什么多脂皂具有优异的起泡性能？虽然有些人将其归因于酸性皂条内存在固体晶体（Bartolo & Lynch, 1997年），但这些起泡的特性也可以通过皂条在其他阶段的影响来达到。例

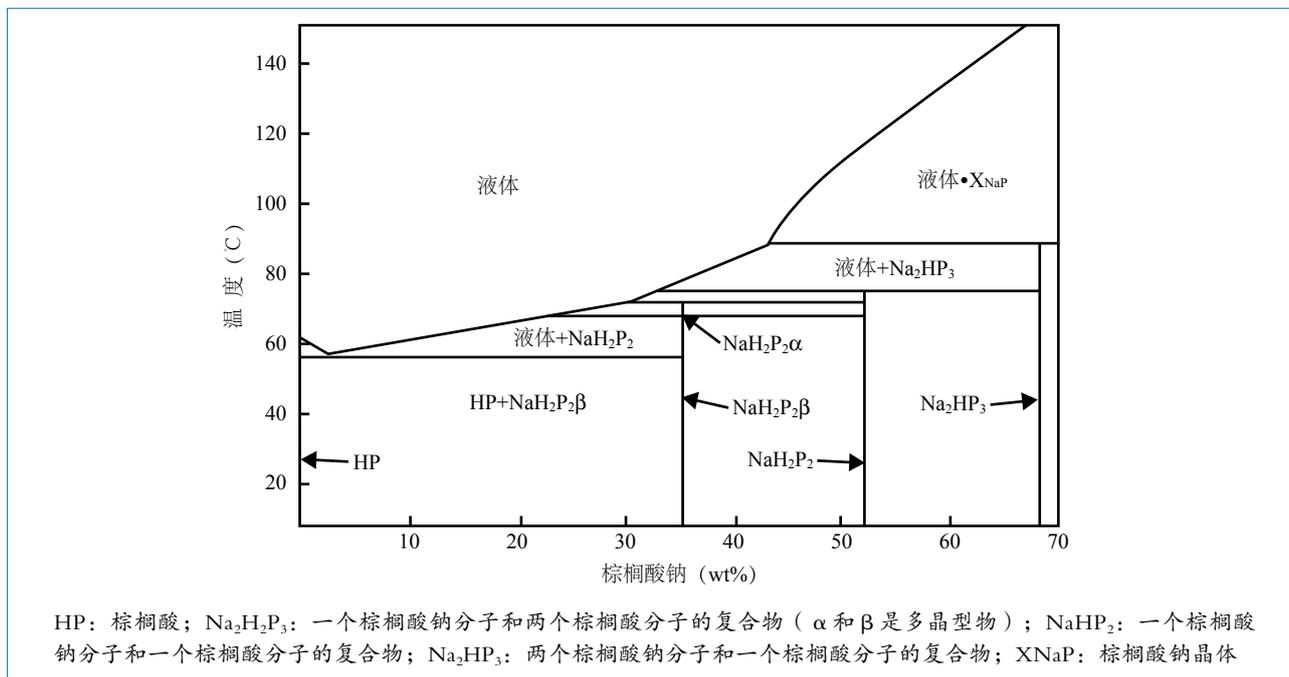


图3.17 棕榈酸-棕榈酸钠的二元酸皂相图 (Lynch等人, 1996年)

如, 典型的富脂条中大约含肥皂81%、脂肪酸7%和水12%, 此外还有其他微量成分。对应于脂肪酸在皂中的含量为9%, 这个组合的单一脂肪酸皂系统对应于一个多相区, 其相位是层状液晶(图3.18)。目前, 同样作为多脂皂系统相之一的层状液晶是脂肪酸的共混物组, 层状液晶和水之间存在温和的相互作用, 从而有利于快速溶解并因此产生更高的泡沫。

3.6 透明和半透明皂

肥皂条一般是不透明的。因为入射光在皂条内的异构域被散射, 折射率显著降低, 或导致分散相的域显著减小。透明及半透明的商品皂条就是利用这些现象来生产的。

透明皂条。众所周知, 将某些肥皂成分溶于热乙醇中, 铸入所需形状的模具, 经过一段时间后酒精蒸发, 固化为透明状 (Cristiani, 1881年)。也可以用三乙醇胺替代酒精做出同样的透

明皂条, 这样能省去老化或溶剂蒸发的过程, 并能获得足够的透明度 (Formont, 1958年)。此类透明皂条有时被称为浇注或模压的皂块。

透明皂条通常为肥皂50%、溶剂50%的混合物。根据所需的硬度和起泡性等性能要求, 其使用的肥皂包括从富含长链饱和皂的混合物到富含短链饱和/不饱和皂的混合物 (Instone, 1991年); 而溶剂则可能为酒精、甘油 (或其他多元醇)、糖和/或松香 (Murahata等人, 1997年; Instone, 1991年)。

这些系统的结构和相行为已经公开。由于X射线证实了固体肥皂晶体的存在, 推断这些晶体必须小于可见光的波长, 从而达到透明 (McBain & Ross, 1944年)。最近人们已经注意到, 溶剂会影响固体肥皂的晶体数量和限制晶体尺寸 (Murahata等人, 1997年; Jungermann, 1990年)。然而, 无法完整地解释其胶体结构。

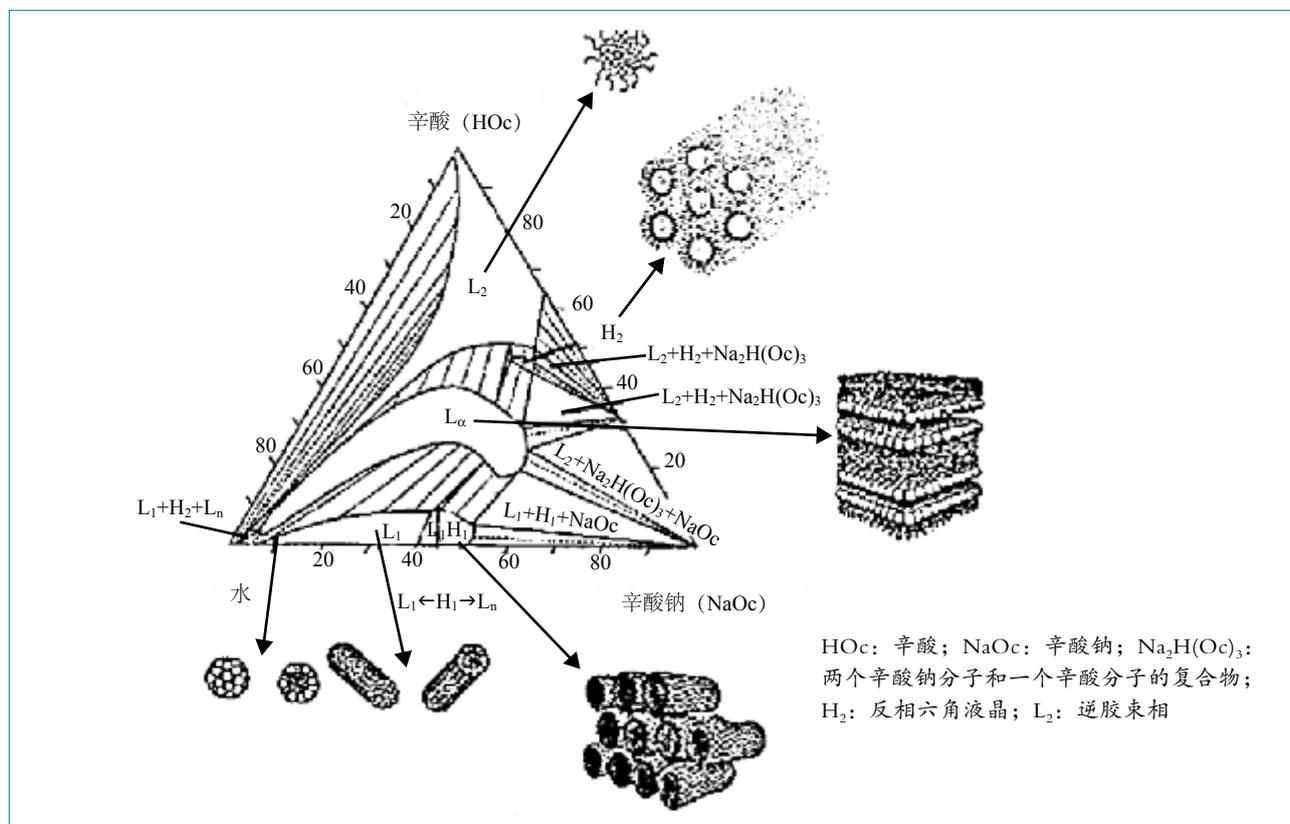


图3.18 辛酸钠-辛酸-水的三元酸皂水相图 (参见图3.2, Ekwall, 1975年; Davis, 1994年)

生产透明皂是劳动密集型过程，因为它们需要在冷却时必须人工脱模。因此，这些操作都是以增加成本为代价，同时需要大规模生产经济上才合算。

3.7 压制半透明皂

有人早就注意到，如果省去不透明的增白剂，普通皂在高含水率时（20~30%）将呈现半透明状（Ferguson & Rosevear, 1954年; Kelly & Hamilton, 1957年），而此时皂块是柔软的。研究发现，用甘油替代一些水，既可以提高透明度，又有助于保持硬度。这些组合物通过在各个域的折射率匹配并显著减小分散相的域来实现半透明。

皂块各个域的折射率差别基本上由肥皂（ $n=1.5$ ）、溶剂和水（ $n=1$ ）之间折射率的差别所

造成。另外，通过共溶剂如多元醇（甘油、山梨醇或丙二醇）、三乙醇胺或它们的混合物，可以提高溶剂的折射率，进而提高肥皂的透明度。

可以通过再结晶减少分散相的域的大小。机械能使表面更新促进分子迁移到平衡阶段。工艺温度和水分含量的右侧窗口为分散相的平衡状态，由 ζ 相的小晶粒组成（Ferguson等人命名，1942年、1944年; Ferguson & Rosevear, 1954年）。在合适的工艺条件下，足够的机械工作将提高透明度。这种机械工作通过使用强力混合机、辊磨机和/或精炼/压出机可输送配制皂混合物。虽然它们比浇铸透明块透明度稍差，利用传统的制皂设备可以制造出半透明的挤压块，因此

大规模生产时其成本与不透明肥皂是类似的。

4. 结论

在过去的—个世纪，关于肥皂结构和相行为的理论体系已经得到完善，从而使肥皂生产从艺术提升到科学。就常见的表面活性剂体系的分子现象而言，可以充分解释肥皂系统的复杂行为。然而，涉及肥皂系统的一些问题依然存在。有些问题可归结为学术兴趣，如固体肥皂在水含量非常低的情况下所涉及的行为。其他问题则涉及产业利益，如特定工艺条件对肥皂性能的影响。毫无疑问，持续开展相关研究将进一步揭示两类问题的答案。

参考文献

Atkins, P. W. *Physical Chemistry*, 3rd ed., W. H. Freeman and Co., New York, 1986, pp.192-211.

Barrtolo, R. G.; and M. L. Lynch. Soap, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, edited by Jacqueline I. Kroschwitz and Mary Howe-Grant, John Wiley & Sons, 1997, Vol.22, pp.297-326.

Bernstein, J. *Polymorphism in Molecular Crystals*, Oxford University Press, New York, 2002, p.243.

Buerger, M. J. The Characteristics of Soap Hemihydrate Crystals, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 1942, 28, 529-535.

Buerger, M. J. The Characteristics of Soap Hemihydrate Crystals, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 1942, 28, 529-535.

Buerger, M. J.; L. B. Smith; A. de Bretteville, Jr.; and F. V. Ryer. The Lower Hydrates of Soap, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 1942, 28, 526-529.

Buerger, M. J.; L. B. Smith; F. V. Rayer; and J. E. Spike, Jr. The Crystalline Phases of Soap, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 1945, 31, 226-233.

Cistola, D. P.; D. Atkinson; J. A. Hamilton; and D. M. Small. Phase Behavior and Bilayer properties of Fatty Acids: Hydrated 1:1 Acid-Soaps. *Biochem.* 1986, 25, 2804-2812.

Cistola, D. P.; J. A. Hamilton; D. Jackson; and D. M. Small. Ionization and Phase Behavior of Fatty Acids in Water: Application of the Gibbs Phase Rule. *Biochem.* 1988, 27, 1881-1888.

Cristiani, R. S. *A Technical Treatise on Soap and Candles*, Henry

Carey Baird Co., Philadelphia, 1881, p.423.

Davis, H. T. Factors Determining Emulsion Type: Hydrophile-Lipophile Balance and Beyond, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 91, 1994, 9-24.

De Mul, M. N. G.; H. T. Davis; D. Fennell Evans; A. V. Bhavé; and J. R. Wagner. Solution Phase Behavior and Solid Phase Structure of Long Chain Sodium Soap Mixtures, *Langmuir* 2000, 16, 8276-8284

Dumbleton, J. H. and T. R. Lomer. The Crystal Structure of Potassium Palmitate (Form B), *Acta Cryst.* 1965, 19, 301.

Ekwall, P. *Advances in Liquid, Crystal*, edited by G. H. Brown, Academic Press, New York, 1975, Vol. 1, pp.1-142.

Fennell, E. D. and H. Wennerstrom. *The Colloidal Domain, Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*, 2nd ed., Wiley-VCH, New York, 1999, pp.16-17.

Ferguson, R. H. and F. B. Rosevear. U.S. Patent 2,686,761 (1954).

Ferguson, R. H. The Four Known Crystalline Forms of Soap, *Oil Soap* 1944, 21, 6-9.

Ferguson, R. H.; F. B. Rosevear; and R. C. Stillman. Solid Soap Phases, *Indust. Eng. Chem.* 1942, 35, 1005-1012.

Fromont, L. E. G. H. U.S. Patent 2,820,768 (1958).

Funari, S. S.; M. C. Holmes; and G. J. T. Tiddy. Microscopy, X-ray Diffraction, NMR Studies of Lyotropic Liquid Crystal Phases in the C22EO6/water system. A New Intermediate Phase. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 11029.

Grant, D. J. W. and T. Higuchi. Solubility Behavior of Organic Compounds, in *Techniques of Chemistry*, Vol.21, edited by W. H. Saunders and A. Weissberger, Wiley Interscience, New York, 1990, pp.32,33.

Holmberg, K.; B. Jonsson; B. Kronberg; and B. Lindman. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, 2nd ed., John Wiley & Sons, 2003, pp.89-93.

Holmes, M. C.; and J. Charvoline. Smectic-Nematic-Transition in a Lyotropic Liquid Crystal. *J. Phys. Chem.* 1984, 88, 810.

Instone, T. U.S. Patent 5,041,234A (1991).

Jungermann, E. *Specialty Soaps: Formulations and Processing*, in *Soap Technology for the 1990s*, edited L. Spitz, AOCS Press, Champaign, Illinois, 1990, pp.230-243.

Kekicheff, P. Phase Diagram of Sodium Dodecyl Sulfate-Water System, *J. Colloid interface Sci.* 1989, 131, 133.

Kelly, W. A. and H. D. Hamilton. U.S. Patent 2970,116 (1957).

Krafft, F. and H. Wiglow. Ueber das Verhalten der fettsauren der fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart Von Wasser. III Die Seifen als krystalloide. *Ber.* 1895, 28, 2566.

Kung, H. C. and E. D. Goddard. Molecular Association in Fatty Acid Potassium Soap Systems. II, *J. Coll. Inter. Sci.* 1968, 29, 242-249.

Laughlin, R. G. *The Aqueous Phase Behavior of Surfactants*, edited by R. H. Ottewill and R. L. Rowell, Academic

- Press, New York, 1994, pp.106-136, 380.
- Lewis, E. L. V. and T. R. Lomer. The Refinement of the Crystal Structure of Potassium Caprate (Form A), *Acta Cryst.* 1969, B25, 702-710.
- Luzzati, V.; A. Tardieu; and T. Gulik-Krzywicki. Polymorphism of Lipids. *Nature* 1968, 217, 1028.
- Lynch, M. L. Acid-Soaps. *Curr. Opin. Coll. Inter. Sci.* 1997, 2, 495-500.
- Lynch, M. L.; F. Wireko; M. Tarek; and M. Klein. Intermolecular Interactions and The Structure of Fatty Acid-Soap Crystals. *J. Pbys. Chem. B.* 2001, 105, 552-561.
- Lynch, M. L.; Y. Pan; and R. G. Laughlin. Spectroscopic and Thermal Characterization of 1:2 Sodium Soap/Fatty Acid-Soap Crystals. *J. Pbys. Chem.* 1996, 100, 357-361.
- Madelmont, C.; and C. Perron. Study of the Influence of the Chain Length on Some Aspects of Soap/Water Diagrams. *Coll. Polym. Sci.* 1976, 254, 581-595.
- Mantsch, H. H.; S. F. Weng; P. W. Yang; and H. H. Eysel. Structure and Thermotropic Phase Behavior of Sodium and Potassium Carboxylate Ionomers. *J. MoL. Struct.* 1994, 324, 133-141.
- McBain, J. W. and A. de Bretteville. X-Ray Evidence for a Third Polymorphic Form of Sodium Stearate, *Science* 1942, 96, 470.
- McBain, J. W. and M. C. Field. Phase-Rule Equilibria of Acid Soaps. Part II. Anhydrous Acid Sodium Palmitate. *J. Chem. Soc.* 1933, 920-932.
- McBain, J. W. and S. Ross. The Structure of Transparent Soap. *Oil Soap* 1944, 21, 97-98.
- McBain, J. W. and W. J. Elford. The Equilibria Underlying the Soap-Boiling Processes. The System Potassium Oleate-Potassium Chloride-Water. *J. Chem Soc.* 1926, 421-438.
- McBain, J. W. and W. W. Lec. Application of the Phase Rule to Soap Boiling. *Ind. Eng. Chem.* 1943, 35, 917-921.
- McBain, J. W. and W. W. Lec. Vapor Pressure Data and Phase Diagrams for Some Concentrated Soap Water Systems Above Room Temperature. *J. Am. Oil Chem.Soc.* 1943, 20, 17-25.
- McBain, J. W.; and W. W. Lee, Sorption of Water Vapor by Soap Curd. *Indust. Eng. Chem.* 1943, 35, 784-787.
- McCrone, W. C. Polymorphism, in *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, edited by D. Fox, M. M. Labes, and A. Weissberger, Wiley Interscience, New York, 1965, Vol.2, p.726.
- Murahata, R. I.; M.P.Aronson; Aronson; P. T. Sharko; and A. P. Greene. Cleansing Bars for Face and Body: In Search of Mildness, in *Surfactants in Cosmetics*, edited by M. M. Rieger, and L. D. Rhein, Marcel Dekker, Inc., New York, 1997, pp.307-330.
- Murray, R. C. and G. S. Hartley. Equilibrium Between Micelles and Simple Ions, with Particular Reference to the Solubility of Long Chain Salts. *Trans. Faraday Soc.* 1935, 31, 183.
- Palmqvist, F. T. E. *Soap Technology-Basic and Physical. Chemistry*, Alfa-Laval, Stockholm, Sweden, 1983, pp.1-28.
- Perron, R. Le Point sur les Diagrammes de Phase des Savons de Sodium. *Revue francaise des Corps Gras.* 1976, 23, 473-482.
- Perron, R.; and C. Madelmont. Donnees Recentes en Physicochimie des Savons Alcalins, *Revue francaise des Corps Gras.* 1973, 20, 261-268.
- Piso, Z.; and C. A. Winder. Soap, Syndet, and Soap/Syndet Bar Formulations, in *Soap Technology for the 1990s*, edited by L. Spitz, AOCS Press, Champaign, Illinois, 1990, pp.209-229.
- Rosen, M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons, New York, 1978, pp.83-122.
- Rosevear, F. B. Liquid Crystals: The Mesomorphic Phases of Surfactant Compositions. *J. Soc. Cosm. Chemist.* 1968, 19, 581-594.
- Seddon, J. M. Structure of the Inverted Hexagonal (HII) Phase, and Non-lamellar Phase Transitions of Lipids. *Biochim Biophys. Acta.* 1990, 1031, 1-69.
- Shinoda, K. The Formation of Micelles, in *Colloidal Surfactants*, edited by E. Hutchinson and P. Van Rysselberghe, Academic Press, New York, 1963, Vol.28, p.7.
- Skoulios, A. E. and V. Luzzati. La Structure des Colloides d'Association.III. Description des Phases Mesomorphiques des Savons de Sodium Purs, Rencontrees audessus de 100°C. *Acta Crystallogr.* 1961, 14, 278.
- Small, D. M. *The Physical Chemistry of Lipids*, edited by Donald J. Hanahan, New York and London, Plenum Press, 1986, pp.285-340.
- Tandon, P.; R. Neubert; and S. Wartewig. Phase Transitions in Oleic Acid as Studied by X-ray Diffraction and FT-Raman Spectroscopy, *J. MoL. Struct.* 2000, 524, 201-215.
- Tandon, P.; R. Neubert; and S. Wartewig. Thermotropic Phase Behavior of Sodium Oleate as Studied by FT-Raman Spectroscopy and X-ray Diffraction. *J. MoL. Struct.* 2000, 526, 49-57.
- Thomssen, E. G. and J. W. McCutcheon. *Soaps and Detergents*, MacNair-Dorland Co., New York, 1949, pp.115-218.
- Yang, P. W.; H. L. Casal; and H. H. Mantsch. ATR Infrared Spectra of Oriented Sodium Laurate Multilayers, *Appl. Spectr.* 1987, 41, 320-323.
- Zajic, J.; M. Malenicky; M. Brotankova; and M. Bares. Influence of Technological Process on Changes of the Internal Structure of Soap, *Scientific Papers of the Institute of Chemical Technology, Prague Food*, 1968, E22, 103-110.



三嗪型二苯乙烯荧光增白剂的研究进展

曹婉鑫, 陈洋, 唐瑶

(陕西理工学院化学与环境科学学院, 陕西 汉中 723001)

【摘要】 荧光增白剂是洗涤剂的重要助剂。洗涤剂中加入适量荧光增白剂, 不仅能改善洗涤剂的外观, 而且经其洗涤后织物的白度和鲜艳度也可以得到很大提升。目前市场上洗涤剂所用荧光增白剂主要是三嗪型二苯乙烯类荧光增白剂, 它具有优良的特性, 近年来对其应用研究不断深入, 衍生物的种类越来越多, 其制备工艺及应用方面的进展备受关注。

【关键词】 荧光增白剂; 三嗪型二苯乙烯; 增白机理; 合成

在荧光增白剂未出现之前, 织物的泛黄现象只能通过使用化学漂白剂来解决。而织物的基质在漂白过程中会受到不同程度的损坏, 且对人体有害。1852年, 英国物理学家George Gabriel Stokes首次从理论上阐述了荧光现象, 奠定了荧光增白剂开发研究的基础^[1]。

荧光增白剂(FWA)是一种能够发出荧光的特殊染料, 将其加入到洗涤剂中, 对洗涤剂和织

物都能起到增白的作用, 且对织物的化学结构无任何破坏, 故而迅速得到了市场及科研人员的肯定。然而, 毒性试验数据表明, 部分荧光增白剂的过度添加会导致健康风险。因此, 一方面要研发安全、高效的荧光增白剂; 另一方面, 还要做到合理添加荧光增白剂, 或者通过从天然产物中提取荧光增白剂来提高其使用安全性^[2]。

目前, 已经发现的荧光增白剂品种繁多,

按其化学结构, 主要可分为二苯乙烯型、香豆素型、吡啶啉型、苯并恶唑型、苯二甲酰亚胺型五个大类, 多用于洗涤用品、造纸、纺织及合成材料中。其中, 三嗪型二苯乙烯类荧光增白剂的综合性能优越, 已在洗涤用品中得到广泛应用, 其衍生物及改性品种不断增多, 性能也不断完善, 是洗涤剂用荧光增白剂的研究热点。根据实际洗涤要求及三嗪型二苯乙烯类荧光增白剂的结构特性, 在三嗪环中引入不同的助色基团, 可以得到性能各异的衍生物, 通过复配使用, 能够获得较好的洗涤增白效果。

本文简要介绍了荧光增白剂的增白机理, 重点对改性三嗪型二苯乙烯类荧光增白剂的合成研究及应用现状进行综述, 展望了今后的发展前景, 旨在为进一步促进三嗪型二苯乙烯类荧光增白剂在洗涤用品中的应用提供参考。

1. 荧光增白剂的增白机理^[3, 4]

白色织物会吸收可见光中的蓝光, 或者由于反射光减少, 使其白度受到影响, 从而给人以陈旧、不洁之感。通常, 可以向预增白的物品中加入少量蓝色颜料来补充蓝光的反射, 遮盖基体的微黄色。虽然此法可以起到增白作用, 但效果有限; 同时, 由于光的总反射量减少, 物品的色泽会变暗。而荧光增白剂分子中的 π 电子共轭体系决定了其增白特性, 共轭体系容易发生跃迁, 随着共轭程度的不同选择吸收波长。因此, 各种荧光增白剂的增白效果不尽相同。随着可吸收光的波长增大, 电子更容易被激发, 增白剂的荧光效率也随之增大, 从而满足增白要求。

荧光增白剂是一类能够吸收紫外光并激发发出蓝色或蓝紫色荧光的有机化合物。吸附了荧光增

白剂的物质, 一方面, 可以将照射在物体上的可见光反射出去, 同时将吸收的不可见紫外光(波长为300~400nm)转变为蓝色或蓝紫色的可见光发射出去, 蓝色和黄色互为补色, 因而消除了物品基体中的黄色, 使其显得更加洁白、艳丽; 另一方面, 由于增加了物体对光线的发射率, 发射光的强度超过了投射于被处理物上原来可见光的强度, 所以物体看上去白度增加, 从而达到了增白目的。

2. 三嗪型二苯乙烯荧光增白剂

目前开发的各种荧光增白剂基体都存在不同程度的不足。例如, 不能同时满足增白、日晒牢度、与纤维结合良好、绿色化生产等要求。三嗪二苯乙烯类荧光增白剂母体结构中的共轭程度较强, 其增白效果亦最理想, 是业界当前研究最多的一类荧光增白剂。近年来新研发的荧光增白剂中, 有七成以上都是三嗪型二苯乙烯型。

在三嗪环上引入助色基团, 可以提高荧光增白剂的综合性能。比如, 烷氧基取代氨基, 能更好地激发电子, 增强荧光效率。然而, 在提升三嗪型二苯乙烯荧光增白剂与纤维的亲合力方面, 还需开展进一步探索。此外, 含氮原子的基团(如硝基、亚硝基或重氮基团)虽然能提高日晒牢度, 但会减弱甚至完全猝灭荧光, 进而使研究变得毫无意义。

2.1 常用三嗪型二苯乙烯荧光增白剂^[5, 6]

DSD酸-三嗪型二苯乙烯荧光增白剂具有性能优良、价格低廉等特点, 已被广泛应用于洗涤用品工业。上世纪80年代, 我国科研人员在国外相关研究的基础上, 对DSD酸-三嗪型二苯乙烯荧光增白剂进行了深入研究并取得了积极的进展, 已成

熟使用的主要产品包括VBL、BBU、CXT等。

VBL的化学名为4,4'-双-(4-羟乙氨基-苯胺基-1,3,5-三嗪-2-氨基)-二苯乙烯-2,2'-二磺酸钠盐,其化学式如图1。

VBL结构中的重氮基团较多,导致其在一定程度上会减弱荧光,产品使用后容易泛黄。另外,其结构中亲水性基团不多,致使其水溶性不太理想,冷水使用效果差;由于羟乙氨基的存在,使得此类荧光增白剂在较低pH条件下会产生凝聚或沉淀,应用范围受到了一定的局限。VBL虽然存在上述诸多缺点,但也为对其进一步改性做好了铺垫,已取得部分的研究进展具有里程碑意义。

用氨基苯磺酸对VBL中的苯胺进行取代,可以降低苯胺引入时的毒性,使荧光增白剂的安全性得到很大提升;同时,其结构平面呈对称状,无酸液排放和粉尘污染,从根本上解决了环境污

染问题。此外,增加磺酸基后,还能提高其对纤维的亲合力及耐酸性,并提高荧光强度。采用二乙醇胺对乙醇胺进行取代,可进一步增强荧光增白剂的亲水性。BBU的化学结构式如图2。

BBU的各项性能较VBL都有很大的提升,其使用范围也得到进一步扩大。然而,尽管BBU在很长一段时间内成为荧光增白剂的杰出代表,但在对增白效果要求较高的行业却始终没有得到认可。因此,业界将改性研究的重点聚焦至继续提升荧光增白剂的增白效果上。CXT的成功研发填补了高档荧光增白剂研发领域的空白,其白度是VBL的2~3倍,并具有优良的耐晒性和耐氯漂性能,因而在洗涤剂行业迅速得到应用。其结构式如图3。

2.2 改性三嗪型二苯乙烯荧光增白剂

近年来,国内外在三嗪型二苯乙烯荧光增白剂的改性方面取得了不少研究进展。研究热点主

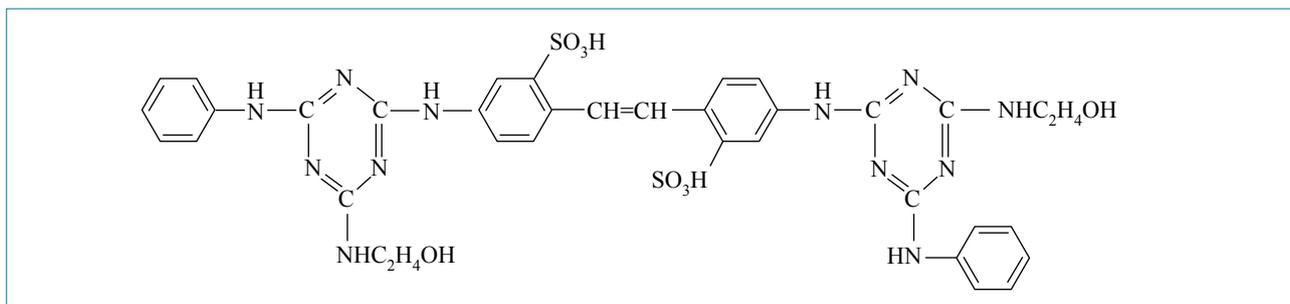


图1 VBL的化学结构式

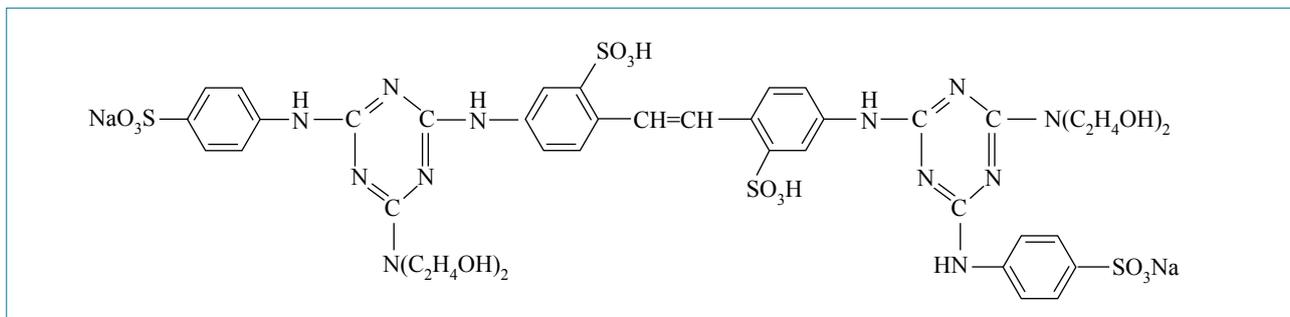


图2 BBU的化学结构式

要是通过改变三嗪环的取代基，来降低荧光增白剂的生产成本及毒性；同时，选择有利于改善增白剂性能的取代基，力求改变荧光增白剂的溶解性、耐光性、亲和力及耐酸牢度等。

单独使用时，三嗪型二苯乙烯荧光增白剂的增白效果并不佳。一般情况下，洗涤用品中应用的荧光增白剂均要经过复配。在三嗪型二苯乙烯荧光增白剂结构中引入氨基、醚基、磺酸基等，都能获得增白效果更理想的改性产品。目前，三嗪型二苯乙烯荧光增白剂工业化应用的品种尚不多，加强这方面的应用研究迫在眉睫。

曹成波^[7]等利用三聚氯氰与4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸和两种氨基化合物，经过三步缩合反应，得到了三嗪基氨基二苯乙烯型荧光增

白剂；用三乙醇胺和三乙胺分别替代二乙醇胺和二乙胺，合成了两性季铵盐类新型荧光增白剂。他们进而研究了其应用性能和在水溶液中的紫外吸收性能、光致异构化现象、荧光发射性能等，并与非季铵盐类荧光增白剂进行了对比。结果表明，该季铵盐类增白剂的耐酸碱性能明显提高，使用范围扩大，但紫外吸收和荧光发射性能下降，且同样存在较为明显的光致异构化现象，耐光性也较差。

为了解决三嗪基氨基二苯乙烯型荧光增白剂存在的问题，可以将之与其他耐酸性较差、但耐光性和增白效果较好的荧光增白剂复配使用。还可以在改性的基础上考虑引入其他基团进行改性，提高增白剂的性能。其结构式如图4。

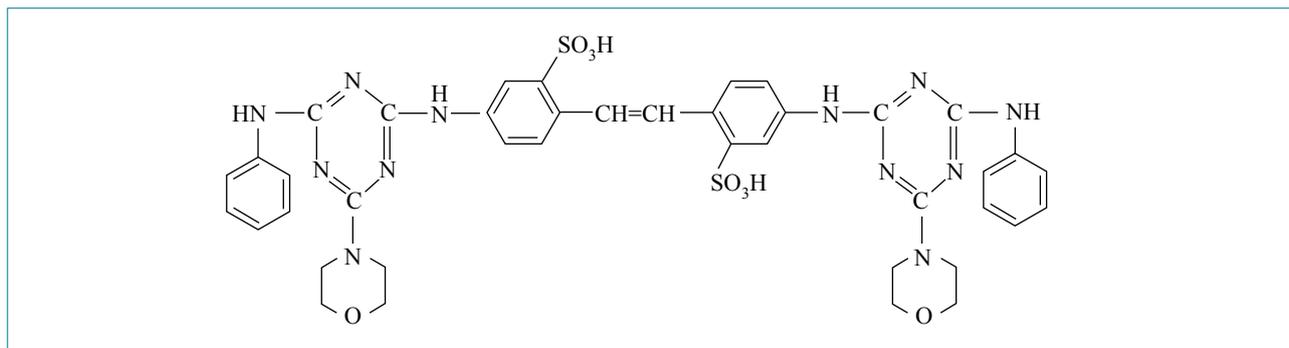


图3 CXT的化学结构式

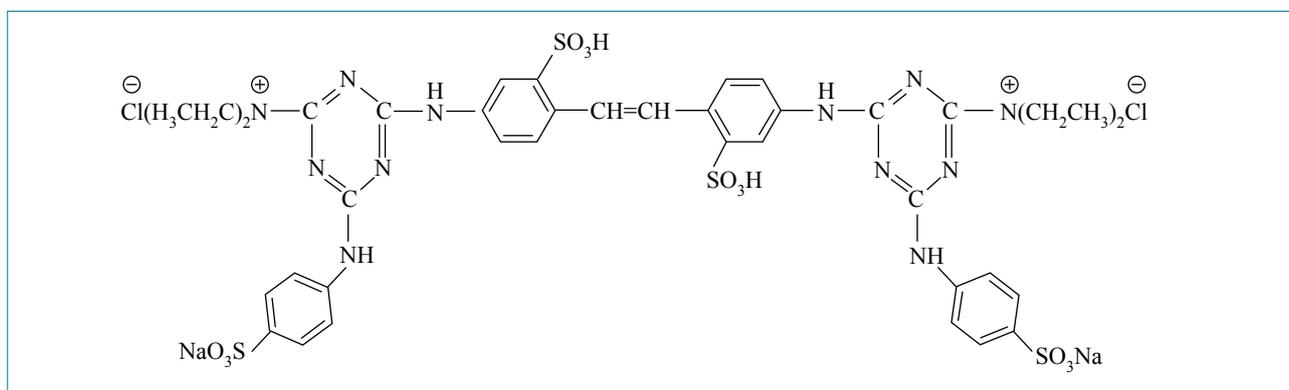


图4 改性三嗪型二苯乙烯荧光增白剂的化学结构式

在三嗪环上引入醚基, 可以获得各项性能均较好的荧光增白剂。陈锦钊^[8]选用无毒取代基, 改变三嗪环上氯的取代基, 在第三步缩合时, 三聚氯氰上的氯原子在强碱性条件下水解, 进而与卤代烃发生取代反应, 合成了6种阴离子型双醚类荧光增白剂。继而采用紫外-可见光谱、荧光发射光谱, 对产品的光学性能进行了测试, 并用国标法测定了白度、用MTT法对目标产物的细胞毒性进行了评价。结果表明: 大部分新合成的目标化合物的紫外吸收性好、荧光发射积分强度高, 具有较好的增白性能, 且在低浓度条件下对细胞无毒性。其结构式如图5。

DSD酸-三嗪型二苯乙烯荧光增白剂中的BBU使用广泛。为了进一步提升BBU的增白效果, 吴毅斌^[9]等先用三聚氯氰和苯胺-2,5-双磺酸钠盐缩合, 再依次与DSD酸钠和吗啉进行缩合, 在BBU的苯胺苯环上引入多个磺酸钠基团, 制得荧光增

白剂MST-H。他们探讨了产品的紫外吸收检测条件, 并与国内外同类产品的应用效果进行了比较。结果表明, 该荧光增白剂适合在20mg/L的浓度下测定其吸光度值, 白度提升率与国外同类产品相类似, 耐酸碱性、耐硬水性能优于同类产品, 具有良好的使用性能(见图6)。

金志辉^[10]等采用三步缩合反应工艺, 将乙烯砷型活性基引入双三嗪氨基二苯乙烯类增白剂的分子结构中, 合成了具有反应性的荧光增白剂RFB, 并将其应用于纯棉织物的增白处理。结果表明, 反应型荧光增白剂RFB在纤维素纤维上具有类似活性染料的上染和反应机理, 适用于浸渍法工艺和浸轧-湿蒸工艺, 增白处理后的织物具有良好的白度, 且耐水洗性良好(见图7)。

聚合物改性三嗪型二苯乙烯荧光增白剂的增白效果良好, 但目前这方面的研究进展并不是很多, 其合成工艺及应用性能有待继续完善。张光

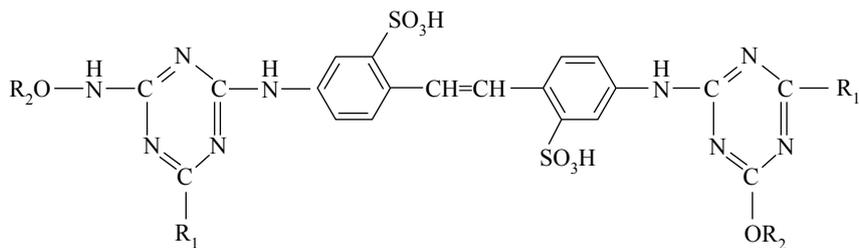


图5 阴离子型双醚类荧光增白剂的化学结构式

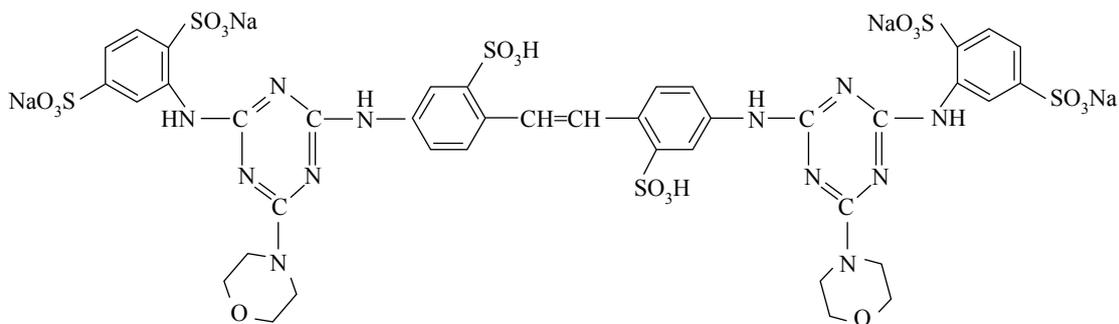


图6 MST-H荧光增白剂的结构式

华^[11]等以三聚氰氨与4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸和2种氨基化合物,经过三步缩合反应得到三嗪基氨基二苯乙烯型荧光增白剂,再用聚乙烯醇(PVA)代替其中一种氨基化合物,合成了聚乙烯醇改性高分子荧光增白剂(PVA-FBs)。实验显示,添加了PVA-FBs的洗涤剂,其增白性能及耐光性均可以得到明显改善(见图8)。

3. 展望

三嗪型二苯乙烯类荧光增白剂的综合性能优越,用于洗涤剂中表现优异,因而在洗涤用品工业中获得了广泛应用。目前,其制备工艺已基本成熟,但改性方面的研究进展不大,有待深入进行。总体来看,今后应在以下几个方面加强工作:

1) 生产工艺要综合考虑环保、成本、无毒等因素。荧光增白剂在洗涤剂、纺织品等与人体密切接触的日用品中应用较多,其使用安全性必须要有保障。

2) 在深入了解各基团功能的基础上,运用计算机等高科技手段,从分子水平上设计合成路线,加快改性三嗪型二苯乙烯类荧光增白剂的研究步伐。

3) 液态三嗪型二苯乙烯荧光增白剂有利于复配使用。目前液态洗涤用品在市场上份额越来越大,因此今后研究重点是多开发液态改性三嗪型二苯乙烯类荧光增白剂。

4) 关于三嗪型二苯乙烯类荧光增白剂的应用和制备机理方面的研究目前尚未深入,亟待加

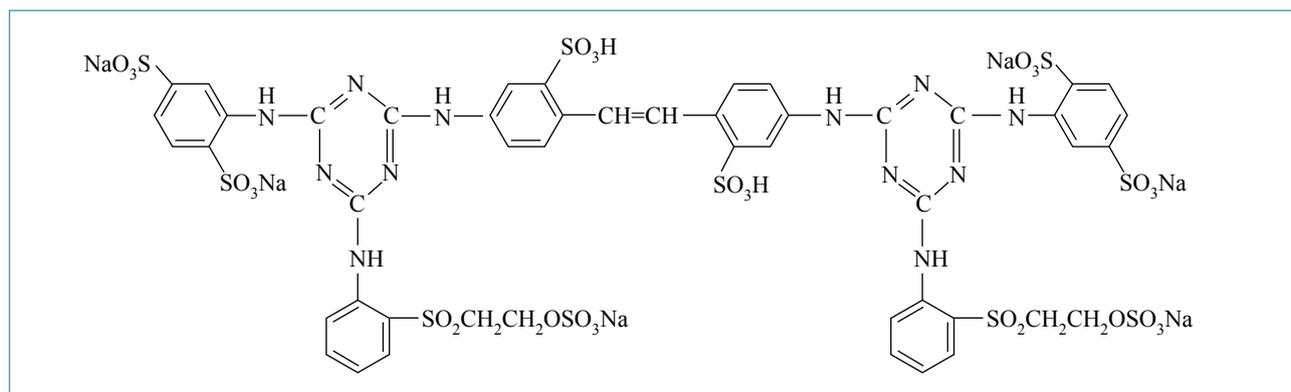


图7 RFB荧光增白剂的结构

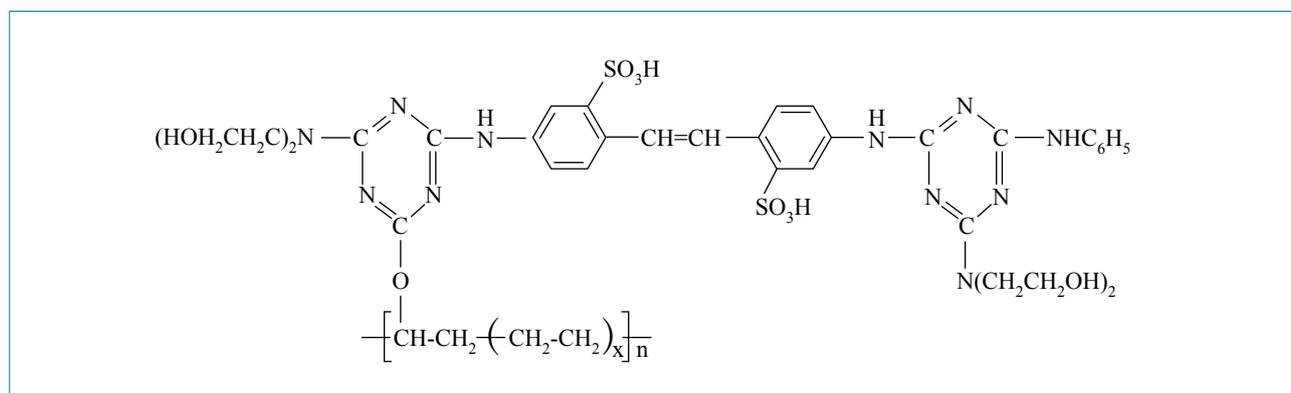


图8 PVA-FBs的化学结构式

强, 以进一步拓展此类荧光增白剂的应用领域。

总之, 三嗪型二苯乙炔类荧光增白剂的发展空间较大。相信随着其应用研究的逐步深入, 必将获得更多的成果。

参考文献

[1] 袁跃华, 朱永军, 田茂忠. 荧光增白剂的应用及发展趋势[J]. 山西大同大学学报(自然科版), 2010, 26(5): 40-43.
 [2] 郭惠萍, 张美云, 刘亚恒. 荧光增白剂的毒性分析[J]. 湖南造纸, 2007(4): 43-45.
 [3] 田芳, 曹成波, 主沉浮, 等. 荧光增白剂及其应用与发展[J]. 山东大学学报(工学版), 2004, 34(3): 119-124.
 [4] 刘静. 双三嗪氨基二苯乙炔聚合型荧光增白剂合成与光学性质研

究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2011.

[5] 曹成波, 朱艳丽, 陶武松, 等. DSD酸-三嗪型荧光增白剂研发新进展及发展趋势[J]. 现代化工, 2007, 27(10): 25-28.
 [6] 朱艳丽. 新型OSD酸-三嗪基型荧光增白剂的光学性能研究[J]. 济南: 山东大学, 2007.
 [7] 曹成波, 韩红滨, 王德义, 等. 季铵盐类荧光增白剂的合成及性能[J]. 化工学报, 2006, 57(12): 3011-3015.
 [8] 陈锦钊. 含醚类基团荧光增白剂的合成及性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2012.
 [9] 吴毅斌, 王国森, 陈斌. 荧光增白剂MST-H的制备与性能研究[J]. 应用化工, 2010, 39(1): 52-55, 69.
 [10] 金志辉, 梁剑, 张高奇. 反应型荧光增白剂的合成和应用[J]. 印染, 2014(14): 20-23.
 [11] 张光华, 解攀, 刘静. 聚乙烯醇改性荧光增白剂的制备及其在洗涤剂中的应用[J]. 现代化工, 2008, 28(4): 54-56.

简讯

全球胺类产品市场2020年将达到140.7亿美元

据Grand View咨询研究公司的报告, 预计全球胺类产品市场2020年将达到140.7亿美元。未来几年, 油漆涂料、个人护理产品、农作物保护、表面活性剂和水处理应用等行业对胺类产品市场的发展具有主要推动作用。其中, 农作物保护制剂占胺类产品市场总量的30%, 其增加的主要原因为: 种植者希望增加作物产量推动了农业迅速发展, 从而增加了胺类产品需求。

2013年, 全球胺类产品市场总量为366.36万吨, 预计2020年将达到460.73万吨。2013年乙醇胺在胺类市场占有份额最多, 占总量的50%的以上, 预计随着其在清洁剂和防腐剂行业的应用不断增加, 还将继续推动整个胺类产品市场; 脂肪胺有望成为发展最快的产品, 预计2014~2020年复合增长率将达到3.7%, 个人护理产品市场的发展迅速将有力推动脂肪胺市场的发展。北美地区为全球最大的胺类产品市场, 该地区占全球总需求量的30%。亚太地区为发展最快的市场, 预计2014~2020年复合年增长率将达4.0%。印度和中国农业的迅速发展以及中国、马来西亚和印度尼西亚等国生产自动化不断提高, 都对亚太胺类产品市场的发展具有重要的推动作用。

全球胺类产品市场高度分散, 但主要被巴斯夫等几家大型企业占据。由于农业、自动化和个人护理等下游行业不断发展, 巴斯夫还在不断增胺类产品产能。

狮王公司开发餐具用纳米洗涤新产品

狮王公司最近宣布应用本公司的专有技术开发新型餐具用洗涤剂。该技术称为纳米清洗, 已在衣料用液体洗涤剂中使用。纳米清洗具有如下特征, 可以使黏腻性油污从清洗开始到冲洗完毕, 整个过程就像水一样流畅。狮王总裁滨逸夫在东京记者会上强调, 他们还将探索新的想法(以餐具用洗涤剂为基础), 并对推出新产品表示出自信。他指出, 新产品可完全消除油腻感, 迅速完成餐具洗涤, 从而改变家务。

国外资讯

Overseas' Information 张红梅 整理

新型酶溶液有助于洗涤剂厂商开发个性化产品

<http://www.novozymes.com>

Novozymes公司开发了用于液体洗涤剂的即用型酶溶液Medley, 可以帮助洗涤剂生产商简化生产工艺、提高洗涤性能。该产品用于洗涤剂中可提高衣物的白度、鲜艳度以及延长衣物寿命, 从而满足高品位、有眼光的消费者的需求。污垢的种类与消费者所在地区密切相关, 因此, Novozymes 公司开发了Medley 系列产品, 为不同地区(如欧洲、亚洲、中国和非洲)订制不同的解决方案。该产品首先在欧洲上市。

Medley是一种稳定的水溶液, 专门用于液体洗涤剂, 可以在低温下使用。作为一种可生物降解的酶, 该溶液可以替代传统的油脂基添加剂。针对欧洲洗涤剂制造商有5种预先配制的Medley溶液, 分别为Essential、Pure、Brilliant、Flex、Glow。通过进行广泛的市场调查, 上述产品可以深度清洗织物内部污垢、去除顽固的污垢、提高织物白度, 适用于多种清洁任务和织物护理。其中, Medley Essential是一种最基础的酶溶液, 可以有效去除绝大多数欧洲居民经常遇到的污垢; Medley Pure专用于去除普通污垢之外的特殊污垢, 性能更优异; Medley Flex单独使用时主要用于除去颗粒污垢, 可以与其他酶溶液复配使用; Medley Glow将Essential去除污垢的功能以及特殊的色泽与织物保护功能合二为一; Medley Brilliant是该系列中的最顶级产品, 不仅可以提高洗涤剂的洗涤能力, 使衣物色泽艳丽, 保护织物不受伤害, 而且可以减少织物起毛和起球的程度, 使织物长久保持崭新的状态。Novozymes公司认为, 该系列酶产品特别适合中小型洗涤剂生产厂, 可以简化生产工艺以及原料的采购与处理。

2020年MES市场将达到100万吨

Chemical Weekly, 23 Sep 2014, 210
<http://www.chemicalweekly.com>

亚太地区已经成为全球最大的MES市场, 这得益于该地区棕榈油原料来源方便以及洗衣粉市场快速增长。根据Beroe 咨询公司的最新估计, 不同地区MES的复合年增长率(CAGR)分别为: 亚太地区20%, 拉丁美洲10%, 北美5%, 西欧4%。2020年, 全球MES市场规模将达到100万吨。2012年, 全球MES的消耗量约为256000吨, 其中95%以上用于洗衣粉, 仅有少量用于餐具洗涤剂。

Lion Eco Chemicals Sdn Bhd在马来西亚的MES工厂生产能力为50000t/y, 是全球最大的MES生产厂。Lion 公司认为, MES比脂肪醇更加环保、有效, 是脂肪醇系表面活性剂的理想替代品。含MES的洗衣粉已经在马来西亚、中国台湾、日本、新加坡和韩国上市, 含MES的液体洗涤剂也已经在马来西亚和日本销售。在亚太地区的洗衣粉市场, 联合利华所占份额为17%, P&G占16%, 花王占8%; 在亚太地区餐具洗涤剂市场, 联合利华的市场份额为13%, 广州立白占12%, P&G和纳爱斯各占8%。

Solvay公司开发出用于洗发水配方的新产品Jaguar Optima

<http://www.specialchem4cosmetics.com>

在2014年德国汉堡欧洲化妆品原料展会上, Solvay推出一种不含硫酸盐、硅酮和油的调理剂Jaguar Optima。该产品的原料为瓜尔胶, 可用于不含硫酸盐和硅酮的配方产品中, 也可用于稍微有沉积的硅酮和油脂配方中。Jaguar Optima无毒无害, 性能优异, 适合用于头发护理产品。Jaguar Optima适合各种发质, 能够解决头发干燥、开叉、受损和染发损伤等问题。

2019年表面活性剂市场将达到403亿美元

MarketsandMarkets, 2014
<http://www.specialchem4cosmetics.com>

Markets and Markets公司最新发布了不同种类表面活性剂市场报告，预计全球表面活性剂产量2014至2019年的CAGR为5.40%，销售额的CAGR为5.80%，2019年全球表面活性剂产量将达到2280万吨、销售额402.86亿美元。届时，亚太地区将成为最大的表面活性剂消费市场，其次是北美和欧洲，且阴离子表面活性剂在全球的消费量最大。

石油基表面活性剂的市场驱动力在于其来源广、价格低、应用领域广泛，生物基表面活性剂的市场驱动力则为生态优势、可选择的原料多以及消费者对环境友好产品的需求正在逐步增加。石油基表面活性剂是一个成熟的市场，限制该领域发展的因素为石油价格的上涨以及环境因素的影响。相反，生物基表面活性剂市场处于初期上升阶段，限制该领域发展的因素主要为技术尚待完善、价格高于石油基表面活性剂以及工人操作不熟练。表面活性剂的应用领域包括肥皂/洗涤剂、个人护理品、纺织、公共与工业设施清洗、橡胶和塑料、油田化学品、植物保护以及其他应用领域，如油漆和涂料、纸浆和造纸工业。

表面活性剂的价格趋势来源于该行业的主要生产商的年度报告。目前，全球表面活性剂的市场分布已经比较明确，主要的市场玩家为 AkzoNobel NV（荷兰）、BASF SE（德国）、Henkel（德国）、Dow Chemical（美国）。

生物基溶剂用于清洗顽固的污垢

Chemical Engineering Progress, Oct 2014, 16
<http://www.aiche.org/cep>

Elevance Renewable Sciences公司上市的新产品Elevance Clean 1200是由天然油脂衍生的、不含可挥发性有机物（VOC）的脱脂用溶剂油，pH呈中性（6-9），可避免对清洁对象的腐蚀。这款产品可直接使用，也可复配后或用表面活性剂乳化后使用。该产品适用于机械清洗和浸渍清洗，以除去润滑脂、润滑油、含金属的工作液、固体石蜡、动植物油脂。

杜邦与宝洁合作开发纤维素乙醇用于汰渍冷水洗衣粉

<http://www2.dupont.com>

杜邦与宝洁对外宣布，双方首次合作开发的纤维素乙醇已用于北美市场的汰渍冷水洗衣粉，Tide Cold Water将是世界上首个含商业化纤维素乙醇的洗衣粉。长期以来乙醇一直是汰渍配方中的主要助剂，其作用是保持洗涤剂配方的稳定性以及赋予产品优异的洗涤性能。用纤维素乙醇替代现有的玉米乙醇是两家公司30年合作的最新成果，可以使消费者在日常生活中更方便地选择可持续的产品。

杜邦将负责生产这种纤维素乙醇，新的生物炼制厂正在美国内华达（Nevada, IO）施工建设。该工厂投产后将成为世界上最大的生物乙醇炼制厂，年生产能力为3000万加仑乙醇，生产过程实现碳的零排放。宝洁公司了解消费者的需求，如今比以往任何时候都更加关注其企业行为与购买的原料对环境的影响。市场研究结果表明，70%的顾客希望购买可持续的商品，这类消费者不会权衡性能上的差异。宝洁公司的规模给该公司提供了一个影响全球市场、改变消费者购买习惯的独特机会。Tide Cold Water洗衣粉的主要原料来源于天然产品，每年将利用7000吨的农作物废弃物，这相当于美国加利福尼亚州所有家庭一个多月洗涤所消耗的能源。

Lonza开发落叶松基特种头发用调理聚合物

<http://www.specialchem4cosmetics.com>

Lonza公司个人护理品事业部最新开发了一种适用于不同头发护理品中的调理性聚合物Laraquat，其活性组分为来自落叶松的天然植物提取物——半乳糖阿拉伯聚糖（galactoarabinan）。该专利产品具有优异的头发调理功能。落叶松提取物是一种天然的由半乳糖和阿拉伯糖单元交联而成的多聚糖。

生物基溶剂用于清洗顽固的污垢

Chemical Engineering Progress, Oct 2014, 16
<http://www.aiche.org/cep>

Elevance Renewable Sciences公司上市的新产品Elevance Clean 1200是由天然油脂衍生的、不含可挥发性有机物(VOC)的脱脂用溶剂油, pH呈中性(6-9), 可避免对清洁对象的腐蚀。这款产品可直接使用, 也可复配后或用表面活性剂乳化后使用。该产品适用于机械清洗和浸渍清洗, 以除去润滑油、含金属的工作液、固体石蜡、动植物油脂。

肥皂中的化学品可能致男性不育

<http://www.independent.co.uk>

来自德国欧洲高级研究中心的科学家发现, 96种家用化学品中有36种通过破坏catsper蛋白而直接影响人类精子。这种蛋白可控制精子细胞的运动性、游泳灵活性及其进入卵细胞触发受精的能力。这些化学物质存在于普通的日用品中, 如香皂、牙膏和塑料玩具。试管研究发现, 这些低化学品低浓度时即可引发中catsper反应。研究人员已经开发出一种可检测日常化学品对人类精子的影响的新方法, 从而可使欧洲监管当局做出决定, 对于某些产品中这些化学物质的使用, 是该禁止还是施加约束。

清洗剂和洗涤剂的发展趋势

HPC, Household and Personal Care Today
<http://hpc-today.teknoscienze.com>

清洗剂和洗涤剂的发展趋势将取决于其中不同的主要组分的变化。适用于清洗剂的表面活性剂的替代品应具有以下特征: 优异的油溶性(乳化能力)、耐硬水、对特殊污垢的吸附与脱除能力以及分散力强等。适用于清洗剂的助剂/共助剂/螯合剂/离子交换剂应具有的特征为: 能抑制碱土金属离子、在洗涤剂水溶液中能分散和悬浮从织物表面脱出的污垢, 具有优异的抗污垢再沉积能力。用于洗涤剂和其他清洗剂中的酶所需的性能为: 对生产者与终端用户的安全性高, 在碱性pH条件下活性高, 在洗涤温度20~40℃、最高为60℃时稳定、活性强。

Clariant公司开发新型糖基表面活性剂

<http://www.clariant.com>

特种化学品主要生产商Clariant公司最近开发了一种用于家居护理品的新型糖基表面活性剂GlucoPure, 该产品在不影响清洗能力的前提下提升了生态效应(eco-profile)。GlucoPure是由葡萄糖与天然油脂(经RSPO认证的棕榈油和椰子油)制成的, 可再生碳指数(RCI)为95%。该产品有三项专有指标, 包括泡沫特性可调节、可适应不同应用场合及客户的需要, 如用于手洗餐具洗涤剂、浴室清洁剂配方。GlucoPure具有很高的生物物质含量, 其清洗能力优于其他糖基表面活性剂, 与传统的表面活性剂相近。该产品非常温和, 可以提高配方对皮肤和材料表面的温和性。GlucoPure生态毒性低, 非常适宜于生态认证产品以及GHS标签中的无慢性、急性毒性的产品。该产品符合消费者对天然、与环境相容性好的清洁产品的需求。

BASF公司2014年推出的新产品

<http://www.basf.com>

BASF公司2014年推出了几种用于家居护理、工业与公共设施清洗市场的新产品。在家居护理市场, BASF推出了Sokalan HP 20, 这是一种用于液体洗涤剂配方的特种聚合物, 在低温下可以有效分散来自衣物的颗粒污垢, 防止衣物变灰, 从而降低洗衣店的能耗; rilon M是一种用于可持续的餐具洗涤剂中的高效、易于生物降解的螯合剂, 可以结合水中的钙镁离子, 也可以除去顽固的茶渍和咖啡污渍; 在硬表面清洗领域, BASF公司推出了安全、快速和使用更方便的非离子表面活性剂以满足市场需求, 并通过加入经改性聚合物使产品具有干后无残留斑点、光泽度高、易于再清洗等优点; 在工业与公共设施清洗市场, BASF公司主要注重使用方便、安全、在高效完成清洗任务的同时节约能源; BASF还为牛奶和饮料生产过程及不同应用场合的薄膜清洗提供了解决方案。该创新中使用了可生物降解的非离子表面活性剂。

专利文摘

Patent

王元荪 整理

皂液

专利申请号：CN201310504582.2 公开号：CN103525602A

申请日：2013.10.23 公开日：2014.01.22

申请人：上海制皂有限公司

本发明公开了一种皂液，所述皂液由下述组分按质量百分比组成：十二烷基苯磺酸钠4~8，十二烷基醇聚氧乙烯醚硫酸钠4~8，蔗糖脂肪酸酯1~3，AEO-9 2~6，椰子油酸钾皂0.5~1.5，EDTA 0.04~0.12，余量为水。本发明的皂液能够有效抑菌，洗涤安全健康；洁力强劲，可清除衣物上的多种顽固污渍；性质温和不伤衣物，且使衣物更加洁白、鲜艳、防止发黄、变色。

肥皂模具

专利申请号：CN201310434358.0 公开号：CN103525603A

申请日：2013.09.23 公开日：2014.01.22

申请人：张家港市锦丰润尔发五金塑料厂

本发明公开了一种肥皂模具，包括：一主体部，具有一容纳空间；至少一隔板，将所述的容纳空间分隔成多个容置空间，其中，所述主体部与所述隔板相接的两个侧壁以及底壁上分别形成有导引槽。本发明通过在模具容纳空间底部设置导引槽，以达到防止皂液渗漏至另一侧的目的。

一种防霉洗衣液

专利申请号：CN201310491149.X 公开号：CN103540417A

申请日：2013.10.18 公开日：2014.01.29

申请人：桂林雪芙莲日化有限公司

本发明涉及一种防霉洗衣液，由如下重量份的原料组成：满天星提取物10~20，苦参提取物10~20，荆芥提取物10~20，防风提取物10~20，月桂酸钠1~30，乙二胺四乙酸0.1~1，二苯乙烯三嗪型荧光增白剂0.1~0.5，增稠剂0.1~5，去离子水60~90。本发明所述防霉洗衣液与现有技术相比，不仅能够抑制衣物生长细菌和霉菌，同时降低洗涤液的刺激性，具有高效抗菌、去污力强、安全无害、耐久洗涤、使用简便、不易引起衣物的破损、腐烂及残留化学防腐剂而刺激皮肤，使用安全可靠，制作简便等特点。

一种芳香婴儿洗衣粉

专利申请号：CN201310491111.2 公开号：CN103540419A

申请日：2013.10.18 公开日：2014.01.29

申请人：桂林雪芙莲日化有限公司

本发明涉及一种芳香婴儿洗衣粉，由如下重量份的原料组成：十二烷基苯磺酸钠20~40，羧甲基纤维素9~12，水35~45，三聚磷酸钠15~36，硅酸钠9~12，二氢荆芥内酯2~8，蛋白酶7~16，硅酸钠8~17，过硼酸钠2~8。本发明制备的婴儿洗衣粉具有天然芳香气味，配方温和，无刺激，不伤手，不伤衣物，对衣物有柔软作用，护肤效果好，无任何副作用，去污效果好。

一种防静电洗衣粉

专利申请号：CN201310491114.6 公开号：CN103540421A

申请日：2013.10.18 公开日：2014.01.29

申请人：桂林雪芙莲日化有限公司

本发明涉及一种防静电洗衣粉，由如下重量份的原料组成：磺酸13~25，氢氧化钠15~35，羧甲基纤维素4~5，乙二胺四乙酸30~50，四乙酰乙二胺4~25，十二烷醇19~25，五氧化二磷15~45，氢氧化钾13~35，十二烷基苯磺酸钠8~12。利用本发明制备的洗衣粉，在洗衣的同时也为衣物增加了防静电功能，而且具有出色的洗涤能力，去污能力，对常见的有害微生物尤其致病菌有强烈的杀灭作用，洗涤后保证织物不含菌，柔软蓬松效果好，对织物无损伤，稳定性好，对皮肤无损伤。

一种除螨洗衣粉

专利申请号：CN201310491122.0 公开号：CN103540422A

申请日：2013.10.18 公开日：2014.01.29

申请人：桂林雪芙莲日化有限公司

本发明涉及一种除螨洗衣粉，由如下重量份的原料组成：磺酸25~35，碳酸钠4~5，次氯酸钠15~28，硅酸钠10~20，十二烷基苯磺酸钠8~12，去离子水16~18，溶菌酶11~24，荧光增白剂14~29，除螨剂3~10，香精2~8。本发明制备的除螨洗衣粉使用方便，泡沫含量低，易于漂洗，节约水源，去污力强，同时可以有效的去除衣服上的螨虫，弥补了国内外除螨产品方面的空白。

一种防缩水洗衣液

专利申请号：CN201310491146.6 公开号：CN103540423A

申请日：2013.10.18 公开日：2014.01.29

申请人：桂林雪芙莲日化有限公司

本发明涉及一种防缩水洗衣液，由如下重量份的原料组成：对甲基苯磺酸钠24~30，去离子水8~50，香精1~5，色素1~5，防腐剂1~9，乙氧基化烷基硫酸钠13~43，食盐3~9。与现有技术相比，本发明提供的防缩水洗衣液原料易得，气味清新，能够洗涤各种化纤类衣物，防止衣物缩水变小，清洗效果显著，具有抗菌去污，美白皮肤，不伤手，令衣物鲜亮、干净、保持原形等优点。

一种观赏植物用增亮剂的制备方法

专利申请号：CN201210237904.7 公开号：CN103540427A

申请日：2012.07.11 公开日：2014.01.29

申请人：天津绿动植物营养技术开发有限公司

本发明涉及一种观赏用植物增亮剂的制备方法，其组成成分及比如下：硅表面活性剂1~5；液体石蜡0.01~0.5；蔗糖脂肪酸酯1~5；柠檬酸0.05~0.1；食盐0.5~1；水88.4~97.44。喷洒至植物叶面，能够清洁植物表面的污渍、尘埃，固化后形成一层具有光亮感的网状保护层，提高植物观赏性并减少叶面水分蒸发，缓冲环境对植物的不良影响。

鱼肉洗净剂

专利申请号：CN201310469052.9 公开号：CN103540428A

申请日：2013.10.10 公开日：2014.01.29

申请人：杨毅

本鱼肉洗净剂的特征在于：以重量计，由蔗糖脂肪酸酯2~5份，山梨醇酐脂肪酸酯8~15份，聚磷酸钠20~40份，羧甲基纤维素钠1~3份，硫酸钙40~50份，硫酸镁10~30份，丁二酸钠13~28份组成。将全部原料混合、搅拌均匀即得产品。具有原料易得、成本低、绿色环保、使用方便、效果好的优点。

一种防褪色洗衣液

专利申请号：CN201310491161.0 公开号：CN103540433A

申请日：2013.10.18 公开日：2014.01.29

申请人：桂林雪芙莲日化有限公司

本发明涉及一种防褪色洗衣液，由如下重量份的原料组成：蒸馏水70~90、烷基苯醇聚氧乙烯醚2~6、非离子表面活性剂2~3、脂肪酸钠盐14~18、乙酸2~6、香料5~9。本发明提供的防褪色洗衣液除了具有防衣物褪色、保色的功效外，还具有去污能力强、对织物增白且无损伤增彩、无环境污染、低残留、低刺激的特点，洗后衣物干净明亮且不伤手，让衣物有清香的味道。

一种护手护甲洗洁精

专利申请号：CN201210239224.9 公开号：CN103540429A

申请日：2012.07.11 公开日：2014.01.29

申请人：上海和黄白猫有限公司

本发明涉及日用化学品领域，尤其是提供含一种或多种护理成分的洗洁精，特别针对使用洗洁精后手部皮肤及指甲有保护的作用。本发明公开了一种或多种护理成分作为护手护甲成分的洗洁精，各组分含量为：护理剂0.001~5%；表面活性剂10~30%；溶剂0.001~10%；增效剂0.001~1.0%；防腐剂0.001~1.0%；香精0.001~5%和余量去离子水。将上述组分混合均匀后装入瓶中，可洗涤碗碟、筷子、砧板、抹布、桌面、水斗等厨房器具，洗洁精使用后对手部皮肤及指甲有保护的作用。产品安全，对人体无毒。

一种生产洗衣液的方法

专利申请号：CN201310485079.7 公开号：CN103540431A

申请日：2013.10.09 公开日：2014.01.29

申请人：王振星

本发明涉及洗化用品领域，提供了一种生产洗衣液的方法。首先按比例将月桂醇硫酸钠、柠檬酸钠、十二烷基苯磺酸钠和过硼酸钠倒入配料锅中，搅拌至溶液分散均匀；然后加入脂肪醇聚氧乙烯醚、乙酸薄荷酯和陈醋，搅拌均匀后，加入漆酶；再依次加入茶树油、甘菊花提取物；回流后检测。该方法简单，且能更好的保留洗衣液组分的活力，从而有利于提高产品的洗涤效果。此外，本方法对设备的要求不高，更容易推广应用。

一种低泡洗衣液

专利申请号：CN201310491115.0 公开号：CN103540432A

申请日：2013.10.18 公开日：2014.01.29

申请人：桂林雪芙莲日化有限公司

本发明涉及一种低泡洗衣液，由如下重量份的原料组成：十二烷基苯磺酸钠5~7，椰油酰二乙醇胺11~13，月桂醇硫酸钠10~16，脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠1~2，水60~90，壬（辛）基酚聚氧乙烯醚5~13，柠檬酸钠5~15。本发明提供的低泡洗衣液去污力优良，并可有效降低泡沫，抗硬水，易漂洗，节水节能，不损伤皮肤，且洗涤后的衣物清洁度高。

一种防褪色洗衣液

专利申请号: CN201310491161.0 公开号: CN103540433A

申请日: 2013.10.18 公开日: 2014.01.29

申请人: 桂林雪芙莲日化有限公司

本发明涉及一种防褪色洗衣液, 由如下重量份的原料组成: 蒸馏水70~90、烷基苯烷醇聚氧乙烯醚2~6、非离子表面活性剂2~3、脂肪酸钠盐14~18、乙酸2~6、香料5~9。本发明提供的防褪色洗衣液除了具有防衣物褪色、保色的功效外, 还具有去污能力强、对织物增白且无损伤增彩、无环境污染、低残留、低刺激的特点, 洗后衣物干净明亮且不伤手, 让衣物有清香的味道。

一种除农残洗涤精

专利申请号: CN201310446550.1 公开号: CN103540436A

申请日: 2013.09.27 公开日: 2014.01.29

申请人: 安徽华印机电股份有限公司

本发明公开了一种除农残洗涤精, 其由下述重量百分比的组分制成: 表面活性剂20~50%, 黏度调节剂0.1~10%, 螯合剂0.1~5%, 增溶剂0.1~5%, 防腐剂0.1~1%, 香精0.1~10%, 色素0.1~10%, 余量去离子水。本发明配方合理, 性质温和, 对皮肤的刺激小, 既可去除农药残留, 又具有较强的去污性能。可去除80%以上的农药, 杀灭上面残留的细菌等微生物。本发明的原料来源广泛, 配制成本低廉, 使用方便, 贮存和运输方便, 易于推广使用。

一种高效洗衣液

专利申请号: CN201310485078.2 公开号: CN103540437A

申请日: 2013.10.09 公开日: 2014.01.29

申请人: 王振星

本发明涉及洗化用品领域, 提供了一种温和、高效的洗衣液。该洗衣液由漆酶、脂肪醇聚氧乙烯醚、月桂醇硫酸钠、柠檬酸钠、十二烷基苯磺酸钠、乙酸薄荷酯、过硼酸钠、茶树油、陈醋、甘菊花提取物组成。洗衣液成分环保, 去污力强, 对衣物无损伤, 添加的茶树油和甘菊花使洗衣液洗过的衣物残留一丝清新的香气, 是一款具有广泛应用前景的洗涤产品。

球形球芯肥皂及模具

专利申请号: CN201420136443.9 公开号: CN203976769U

申请日: 2014.03.25 公开日: 2014.12.03

申请人: 贾永祥

一种球形球芯肥皂, 涉及一种生活用品。该肥皂本体为球形结构, 在球形肥皂本体内设置球芯, 球芯设置于球形肥皂的中心部位, 球芯为空心结构, 球芯外面包覆可降解塑料膜。本实用新外观新颖; 防泡发更好; 接触面大; 环保; 利用率高。

一种薄荷味儿童洗衣液

专利申请号: CN201310491112.7 公开号: CN103540438A

申请日: 2013.10.18 公开日: 2014.01.29

申请人: 桂林雪芙莲日化有限公司

本发明涉及一种薄荷味儿童洗衣液, 由如下重量份的原料组成: 十二烷基苯磺酸钠15~30, 十六醇17~22, 脂肪醇聚氧乙烯醚6~10, 硬脂酸甘油酯14~18, 茶树油1.5~3, 羟基乙二膦酸2.2~3.5, 氯化钠11~15, 去离子水63~76, 聚羧酸盐12~26, 薄荷醇1~5。本发明制备的薄荷味儿童洗衣液去污力强, 具有天然植物抑菌配方, 温和不伤手, 并具有薄荷的芳香气味。

洗涤用碱性蛋白彩色粒子成套生产线

专利申请号: CN201420434217.9 公开号: CN203976768U

申请日: 2014.07.28 公开日: 2014.12.03

申请人: 张洪山

公开了一种洗涤用碱性蛋白彩色粒子成套生产线。包括一个上料机, 通过扬料筒和物料混合搅拌机连接, 物料混合搅拌机和螺旋挤压造粒机靠近, 螺旋挤压造粒机连接颗粒分散抛丸机, 颗粒分散抛丸机通过物料滑道和硫化烘干设备连接, 硫化烘干设备顶部和旋风式除尘分离器连接, 旋风式除尘分离器的下方通过输送带和高频物料筛分机的人料口连接, 高频物料筛分机的下方为储料槽, 储料槽上设置有输送带, 并和气压定量包装机入料口连接。本实用新型设计合理, 降低了操作人员的劳动强度以及人工操作时杂物的混入, 并能通过硫化烘干设备和旋风式除尘分离器将产品烘干提纯, 得到的洗涤专用彩色粒子纯度高。

一种防掉色洗衣液

专利申请号: CN201310190578.3 公开号: CN104178362A

申请日: 2013.05.22 公开日: 2014.12.03

申请人: 江苏天恒纳米科技有限公司

本发明由洗衣液核心母料、香精、染色助剂、皂角精华提取液、高泡精、拉丝粉、四合一增稠剂、盐、全能乳化剂、二烷基苯酚钠、阴离子增稠剂、去离子水配制而成。所述各组分的质量百分比为: 洗衣液核心母料2.5~6.5%, 香精0.1~0.3%, 染色助剂0.02~0.06%, 皂角精华提取液0.2~0.6%, 高泡精0.02~0.06%, 拉丝粉0.02~0.06%, 四合一增稠剂0.02~0.06%, 盐0.02~0.06%, 全能乳化剂0.5~1.5%, 二烷基苯酚钠4~12%, 阴离子增稠剂0.6~1.8%, 去离子水77~92%。本发明所述的一种防掉色洗衣液不但秉承了原有洗衣液强力去垢的优点, 同时用它洗涤衣服可以保持衣服颜色鲜艳长久、艳丽如新。

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：天津天智精细化工有限公司

联系电话：022-84780042, 84782610, 84782028
传 真：022-84782625, 84781955, 84780690
主要产品：磺化系列、叔胺系列

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