

脂肪酸甲酯磺酸钠在浓缩餐具洗涤剂中的应用

周伟^{1,2}, 刘英^{1,2*}

(1. 纳爱斯浙江科技有限公司, 浙江杭州, 310056;

2. 浙江省绿色清洁技术及洗涤用品重点实验室, 浙江丽水, 323000)

摘 要: 选用 MES、AES 等 5 种表面活性剂为原料进行复配, 利用正交设计安排实验, 并测定 9 组实验样品的去污力、泡沫力、稳定性等指标, 得到去污力高、稳定性好、不含增溶剂的浓缩型餐具洗涤剂配方。

关键词: 餐具洗涤剂; 正交设计; 浓缩

作者简介: 周伟, 硕士, 高级工程师, 纳爱斯集团家居洗护研发主管, 主要从事家居洗护产品开发和表面活性剂应用研究工作。E-mail: weechau@cnnice.com。

***通讯作者:** 刘英, 硕士, 高级工程师, 纳爱斯集团创新发展研究院院长, 主要从事日化用品配方技术和表面活性剂的开发与设计工作, E-mail: liuying@cnnice.com。



周伟

我国是餐饮大国, 中国洗涤用品行业“十三五”规划发布信息显示, 2015 年餐具洗涤剂占洗涤用品产品结构的 17.4%, 产量约 235.7 万吨^[1]; 2017 年至 2019 年, 手洗餐具洗涤剂以 4% 的增速保持稳步增长^[2]。这一庞大的数据背后是原料化学品的大量使用以及日益增高的环境压力。浓缩化作为洗涤剂行业可持续发展的最主要策略, 它可以降低产品生产时的能耗和减少污染物的排放, 已成为世界洗涤剂市场发展的主要趋势。欧美、日本等国家的液体洗涤剂浓缩化率已经达到 80% 以上, 中国市场的浓缩洗涤剂尚在初级阶段^[3]。浓缩化的餐具洗涤剂产品对减少非有效化学品的使用量、提高有效化学品的利用率、节约资源和保护环境都有重大意义, 具备良好的开发前景。但浓缩餐具洗涤剂不能简单地通过提高配方中表面活性剂的含量的方法获得^[4], 一般需要在配方中添加增溶剂。尽管增溶剂有助于浓缩型餐具洗涤剂中不相容组分的溶解, 使配方产品清澈、均匀, 但它对去污却毫无帮助且增加成本。

脂肪酸甲酯磺酸钠以天然油脂为原料, 具有优良的去污能力、抗硬水能力、增溶能力, 是普通以及浓缩液体洗涤剂的理想原料, 已在普通的餐具洗涤剂中得到应用^[5-8], 在浓缩餐具洗涤剂中研究较少。本文使用脂肪酸甲酯磺酸钠和十二烷基苯磺酸钠、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠、脂肪醇聚氧乙烯醚、椰油酰胺丙基氧化胺等表面活性剂复配, 利用正交试验研制出一种稳定性和去污力好, 且不含增溶剂的浓缩餐具洗涤剂配方。

1. 实验部分

1.1 原料和仪器

十二烷基苯磺酸, 96%, 金桐石油化工有限公司, 预

先用液碱中和成十二烷基苯磺酸钠 (LAS); 脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠 (AES), 70%, 赞宇科技有限公司; 脂肪酸甲酯磺酸钠 (C₁₆₋₁₈MES), 70%, 赞宇科技有限公司; 脂肪醇聚氧乙烯醚 (AEO-9), 99%, 三江化工有限公司; 椰油酰胺丙基氧化胺 (CAO), 30%, 广州花语精细化工有限公司; 谷氨酸二乙酸四钠盐 (GLDA-4Na), 47%, 河北诚信集团有限公司; 氯化钠, 99%, 江苏苏盐井神股份有限公司; 一水柠檬酸, 潍坊英轩实业有限公司; 标准餐具洗涤剂, 中国日用化学工业研究院有限公司; 人工污垢、去离子水, 实验室自制。

GRM-51A 型罗氏泡沫仪, 上海隆拓仪器设备有限公司; S210 型 pH 计, 梅特勒-托利多; HWS12 型电热恒温水浴锅, 上海一恒科学仪器有限公司; C-MAG HS10 digital 加热磁力搅拌器, 德国艾卡; ME3002E 电子天平, 梅特勒-托利多。

1.2 实验方法

1.2.1 去污力测定方法

去污力按 GB/T 9985-2022 附录 A 去污力的测定中泡沫位法进行测定。将一定量的人工污垢涂在盘子上, 置于 0.2% 的餐具洗涤剂溶液中洗涤。以表面泡沫层消失至一半作为洗涤的终点, 记录洗涤的盘子个数, 与标准餐具洗涤剂洗盘个数的比值作为去污力的评价标准。

1.2.2 泡沫高度测定方法

用 250 ppm 硬水配制一系列 0.5% 的试样溶液, 于 (40 ± 2) °C 恒温水浴中陈化 30 分钟, 用罗氏泡沫仪测定。

1.2.3 稳定性试验方法

各实验样品分别进行高、低温稳定性试验。

高温稳定性试验: 取 60 mL 样品装入容器, 放入 (40 ± 2) °C 的恒温烘箱中, 一定时间后取出, 观察是否分层。即

时稳定性考察 24 h, 长期稳定性考察 30 天。

低温稳定性试验: 另取 60 mL 样品装入容器, 放入 (2 ± 2) °C 的冰箱中, 一定时间后取出, 观察是否有固体析出。即时稳定性考察 24 h, 长期稳定性考察 30 天。

1.2.4 溶解时间试验方法

用量筒量取 (10 ± 2) °C 的去离子水 1000 mL, 倒入 1000 mL 烧杯中。然后放入磁力搅拌子 ($\Phi 8 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$), 调整磁力搅拌速度, 使搅拌的漩涡底部距离液面约 30 mm。用注射器加入 2 mL 餐具洗涤剂, 开始计时。用肉眼观察餐具洗涤剂溶解情况, 待溶解完全, 停止计时, 记录时间。

2. 结果与讨论

2.1 正交实验结果

以 LAS、MES、AES、AEO-9 为主要表面活性剂复配配制基体, 根据原料的物化性能和平时经验确定因素和水平如表 1, 选用 $L_9(3^4)$ 正交表来安排实验。其中, 稳泡剂 CAO(2%)、螯合剂 GLDA-4Na(0.2%) 和增稠剂 NaCl(0.4%) 的用量保持不变, 防腐剂、香精适量, 通过水的用量调节总质量百分比, 用一水柠檬酸调节样品的 $\text{pH} = 6 \sim 8$, 测定各组实验样品的去污力和发泡力, 考察其高低温长期稳定性, 各项结果如表 2 所示。

表 1 正交实验因素水平表

因素		1	2	3
LAS/%	A	6	8	10
MES/%	B	8	10	12
AES/%	C	3	6	9
AEO-9/%	D	2	4	6

从表 2 中可以看出, 9 份实验样品的去污力均高于标准餐具洗涤剂, 并且均有优秀的起泡力和泡沫稳定性, 且起泡力和去污力不相关, 说明发泡力好的餐具洗涤剂, 其去

污力并不一定高。长期稳定性考察结果表明, 含脂肪酸甲酯磺酸钠的浓缩餐具洗涤剂的高温稳定较好; 配方中 MES 加量为 12% 的所有浓缩餐具洗涤剂样品的低温稳定性均较差, 其它样品的低温稳定性较好。

2.2 浓缩餐具洗涤剂最终配方的确定

分析正交实验各因素水平改变对去污力的影响^[9], 分析结果见表 3。表中 K_1 、 K_2 、 K_3 分别为各因素在 1、2、3 水平下去污力平均值。R 为因素列中各水平去污力平均值的最大值和最小值的差。

表 3 正交实验极差分析结果表

因素	A (LAS)	B (MES)	C (AES)	D (AEO-9)
K_1	1.33	1.48	1.50	1.48
K_2	1.56	1.55	1.51	1.66
K_3	1.82	1.67	1.69	1.56
R	0.49	0.19	0.19	0.18

根据极差分析结果, 从表 3 中可以看出, LAS 的极差较大, 是影响去污力的主要因素, 添加量高低对去污力的影响较大; MES、AES、AEO-9 的极差较小, 它们的添加量高低对去污力的影响较小。四个因素的极差大小顺序为 $\text{LAS} > \text{MES} = \text{AES} > \text{AEO-9}$ 。

根据表 3 中各因素在三个水平条件下的去污力平均值绘制了直观分析图, 如图 1 所示。

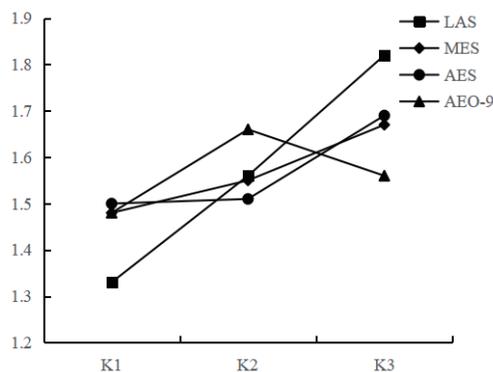


图 1 各因素各水平去污力平均值直观分析图

表 2 $L_9(3^4)$ 正交实验结果表

实验编号	A LAS/%	B MES/%	C AES/%	D AEO-9/%	低温稳定性	高温稳定性	去污力	初始泡高/mm	5 min 后泡高/mm
1	6	8	3	2	均一透明	均一透明	1.08	141	139
2	6	10	6	4	均一透明	均一透明	1.35	150	149
3	6	12	9	6	析出沉淀	均一透明	1.55	157	155
4	8	8	6	6	均一透明	均一透明	1.41	162	160
5	8	10	9	2	均一透明	均一透明	1.58	152	149
6	8	12	3	4	析出沉淀	均一透明	1.69	157	155
7	10	8	9	4	均一透明	均一透明	1.95	160	158
8	10	10	3	6	均一透明	均一透明	1.72	162	160
9	10	12	6	2	析出沉淀	均一透明	1.78	171	167

从图1中可以直观看出, LAS选水平3, MES选水平3, AES选水平3, AEO-9选水平2时去污力平均值最高, 即配方中LAS为10%、MES为12%、AES为9%、AEO-9为4%时所配洗涤剂的去污力最高。从AEO-9三个水平的去污力平均值变化中可以看出, 并不是配方中的AEO-9加量越高, 其去污力越高。这是因为表面活性剂混合体系的性能不仅仅和表面活性剂总量相关, 还和表面活性剂复配比例相关。配方中AEO-9加量过高, 在水溶液中形成混合胶束时会降低阴离子表面活性剂之间的静电排斥力, 削弱复配体系的去污效果。

用同样方法分析正交实验各因素水平改变对初始泡沫高度的影响, 分析结果见表4。

表4 正交实验极差分析结果表

因素	A (LAS)	B (MES)	C (AES)	D (AEO-9)
K ₁	149.3	154.3	153.3	154.7
K ₂	157	154.6	161	155.7
K ₃	164.3	161.7	156.3	160.3
R	15.0	7.4	7.7	5.6

根据极差分析结果, 从表4中可以看出, LAS的极差较大, 是影响初始泡沫高度的主要因素, AEO-9的极差较小, 是影响初始泡沫高度的次要因素。四个因素的极差大小顺序为LAS > AES > MES > AEO-9。

根据表4中各因素在三个水平条件下的初始泡沫高度平均值绘制了直观分析图, 如图2所示。

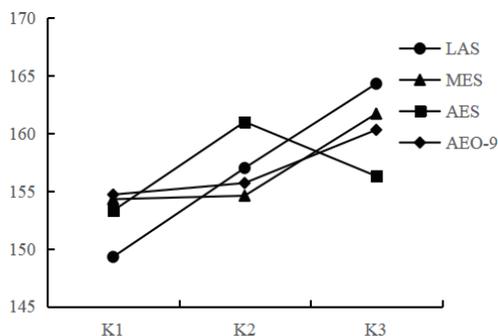


图2 各因素各水平初始泡沫高度平均值直观分析图

从图2中可以直观看出, LAS选水平3, MES选水平3, AES选水平2, AEO-9选水平3时初始泡沫高度最高, 与去污力的正交实验结果存在差异, 再次说明初始泡沫高度与去污力不相关, 不能将配方的泡沫性能作为判定其去污力优劣的指标。AES在水平3时泡沫高度反而下降的可能原因是表面活性剂浓度提高, 特别是容易凝胶的AES在体系中的浓度过高引起配方体系粘度急剧上升, 导致水溶液的起泡能力下降。

根据正交实验得到的最佳去污力表面活性剂组合, 仅从去污性能方面进行了配方筛选, 没有充分考虑配方的稳定性以及成本等因素。基于这些方面的考虑, 有必要对最佳方案的配比进行调整。由于MES的加量对配方的低温稳定性影响较大, 配方中MES含量过高容易引起配方低温条件下不稳定。而正交实验结果表明, MES的加量高低并不对配方去污力和泡沫性能造成显著影响。因此, 为提高配方的低温稳定性可减少配方中MES的添加量, 取MES为10%, 即确定最终配方如表5所示。

表5 最终配方表

配方组份	添加量/%
LAS	10
MES	10
AES	9
AEO-9	4
CAO	2
GLDA-4Na	0.2
NaCl	0.4
一水柠檬酸	适量
防腐剂	适量
香精	适量
软水	~100

2.3 浓缩餐具洗涤剂最终配方的性能

进一步测试了浓缩餐具洗涤剂最终配方与市售浓缩餐具洗涤剂的长期稳定性、去污力、泡沫性能、溶解时间等性能, 实验结果见表6。

由表6可知, 最终配方的长期稳定性较好, 去污力、泡沫性能、溶解时间均优于市售浓缩餐具洗涤剂。浓缩餐具洗涤剂最终配方中不含乙醇、尿素、二甲苯磺酸钠等增溶剂, 且在室温下存放2年没有出现分层、析出沉淀等情况, 货架期稳定性良好。

表6 配方对比测试

样品	低温稳定性	高温稳定性	去污力	初始泡沫/mm	5min后泡沫/mm	溶解时间/s
最终配方	均一透明	均一透明	1.98	162	160	32
市售浓缩餐具洗涤剂	均一透明	均一透明	1.65	157	155	56

3. 结论

应用MES、AES等合适的表面活性剂, 采用正交试验

开发出一种不含增溶剂的浓缩型餐具洗涤剂并对其性能进行测定,结果表明该浓缩型餐具洗涤剂配方去污力强、泡沫丰富,长期稳定性好。

参考文献

[1] 中国洗涤用品行业发展“十三五”规划[J]. 中国洗涤用品工业, 2016(8): 21-31.
[2] 陈颖, 孙莲莲, 葛赞, 等. 餐具洗涤剂市场分析[J]. 中国洗涤用品工业, 2023(5): 11-15.
[3] 徐杰, 祝愿, 徐项亮. 浅谈洗涤剂产品的市场现状及发展趋势[J]. 日用化学品科学, 2020, 43(12): 1-5,11.

[4] 李兰盈, 魏斌. 浓缩型餐具洗涤剂的调制[J]. 中国洗涤用品工业, 2011, 6: 53-55.
[5] 杨韶娟. 脂肪酸甲酯磺酸钠在餐具洗涤中的复配性能研究[J]. 中国洗涤用品工业, 2012, 8: 83-86.
[6] 朱会苏, 王同禹. α -磺基脂肪酸甲酯钠盐在餐具洗涤剂中的应用研究[J]. 日用化学品科学, 2016, 39(9): 20-24.
[7] 李双奇, 王俏, 王立强, 等. 复配脂肪酸甲酯磺酸钠新型餐具洗涤剂的研制[J]. 辽宁科技学院学报, 2017, 19(2): 6-8.
[8] 王宇楠, 李双奇, 马鑫, 等. 复配 APG 高效机洗餐具洗涤剂的开发与研究[J]. 辽宁科技学院学报, 2020, 22(4): 6-8.
[9] 姜聚慧, 王全坤, 王玉玺. 餐具洗涤剂的制备及性能测定[J]. 河南师范大学学报: 自然科学版, 2003, 31(2): 79-81.

Application of Fatty Acid Methyl Ester Sulfonate in Concentrated Dishwashing Detergents

Zhou Wei^{1,2}, Liu Ying^{1,2*}

(1. NICE Zhejiang Technology Co. Ltd., Hangzhou, Zhejiang, 310056;

2. Key Laboratory of Green Cleaning Technology & Detergent of Zhejiang Province, Lishui, Zhejiang, 323000)

Abstract : This work selects five kinds of surfactants, including MES and AES, as raw materials for compounding. Experiments were designed using orthogonal arrays to test the detergency, foaming ability, stability and other parameters of 9 groups of samples. As a result, a concentrated dishwashing detergent formulation of excellent detergency, good stability while getting ride of solubilizer was obtained.

Keywords : liquid dishwashing detergent; orthogonal design; concentrated

