

多功能聚合物 SK-9T 在织物洗涤剂中的应用

赵建红, 陆业昌, 张世林, 甘静
(合创(广州)科技研究有限公司, 广东广州, 510006)
DOI:10.61369/CDCST.2025040010

摘 要: 多功能聚合物 SK-9T 是以生物来源的脂肪醇为起点, 经过一系列的反应制得的非离聚合物产品。文章研究了这款产品 在织物洗涤剂中的性能, 并与市售的聚合物助剂进行对比。结果显示, SK-9T 对钙皂具有较强的分散能力, 对国标污布有良好的去污力, 并且能够提升配方对炭黑颗粒的抗再沉积能力, 这些性能可以 以为提升织物白度提供显著的增益。

关 键 词: 多功能聚合物; 织物洗涤剂; 抗再沉积; 提升织物白度

作者简介: 赵建红, 教授级高级工程师, 广东工业大学特聘教授、合创(广州)科技研究有限公司创始人。

E-mail: zjhong1390@sina.com。



赵建红

高分子聚合物在织物洗涤剂中的应用非常广泛, 功能多样, 例如可以用作流变改性助剂、分散助剂、抗再沉积助剂、增白剂和包埋材料等^[1,2]。其中, 分散助剂和抗再沉积助剂主要的作用对象是织物在洗涤过程中的污渍颗粒, 这些聚合物可以吸附在污渍颗粒表面, 改变颗粒的表面电荷, 有效地避免污渍颗粒的团聚, 并且削弱污渍颗粒向织物表面的吸附能力, 另外, 聚合物在污渍颗粒外层的包裹作用, 在物理层面上阻止了污渍颗粒在织物表面的迁移和沉积。

SK-9T 是一款以生物来源的脂肪醇为起点, 经过一系列的反应制得的聚合物产品。本文选择了与 SK-9T 同样为可水溶性的其他四种分散聚合物作为研究对象, 对这五种聚合物的分散力、去污力和抗再沉积能力进行考察对比, 旨在为高效绿色的洗涤产品设计提供参考。

1. 实验原料及仪器

1.1 配制洗涤剂样品的原料

均为市售工业用途规格, SK-9T 由合创(广州)科技研究有限公司提供。改性聚乙烯亚胺(P1), 多元醇聚醚(P2), 马丙共聚物钠盐(相对分子质量约7万, P3), 聚丙烯酸钠(相对分子质量约4500, P4)均为市售工业原料。

1.2 执行国标测试

所使用的各种试剂和仪器按照标准要求采购及准备。

1.3 试剂与仪器

炭黑(MA-100), 三菱化学; 滚筒洗衣机(小天鹅 TG100APURE), 额定洗涤容量: 10kg;

1.4 实验前准备

市售纯棉白布和市售聚酯白布, 采购到的白布在试验前需要进行预清洗, 把1m×1.5m的布匹投入滚筒洗衣机中, 加入30g标准洗衣粉(见GB/T 13174-2021), 洗涤温度60℃, 循环洗涤2次后, 确认漂洗水为中性, 晾干备用。

2. 实验方法

2.1 钙皂分散力

按照GB/T 7463-2008中的规定进行测定, 按照滴定结果找出可以分散95%以上油酸钙皂的最小体积。分散试样的配制方法: (1) 待测样品均用纯水配制成含有0.1%或0.5%活性物浓度的溶液, 用少量3%的氢氧化钠或者3%的柠檬酸调节溶液pH=7.0±0.2。(2) 在100mL具塞量筒中定量移取20mL 0.5%油酸钠溶液, 加入 V_1 mL的样品溶液, 加入(50- V_1) mL的蒸馏水, 摇匀后加入30mL 1000mg/kg的硬水, 混合后在40℃的水浴中静置1小时, 取样进行滴定测试。

当使用0.1%分散剂溶液进行测试时, 钙皂分散力计算公式如下:

$$\text{钙皂分散力} = \frac{100}{V_{\text{最小}}} \quad (1)$$

当使用0.5%分散剂溶液进行测试时, 钙皂分散力计算公式如下:

$$\text{钙皂分散力} = \frac{20}{V_{\text{最小}}} \quad (2)$$

2.2 炭黑分散性测试

在纯水配制的0.1%LAS溶液中,加入0.2%的待测聚合物活性物,用少量3%的氢氧化钠或者3%的柠檬酸调节溶液 $\text{pH}=(7.0\pm 0.2)$ 。取配制好的混合溶液100mL,小心加入0.2g炭黑粉末,盖好瓶盖,上下剧烈摇动100次后,静置于25℃的恒温水浴中,1小时后,用吸管小心地在液面下1cm处吸取1mL悬浊液,用纯水稀释至100mL,剧烈摇匀稀释液后马上放入紫外-可见分光光度计中于600nm处测试透光度。

2.3 去污力测试

按照国标 GB/T 13174-2021的规定进行。把各聚合物样品配制成15%有效物的试样,并用少量3%的氢氧化钠或3%的柠檬酸调节试样溶液 $\text{pH}=(7.0\pm 0.2)$ 。试验时用250mg/kg的硬水把试样配制成0.2%的测试溶液。

2.4 炭黑抗沉积能力测试

1)用纯水配制好1%LAS溶液100g,溶液 $\text{pH}=(7.0\pm 0.2)$,加入2g炭黑,磁力搅拌分散10min后,以160W功率超声30min使炭黑分散均匀,获得质量分数为2%的炭黑污水(室温保存不超过8小时);2)将市售纯棉白布和聚酯白布裁剪成6cm×6cm大小备用。3)用纯水配制好含有15%待测样品活性物的溶液,并用少量3%的氢氧化钠或3%的柠檬酸调节溶液 $\text{pH}=(7.0\pm 0.2)$ 。取2g 15%待测样品溶液,用250mg/kg硬水(见GB/T 13174-2021)配制成质量分数为0.2%的测试溶液。将1L测试溶液倒入去污缸中,并加入2g 2%的炭黑污水,搅拌均匀并恒温至30℃,投入纯棉白布和聚酯白布各3片,启动立式去污机,转速120r/min,洗涤时间为20min。洗涤结束后,在漂洗篮中漂洗两次并脱水晾干。通过白度仪测试白色布片洗涤前后的白度值 W_0 和 W_1 ,计算白度保持比值的平均值,计算公式如下:

$$\text{白度保持比} = \frac{W_1}{W_0} \times 100\% \quad (3)$$

2.5 抗再沉积能力实用测试

把纯棉白布和聚酯白布各3片分散固定在500g的陪洗布基上,在30g洗涤剂样品中加入1g炭黑粉末,磁力搅拌10min以160W功率超声30min使炭黑分散均匀。在容量为10kg的滚筒洗衣机中定量加入上述炭黑分散液,放入布基,开启洗涤程序,程序参数设置为洗涤温度30℃,主洗程序20min,漂洗2次。洗涤完毕后取出布片晾干,通过白度仪测试白色布片洗涤前后的白度值,按式(3)计算白度保持比值。

3. 结果与讨论

3.1 分散能力

钙皂分散力与炭黑分散力同样都是针对聚合物的分散能力所设计的测试,分散对象的性质不同,聚合物的分散能力可能会有差异。

表1 聚合物的钙皂分散力

样品	钙皂分散力
SK-9T	80
P1	<0.4
P2	26.7
P3	>500
P4	>500
AEO9	18.2
AES	22.7

从表1中可见,作为常用的大宗表面活性剂,AEO9和AES的测试值与文献值大致吻合^[3],在相同的测试条件下,马丙共聚物与聚丙烯酸钠的钙皂分散力非常高,这是因为它们都有非常优秀的螯合能力与阻垢能力,能够阻止钙、镁离子与油酸基组成难溶盐,在很低浓度下即可保证油酸基表面活性剂不析出^[4]。同为可水溶性的非离子聚合物,SK-9T,多元醇聚醚和改性聚乙烯亚胺并不具有离子螯合能力,但SK-9T表现出非常优异的钙皂分散力,显著高于其他两个样品。

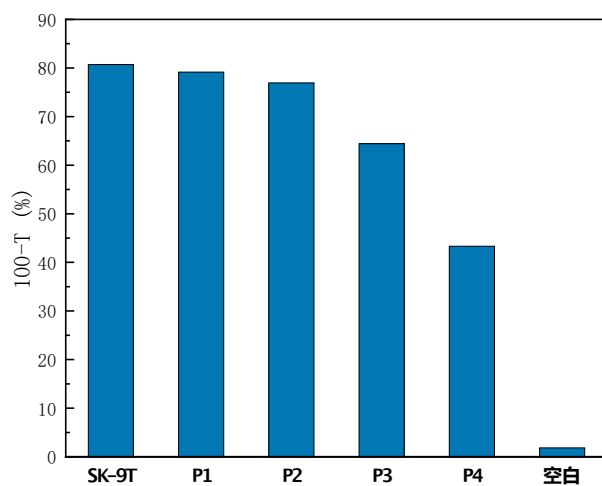


图1 炭黑悬浮分散性

从图1中可见,在规定的实验条件下,没有添加聚合物时,炭黑几乎完全沉降。非离子聚合物对炭黑粉末的分散悬浮能力都非常强,差异不大。马丙共聚物与聚丙烯酸钠对炭黑的分散能力明显低于非离子聚合物,这可能是接近中性的非离子型聚合物与炭黑的亲和力更好,而马丙共聚物与聚丙烯酸钠是负电荷密集型的聚合物,与炭黑颗粒

表面无法紧密地贴合。

3.2 去污性能

从图2中可见,五种聚合物中,SK-9T对三种国标污布的去污力均明显高于其他聚合物,并且非常接近国标洗衣液。在三种污布之中,SK-9T对JB01污布的去污力与其他聚合物的差距尤其显著。这可能从一个侧面反映SK-9T在洗涤过程中对炭黑颗粒有特别强的吸附和抗沉积能力,为提升洗涤炭黑污渍后保持织物白度能够提供有益的效果。

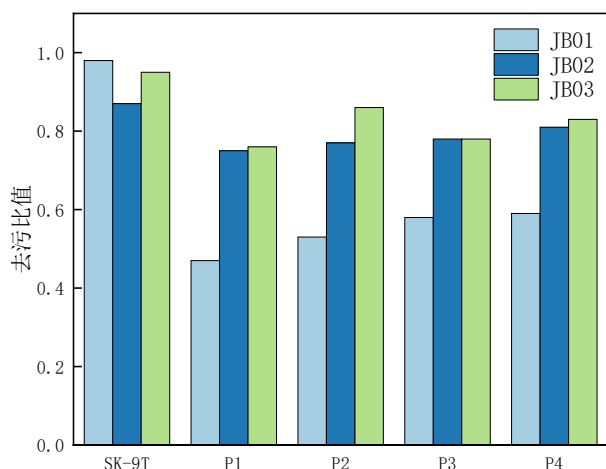


图2 聚合物的去污性能

3.3 抗再沉积能力

利用立式去污机进行抗再沉积能力测试的方法,是参考了GB/T 13174-2021中所规定的循环洗涤白度保持测试方法,并结合研究工作者们对方法的改良^[5,6],目的是建立一个更快速灵敏的方法来考察聚合物对灰分在织物表面的抗沉积情况,对聚合物的抗沉积能力进行快速筛选。在测试中所使用市售的炭黑原料MA-100作为沉积颗粒,根据生产商公开资料显示,MA-100的粒径为24nm^[7],张艳丽等人^[8]认为纳米粒径的污渍一旦吸附到织物表面,便几乎不可能被洗出。因此,如果能够有效地防止纳米尺寸的污渍颗粒沉积,将对防止织物在洗涤后的变灰变暗等问题提供十分有益的帮助。如图3所示,使用单一原料进行抗沉积能力测试时,对于纯棉白布,非离子型聚合物的SK-9T、P1和P2显著优于聚羧酸类的P3和P4,同样作为非离子型聚合物,SK-9T优于P1和P2;对于聚酯白布,非离子型聚合物的SK-9T、P1和P2同样显著优于聚羧酸类的P3和P4,非离子型聚合物之间对比,SK-9T和P2大致相同并优于P1。总体上看,单一原料对抗炭黑的沉积能力与上文分散能力测试结果呈现正相关性。然而,在去污机测试过

程中,炭黑颗粒除了被聚合物悬浮分散之外,还可能存在一些其他的物理过程:1)聚合物在纤维表面进行吸附形成保护层,减少炭黑往纤维内部迁移或沉积;2)包裹炭黑颗粒的聚合物组装成包裹体,包裹体也有可能带着炭黑向纤维内部迁移或沉积;3)炭黑颗粒自身对织物材料的亲和力和沉积能力。对布片的白度检测是对这一系列复杂的微观相互作用之后所得到的宏观表现的表征。

进一步地,对聚合物在洗衣液配方中的表现进行比较研究。先按表2配制好洗衣液的基液,然后在基液中加入3%活性物的待测样品进行抗沉积能力测试,结果如图4所示。以常用的原料AEO9作为比较基准,在基液中添加更多的AEO9,在纯棉白布上的抗沉积能力有所提升,而三种非离子型聚合物的提升幅度均比AEO9更高,其中SK-9T的提升幅度最多;而聚羧酸型的两种聚合物的抗沉积能力低于AEO9,甚至相对于基液无收益或者负收益。在聚酯白布上,添加AEO9反而不利于炭黑的抗沉积,在各种聚合物中,只有SK-9T和P2可以提供正向的收益,而SK-9T的增益更为显著。如果结合图3和图4观察,非离子型聚合物的样品在单原料和配方中测试进行比较,纯棉白布的白度保持比变化不大,而在相同条件下,聚酯白布在配方中测试时白度保持比下降较大,这很有可能是表面活性更强的洗衣液基液在对疏水的聚酯布进行润湿和渗透的过程中,为炭黑颗粒向聚酯纤维内部的迁移沉积,提供了有利的助力,在这环境下,需要一些更加适合聚酯织物表面抗沉积的聚合物助剂才能提供显著的效果。

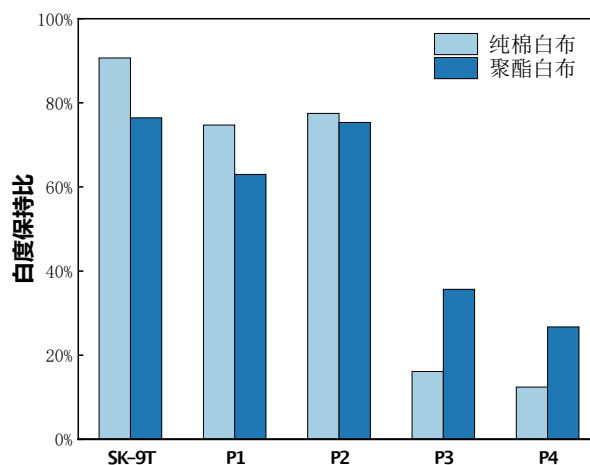


图3 聚合物的抗沉积性能

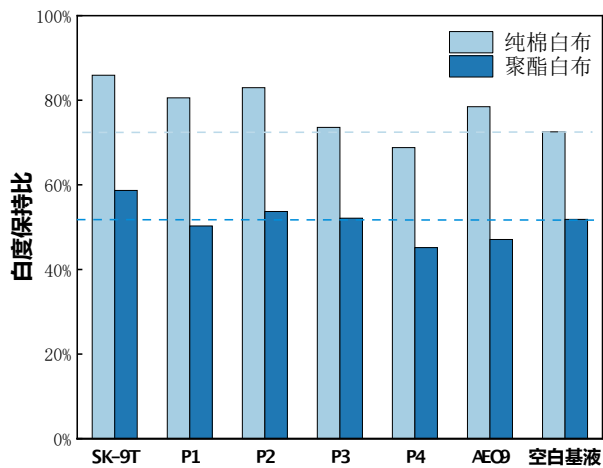


图4 在洗衣液配方中聚合物的抗沉积性能

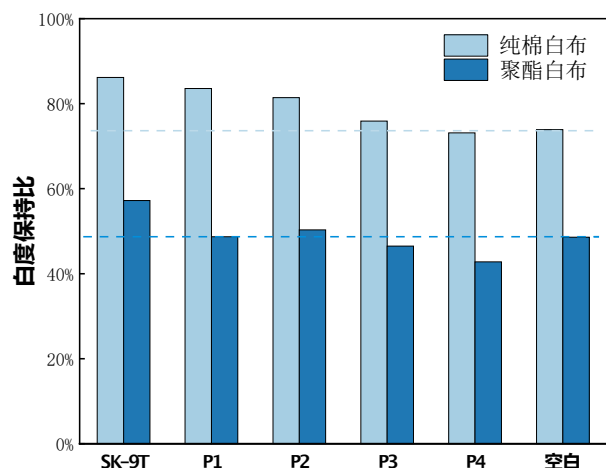


图5 洗衣液配方在滚筒洗衣机中的抗沉积性能

表2 洗衣液基液配方

原料	添加量
AES(活性物)/%	7
烷基苯磺酸/ %	4
AEO9/ %	2.5
脂肪酸/ %	1.2
液碱(32%)/ %	2.2
防腐剂/ %	0.08
待测聚合物(按活性物计)/ %	3
pH调节剂	使原液 pH 调至 8.0
水/ %	余量

基于上述在多个实验条件下对聚合物的悬浮分散、去污力和抗沉积能力进行研究，可以为聚合物在洗衣机中的真实功效提供理论上的支持。在洗衣机中对洗衣液配方（表2）中添加聚合物的真实表现如图5所示。真实的洗涤效果与上述各种模拟实验存在一些偏差，例如在真实洗涤中，P1在纯棉白布上的表现比P2更好，与前述的实验结果相反。在真实洗衣机的洗涤过程中，有一些影响因素是在模拟实验中无法模拟的，如布基之间的相对运动产生的摩擦，水流的运动，泡沫的影响等，但总体而言，偏差不大。在考察的5种聚合物中，总体的抗沉积能力（对布片白度的保持能力）可按如下排序：SK-9T>P1>P2>P3>P4，非离子型聚合物比聚羧酸盐型聚合物更适合在洗衣液中发挥对炭黑颗粒的抗沉积功能，SK-9T在提升聚酯布片的白度方面有更加突出的优势。

4. 结论

通过对多功能聚合物 SK-9T 和其他四种聚合物的多种功能进行研究，得到结论如下：

（1）聚羧酸盐类聚合物可以阻止大量的钙镁离子形成难溶盐，而非离子聚合物均不具有该功能。非离子型聚合物中，SK-9T 拥有非常突出的钙皂分散力，可以避免钙镁难溶盐团聚而沉积在织物上。

（2）SK-9T 自身可以提供一定的去污力，帮助配方整体更好地完成去污功效，尤其在对 JB01 的去污力显著优于其他聚合物。

（3）从对炭黑的悬浮分散、在去污机和滚筒洗衣机中的抗沉积能力共三个层次上对聚合物的白度保持能力进行考察，非离子型聚合物在分散稳定炭黑，以及炭黑抗沉积方面对显著优于聚羧酸盐聚合物，SK-9T 在对纯棉和聚酯两种布片的综合白度保持性能比其他聚合物有较明显的优势。

参考文献

- [1] 方歆倩,叶赐能,徐雅心,等. 聚合物型洗涤助剂的新进展 [J]. 中国洗涤用品工业, 2019(08):83-88.
- [2] 张天翼,谭小军,王 静. 功能性聚合物在洗护新概念中的发展趋势和应用 [J]. 日用化学品科学, 2020, 43(2): 36-39, 43.

- [3] 张红琴. 钙皂分散剂在皂中的应用实验 [J]. 中国洗涤用品工业, 2013(10):61-64.
- [4] 彭欢, 乔卫红. 不同结构聚合物在洗涤剂中的应用 [J]. 中国洗涤用品工业, 2010(05):61-63.
- [5] 何美林, 李英豪, 蔡国强, 等. 液体洗涤剂抗再沉积性能的研究 [J]. 中国洗涤用品工业, 2021(03):22-27.
- [6] 刘庆刚, 严羽欢, 潘鹤潮, 等. 具有表面活性的聚合物在洗涤剂

中的应用研究 [J]. 日用化学工业 (中英文), 2024, 54(5):527-534.

[7] Table of Physical and Chemical Properties. Mitsubishi Chemical Corporation. [EB/OL] [2025.09.06] http://www.carbonblack.jp/en/product/list2_01.html.

[8] 张艳丽, 初晓斌, 丁雪梅, 等. 织物洗涤用高分子技术的研究进展 [J]. 日用化学品科学, 2024, 47(10): 56-60.

Application of Multi-functional Polymers SK-9T in Detergent

Zhao Jian-hong, Lu Ye-chang, Zhang Shi-lin, Gan Jing

(Hechuang (Guangzhou) Technology Research Co., LTD., Guangzhou, Guangdong, 510006)

Abstract : SK-9T is a multi-functional non-ionic polymer synthesized from bio-derived fatty alcohols. Dispersion, detergency and anti-redeposition performance has been tested and compared with in the market available polymer materials. Results showed that SK-9T had good detergency on GB soiled test fabric, strong dispersion ability on calcium soap, anti-redeposition performance on carbon black particles, which can significantly improve whiteness benefit of the detergents.

Keywords : multifunctional polymers; fabric detergent; anti-redeposition; fabric whiteness enhancement

