

我国洗衣液配方技术现状及发展趋势

蔡小芳

(广州立白企业集团有限公司 基础研究与发展中心, 广东 广州 510170)

摘要: 从洗衣液去污力、节能和附加值 3 方面介绍了目前国内洗衣液常见的配方技术。同时, 从能源和消费者需求方面探讨了洗衣液配方的发展趋势。

关键词: 洗衣液; 去污力; 节能节水

中图分类号: TQ649.6 **文献标识码:** D **文章编号:** 1006-7264(2011)11-0001-04

随着社会的发展和消费水平的提高, 人们对洗涤用品的需求也越来越高。除了要求好的去污力之外, 还要求其他功能, 比如持久留香、柔顺、温和不伤手、易漂洗、护色和杀菌等。为了满足消费者的需求, 洗衣液产品市场也推出了含这些功效的产品。

1 洗衣液配方技术介绍

1.1 去污

洗衣液作为一种洗涤剂, 首先要考虑的是去污性能。去污性能包括一次去污力和二次去污力。一次去污力指对织物洗后的白度、漂白性以及洗涤剂对污垢和脂肪的去污性能; 二次去污力是指织物在第 2 次洗涤后的亮度保持, 也就是配方必须具备防止污垢沉积能力和修饰织物表面颜色的能力。如果洗涤剂二次去污力能力差, 织物洗后会因污垢而产生硬化和粗糙的手感, 降低织物的使用寿命, 因泛灰而使织物表面变得色泽暗淡。

1.1.1 一次去污力

一次去污力一般是通过 3 种途径来改善去污力, 包括阴离子表面活性剂 / 非离子表面活性剂复配、配方中引入酶以及添加助洗剂等来提高去污力。

起去污作用的主要是表面活性剂, 采用阴离子表面活性剂 / 非离子表面活性剂复配, 可改善配方低温下稳定性及提高去污力。例如脂肪酸皂、AOS、LAS、AES 和 AEO 等进行复配, AES 和 LAS 对颗粒污垢和尘埃污垢的去除能力较好, 且 AES 有较好的抗硬水性, 可弥补 LAS 的抗硬水性, AEO 的去油脂性能较好。

在配方中加入生物制剂酶, 可去掉一些一般表面活性剂难以除去的污垢, 如肉汁、蛋、血、牛奶、皮

肤排泄物和汗渍等容易在纤维上凝结变性, 黏附较为牢固的蛋白质污垢, 利用蛋白酶可将其除去; 脂肪酶能在低温下有效去除脂肪, 去污能力随着洗涤次数增加更加显著; 淀粉酶可去除巧克力、土豆泥、面条和米饭等淀粉污垢; 纤维素酶能去除织物纤维上因摩擦而起的绒毛和小球, 使衣服恢复原有的光泽。国内市场上的洗衣液种类繁多, 但目前配方中添加酶的洗衣液不超过 12%。洗衣液中含大量的水, 而酶在水中不稳定, 因此要考虑配方中酶稳定性问题。阴离子表面活性剂会引起蛋白酶失活, 原因有 3 方面: ① 阴离子表面活性剂在水溶液中电离出离子, 离子强度过高, 所带电荷会使蛋白质空间结构发生变化, 从而使酶制剂变化, 导致稳定性下降; ② 阴离子表面活性剂的疏水基有可能进入酶分子的活性中心形成复合物, 使酶失去活性; ③ 阴离子表面活性剂的亲水基与酶分子发生吸附, 当表面活性剂浓度较高时, 一个酶分子上有可能同时结合多个表面活性剂分子, 随着结合数目的增多, 相互的作用力变得太强, 也破坏酶的分子结构, 从而影响酶活性^[1]。非离子表面活性剂的胶团不带电, 故它对酶活性的影响就小得多。配方多数采用非离子表面活性剂或者与阴离子表面活性剂复配使用, 还要加一些酶稳定剂, 如甲酸钠、甲酸钙、乙酸、乙二酸和丙二醇等。脏衣物上的污渍多为各种污垢的混合物, 蛋白污垢往往被脂肪污垢或淀粉污垢所覆盖, 单一酶制剂无法将上述污垢同时分解去除, 而将多种酶制剂 (复合酶产品) 同时用于洗涤剂配方, 可有效发挥其独特的“协同效应”, 提高洗涤剂去除混合污垢的能力。因此, 使用复合酶产品已成为洗涤剂配方的发展趋势。

助洗剂的加入也能提高洗衣液的去污能力。如柠

檬酸钠,起螯合作用,与洗涤中水的重金属离子如钙和镁等结合,生成可溶性络合物,既节约了表面活性剂,同时又避免在织物上留下污垢沉淀物,使被洗衣物保持鲜艳色彩。

1.1.2 二次去污力

污垢再沉积在衣服上,会降低带色织物的亮度和鲜艳度。好的洗涤剂应在磨损和洗涤的整个生命周期中,能很好地抑制被去除的污垢再沉积到织物上,保证被洗涤的织物的白度保持较高水平。AC 贝克指出,特定的脂解酶与钙皂分散剂一起掺入洗涤剂中,可以改进织物白度保持以及减少成斑^[2]。

聚羧酸类聚合物主要有聚丙烯酸盐和马来酸与丙烯酸共聚物,它们分子中含有多个羧基,对钙镁离子具有较好的螯合作用。聚丙烯酸盐能使污垢的团粒变小,稳定地分散在洗涤液中,不沉淀,提高抗再沉积能力。马来酸-丙烯酸共聚物有较好的分散能力,能将聚集的污垢粒子分散在洗涤液中,防止污垢颗粒因絮凝产生大颗粒并沉淀而再沉积到织物上,从而提高抗再沉积能力^[3]。比如陶氏 Acusol 系列 445N 均聚物和 425N 共聚物以及 BASF 的丙烯酸均聚物 PA25CL 和马来酸与丙烯酸共聚物 CP5 等都有抗再沉积作用,防止无机晶体生成,提高分散性。

另外,Alcosperse 747 具有两性聚合物分子结构,使它既能有效地悬浮颗粒污垢,也能悬浮油性污垢,能够通过大于 30 次洗涤循环;而聚羧酸类聚合物只能阻止颗粒污垢再沉积到织物表面。目前国内市场上的主流洗衣液大多添加有聚羧酸类聚合物。

1.2 节能环保

1.2.1 低温洗涤

有报道称,每节约 1 度电,就相当于节省了 0.4 kg 煤的能耗和 4 L 净水,同时还减少了 1 kg 二氧化碳和 0.03 kg 二氧化硫的排放。

低温洗涤直接节省能源的消耗,从而减少碳排放,同时消费者也减少了开支。目前市场上有宝洁推出的汰渍冷水洗衣液,在低温条件下去油脂效果也很好。碧浪 Excel gel 洗衣液也是浓缩冷水配方。

低温洗涤洗衣液配方中阴离子表面活性剂要选择 krafft 点低的表面活性剂,非离子表面活性剂要选择浊点低、带支链、渗透性好且生物降解性好的表面活性剂进行复配。生物酶制剂在低温条件下能弥补表面活性剂的去污效果。另外,一些助溶剂的复配能很好地起到增溶表面活性剂的作用,使表面活性剂在低温条件下也能达到很好的去污效果,如二甲苯磺酸钠和异丙苯磺酸钠等。

1.2.2 低泡易漂洗

适当的泡沫可以悬浮污垢,防止污垢再次沉积在洗涤物品的表面,但泡沫过多却会给消费者洗涤衣物造成不必要的麻烦,如造成洗衣机内泡沫溢出,并且在漂洗时费水费时,所以需要通过改进洗涤剂的配方或添加适当的消泡剂来抑制泡沫。解决方法包括使用低泡表面活性剂、脂肪酸皂和消泡剂。但无论何种方法,都需要考察其与配方体系的相容性及稳定性。

低泡表面活性剂,如 BASF 的异构 C₁₀ 古伯特醇, Lutensol XP, Lutensol XL 系列及异构十三醇 TO 等非离子表面活性剂, BASF 普罗芬烷基聚烷氧基醚 Plurafac LF 系列也是低泡或消泡非离子表面活性剂,能有效地防止泡沫的产生。另外,异构醇醚羧酸盐 AEC 也是低泡表面活性剂。赵建利采用月桂酸钠与脂肪酸聚氧乙烯酯复配,降低其他表面活性剂的起泡力,达到低泡效果^[4]。

脂肪酸皂可以在洗涤过程中有效降低泡沫,这是因为脂肪酸皂与硬水中的 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 生成不溶于水的钙皂和镁皂,从而使泡沫破裂,起到消泡的效果,所以在洗涤过程中消泡效果较好。同时,脂肪酸皂也属于表面活性剂,能起到去污作用。

聚醚改性有机硅(聚烷氧基改性聚二甲基硅氧烷)消泡剂,具有快速消泡以及持久抑泡作用。但消泡剂应用到配方中,目前还存在一些问题,如长时间放置,或者高温条件下放置,可能会导致配方分层,甚至失效。

目前,市场上已有一些易漂洗的洗衣液,例如花王 2010 年 9 月推出的洁霸瞬清洗衣液宣称仅需漂洗 1 次即可将衣物洗涤干净。另外,在 2011 年 5 月首届中国国际清洁产业博览会上,纳爱斯集团新发布的超能植翠低泡洗衣液,也强调节水环保和低泡易漂等特点。易漂洗节省了洗涤时间和劳力,节水的同时也减少了等量的污水排放。

2 附加值

附加值是指在去污的基础上,针对不同消费者的要求融入了一些附加功能,如抗菌、柔顺、防静电、护色和持久留香等,使消费者洗涤时,多种功能 1 次完成,达到省时、省力、省电和省水的效果,符合生活节奏不断加快的社会发展潮流。

2.1 抗菌

随着人们对抗菌概念的日益重视,具有抗菌功能的日化产品也越来越受到人们的青睐,为了满足市场的需要,各日化企业争先开发各种抗菌产品。

洗涤用品使用抗菌剂的主要目的有 2 个，一是保护织物，二是抑制细菌对皮肤造成的伤害。洗衣液中常用的杀菌剂有阳离子表面活性剂，如 TCC 三氯卡班和 PCMX 4-氯-3,5-二甲基苯酚等。有杀菌作用的表面活性剂是含 C₈₋₁₂ 的季铵盐阳离子表面活性剂，如 C₈ 和 C₁₀ 双链季铵盐阳离子表面活性剂，C₁₂、C₁₄ 和 C₁₆ 季铵盐阳离子表面活性剂都有杀菌效果，其中 C₁₂ 杀菌效果最好。杀菌剂 TCC 对抵抗多种革兰氏阳性细菌，特别是金黄色葡萄球菌具有高效性，可杀灭衣物上的病菌，并能消除因细菌繁殖而产生的异味。PCMX 对革兰氏阳性和阴性菌及霉菌具有极好的杀灭效果。宁月胜利用枯草芽孢杆菌 LD-8 发酵液提取物可以杀死大肠杆菌、沙门氏菌、金黄色葡萄球菌和耐甲氧西林金黄色普通球菌^[9]。张辉等^[6]采用双弧类、双季胺类杀菌剂组合，通过特殊渗透促进剂作用，使之有效作用于病菌。

按照国家相关规定，对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的杀菌率均不低于 90% 的产品才能宣称有抗菌作用，对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率在 50%~90% 的产品才可宣称有抑菌作用。目前，市场上有一些洗衣液宣称抗菌（大肠杆菌和金色葡萄球菌），除螨虫及防霉等。这些产品是通过在产品配方中加入配伍性好的杀菌剂及除螨剂等来实现杀菌除螨效果^[7]。例如榄菊公司新推出的康涤除菌洗衣液含 DP300 除菌剂，能有效去除金黄色葡萄球菌、大肠杆菌和白色念珠菌；狮王洁白物语杀菌洗衣液，宣称杀菌率达到 99.9%。

相信随着抗菌洗涤剂行业标准的逐步实施，具有杀菌作用的衣物洗涤剂将占据越来越大的市场份额。

2.2 柔顺

柔软洗衣液是使被洗衣物最终具有柔软效果的洗涤剂。洗衣液洗衣服后的手感优于洗衣粉，但要达到柔软感觉，需要加入柔软剂。配方一般通过 2 种途径来达到柔软功能，一是添加季铵盐酯阳离子表面活性剂，二是添加有机硅调理剂。

织物表面带负电荷，加入阳离子表面活性剂，使表面活性剂吸附于纤维表面，降低静电积累，改善纤维间的相互作用，减少纤维间的摩擦，使纤维更柔软且易弯曲，如双长链烷基酯基季铵盐。阳离子柔软剂的主要类型是二烷基二甲基季铵化合物、二酰胺乙基烷氧基季铵化合物以及酰胺乙基咪啉季铵化合物型^[8]。为避免阴阳离子表面活性剂相互作用，配方中以非离子表面活性剂和有机硅调理剂复配。

添加有机硅调理剂，即改性聚硅氧烷，如聚醚改

性、氨基改性、环氧基改性、羧基改性以及 2 种或 2 种以上混合基改性产品。其中，氨基改性聚硅氧烷在所有改性聚硅氧烷中柔软性能最好，可在织物表面形成具有一定强度、弹性好而又柔韧的网状薄膜，从而赋予织物优良的折皱回复弹性。目前商品化氨基改性有机硅柔软剂中大部分为氨乙基亚氨基丙基聚硅氧烷（简称双胺型）柔软剂。氨基有机硅经变性生成酰胺基硅氧烷，其泛黄少，亲水性更好，可提高织物的润滑性、抗撕破力和折皱回复性。日本洗衣液中较多使用的柔软剂是有机硅聚合物和酰胺基硅氧烷。

另外，也有配方添加天然棕榈油来达到柔软效果，例如芭菲柔软洗衣液，采用天然棕榈油柔软剂，有效渗透到衣物纤维中，保护衣物纤维不受损，使洗后的衣物纤维柔软、洁净和舒适。

2.3 护色

随着生活水平的提高，人们对服装要求也越来越高，消费者希望衣物颜色保持鲜亮崭新。但用洗涤剂洗衣物时常发现有色织物颜色褪落，白色织物沾色的现象。另外，染色衣物经多次水洗和长期日晒，衣物上的染料发生光解和老化，也会使衣物出现褪色现象。

洗衣液配方多采用护色剂与表面活性剂搭配以增强洗涤剂的护色功能，护色剂有非离子型和阳离子型 2 类。非离子型护色剂主要通过织物表面形成膜，可减少有色织物上染料分子的损失及白色织物沾附染料的量，这对衣物的固色及防串色有较好作用。BASF 的非离子氟碳表面活性剂类型 HP66 通过包裹染料颗粒，使染料分子不会沾染到其他织物上，起到防串色作用。阳离子型护色剂则通过与阴离子染料的络合，从而使有色织物上染料分子的吸附牢固度增加，还可络合溶液中已脱失的染料分子，增加染料分子的水不溶性，从而提高洗涤剂的固色及抗染料迁移性能^[9-11]。汽巴精化公司 Tino Fix 通过在织物表面形成膜，可减少有色织物上染料分子的损失。

3 洗衣液配方发展趋势

洗衣液配方发展趋势：提高去污力，如添加复合酶；节能低碳，如浓缩和低温低泡；功能性成分的增加，如柔软和杀菌等。

4 结语

洗涤用品已经成为人们日常生活的必备品，产品种类不断增多，并且逐渐朝着绿色环保、功能化、专业化和系列化的方向发展。因此，在（下转第 7 页）

参考文献:

- [1] Reed R. The definition of "cosmeceutical" [J]. J Soc Cosmet Chem, 1962,13(2): 103-106.
- [2] Kligman AM. Why cosmeceuticals [J]. Cosmet Toilet, 1993,108(8):37-38.
- [3] Kligman A. The future of cosmeceuticals: an interview with Albert Kligman, MD, PhD. interview by Zo Diana Draelos [J]. Dermatol Surg, 2005,31(7): 890-891.
- [4] Choi CM, Berson D S. Cosmeceuticals [R]. Seminars in Cutaneous Medicine and Surgery, 2006,(25): 163-168.
- [5] 李晓霞, 张悦, 等. 药妆品的研究现状与进展 [J]. 日用化学品科学, 2010, 33(6): 4-7.
- [6] 叶剑清, 吕翹楚. 药物化妆品的过去、现在和未来 [J]. 中国美容医学, 2010, 19(2): 278-281.
- [7] 齐显龙. "药妆品" 概述——医药化妆品系列讲座一 [J]. 中国美容医药, 2008, 17(7): 1087-1089.
- [8] 何聪芬. 植物药妆品市场 [J]. 日用化学品科学, 2009, 32(10):

- 19-21.
- [9] 齐显龙. "药妆品" 系列讲座四——草药与药妆品 [J]. 中国美容医学, 2008, 17(9): 1394-1395.
- [10] 林熙然. 药妆品与中药研究 [J]. 中国中西医结合皮肤性病学期刊, 2007, 6(4):257-260.
- [11] 吕洛. 中药提取物在化妆品中的研究应用及现状 [J]. 中国化妆品(行业版), 2003(8): 86-88.
- [12] 郑玉彬, 姚立宏. 美容用中草药的化学成分及药理作用 [J]. 中国美容医学, 2004, 13(3): 292-293.
- [13] 阎世翔. 中草药在化妆品中的应用 [J]. 中国化妆品(行业版), 2004(4): 84-86.
- [14] 郑汉臣, 蔡少青. 药用植物学与生药学 [M]. 第 4 版. 北京: 人民卫生出版社, 2006: 109-129.
- [15] 王小强. 全球药妆品市场概览 [J]. 日用化学品科学, 2009, 32(10): 46-48.
- [16] 盛娟, 李程斌, 郑艳, 等. 丝瓜伤流液对人表皮细胞的活性作用研究 [J]. 中国中医药科技, 2010(5): 412-413.

Origin and development of cosmeceutical and Chinese herbal medicine

LI Yuan-yuan, ZHENG Yan

(1. Anhui Daily Chemicals Engineering Technology Research Center of Traditional Chinese Medicine, Wuhu, Anhui 241000, China; 2. College of Life Sciences/Institute of Traditional Chinese Medicine Resources, Anhui Normal University, Wuhu, Anhui 241000, China)

Abstract: Based upon the clear and distinct definition of cosmeceutical, the origin and development of cosmeceutical and Chinese herbal medicine were discussed. The application of Chinese herbal medicines in domestic and overseas cosmeceutical products were prospected in combination with the market development of the cosmeceutical.

Key words: cosmeceutical; Chinese herbal medicine; application; prospect

(上接第 3 页) 首先保证洗衣液洗涤性能的前提下, 添加其他附加功能, 才能不断获得消费者的认可, 成为家庭洗衣的首选。

参考文献:

- [1] 杨庆利, 杨秀全. 表面活性剂对液体蛋白酶活性的影响 [J]. 应用化工, 2005, 34(5): 296-297.
- [2] A C 贝克, C 卡斯图里. 包含特定的脂肪酶和钙皂分散剂的洗涤剂组合物: 中国, 96180374.6 [P]. 1999-07-28.
- [3] 邱振名, 孙宜恒, 张利萍. 织物洗涤剂中聚合物的应用研究 [J]. 中国洗涤用品工业, 2010(3): 60-63.
- [4] 赵建利, 李贵彬, 孙红霞. 一种低泡洗衣液: 中国, 200810222883.5 [P]. 2009-02-25.
- [5] 宁月胜. 一种高效杀菌洗衣液: 中国, 200810101768.2 [P].

2009-08-26.

- [6] 张辉, 冯秀节. 一种可同时杀菌去污的抗菌洗衣液及其制备方法: 中国, 200710179670.4 [P]. 2008-07-16.
- [7] 贾家祥, 陈逸君, 胡梅, 等. 除螨型洗衣液评述 [J]. 中国洗涤用品工业, 2007(4): 72-74.
- [8] 王慎敏. 洗涤剂配方设计、制备工艺与配方实例 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [9] 朱海洋. 高效固色及抗染料转移剂在洗涤用品中的应用 [J]. 日用化学品科学, 2007, 30(3): 23-24, 28.
- [10] 陈海兰. 洗涤剂中护色剂对织物护色效果的探讨 [J]. 日用化学品科学, 2009, 32(11): 33-35.
- [11] 耿靖坤, 马杰. 防串色洗衣液的性能研究与研制 [J]. 中国洗涤用品工业, 2010(3): 64-66.

Current formula situation and trend of liquid laundry detergent

CAI Xiao-fang

(The Fundamental Research and Development Center, Guangzhou Liby Enterprise Group Co., Ltd., Guangzhou, Guangdong 510170, China)

Abstract: The current technologies used in formulas of liquid laundry detergents in China market were reviewed and summerized in this paper in terms of detergency, energy and water saving and added-value. The trends of liquid laundry detergent were prospected from aspects of energy and consumer demands.

Key words: liquid detergent; detergency; energy and water saving