

家用洗涤剂用表面活性剂展望

宋国艾*

(江苏省轻工业科学研究设计院, 210017)

摘要 介绍了日用化学品中,国内外家用洗涤剂用表面活性剂的产量和品种,我国开发使用现状、安全 and 环境要求及产品发展展望。

关键词 日用化学 家用洗涤剂 表面活性剂 品种 应用

日用化学品是一个既古老而又年轻的具有现代科技特征的工业。早在 4500 年前,我国就出现了洗涤用品——肥皂^[1],后唐《中华古今注》中已有记载。我国近代化妆品生产最早出现在 1832 年创立的江苏扬州谢馥春^[2],肥皂最早出现在 1903 年创建的天津造胰公司^[3]。改革开放后,我国的日用化学工业像雨后春笋一样,得到了日新月异蓬勃的发展。随着人民物质文化水平的不断提高,日用化学品已成为普通百姓日常生活的一部分,它不但清洁美化人民的生活,同时也改变着环境、改变着人民的精神面貌。

作为日用化学工业重要组成部分的洗涤用品和化妆品,十几年来发展迅速,洗涤用品总量由 1985 年的 200 万 t,增加到 1997 年的 340 万 t^[4]。化妆品的销售额由 1985 年的 10 亿元,增加到 1997 年的 253 亿元,目前化妆品生产企业 3 000 余家,其中三资企业 500 余家,销售额占全国总销售额的 40%。近几年,一些国际知名的跨国公司,如美国 P&G、英国利华、德国汉高、法国欧莱雅、日本花王资生堂等,纷纷来我国投资办厂,加盟中国的洗涤用品、化妆品生产和市场销售。特别是化妆品,每年都以高速增长,已跃居中国日用化学工业榜首,被称为中国的朝阳工业。

1 家用洗涤剂用主要表面活性剂概况

随着石油化学工业的发展,世界表面活性剂的产

量和品种逐年增加,目前产量已达 800 多万 t^[5]。

据报导^[6]近年用于生产家用洗涤剂的表面活性剂是:日本 24.8 万 t,美国 91.2 万 t,西欧 100.1 万 t。从表面活性剂品种上看,LAS 占生产家用洗涤产品用表面活性剂的比例分别为:日本 37%,美国 33%,西欧 37%,其他为 AE、AES 等脂肪醇衍生物。从日本洗涤剂用表面活性剂看,AOS 占了一定比例,而美国和西欧用量极小。在个人保护用品生产中所消耗的表面活性剂分别是:日本 11.4 万 t,美国 34.0 万 t,西欧 25.7 万 t,这些表面活性剂中最主要的是脂肪酸皂,其次是脂肪醇衍生物如 AE、AES 等。这就是说,与家用洗涤剂产品不同的是,在个人保护用品中,油脂化学基表面活性剂占了很高的比例。

表面活性剂的品种逾千种,但从产量上看 LAS、AE、AES、APE 和 AS 却占表面活性剂总量的绝大部分。在经济发达的美国和欧洲,醇系表面活性剂占据了主要地位,如美国占 53%,西欧占 57%。而发展中国家和地区,如亚太地区醇系表面活性剂的比例只有 21%,与此相反的是 LAS 的比例却较大,达 71%,是发达地区的 2 倍。但是,与我国相邻的日本,LAS 的比例却只有 38%。这充分说明了表面活性剂的消费结构与经济技术、环境保护水平有着密切的关系。有人预测,亚太地区和拉美地区 LAS 的比例将逐渐减少,主活性物将逐渐过渡到醇系表面活性剂。

* 本刊编委

2 我国洗涤用品及主要表面活性剂开发现状

我国洗涤用品工业经过近 50 年的发展,特别是改革开放以后,产品产量有了较大的增长。同时质量也有了很大的提高,产品品种不断增加,主要原材料的国产化率逐步提高,技术装备水平向世界先进水平靠近,目前我国洗涤用品工业已有相当规模。

我国从 1958 年开始试制烷基磺酸钠、烷基苯磺酸钠。1958 年在上海建成年产 5 000 t 合成洗涤剂装置,并投产成功。这标志着我国民用表面活性剂的研究和规模生产合成洗涤剂已经启动。

1968 年和 1978 年合成洗涤剂产量分别为 4.22 万 t 和 32.41 万 t,1985 年合成洗涤剂产量 100.4 万 t。这时期合成洗涤剂用的主要表面活性剂,由阴离子(LAS 或 LAS + LS)向阴离子加非离子组合转变;加酶洗衣粉、彩漂洗衣粉、餐具洗涤剂问世,丝毛洗涤剂和织物柔软剂等亦在市场出现。同时,由于咪唑啉两性表面活性剂、高质量的烷醇酰胺及叔胺新技术开发成功并投入生产,促进了洗发水、餐具洗涤剂、护发素等液体类洗涤用品和个人保护用品的发展。

1997 年我国合成洗涤剂的产量为 340 万 t。

LAB 生产能力:南京烷基苯厂扩建、抚顺洗化厂投产并改造、南京金桐建成投产,国内 LAB 已达 28.8 万 t/a。据报导国内 1997 年消耗 LAB 量约为 24.5 万 t^[7]。

脂肪醇生产能力:广东江门、大连华能、抚顺洗化、吉化等企业引进装置生产脂肪醇的能力已达 27.5 万 t^[8],但目前开工率低。

醇醚生产装置:自 1989 年以来,引进乙氧基化反应装置 6 套,其生产能力共 19.4 万 t/a,加上原来引进及国内原有与新建的装置,国内生产醇醚和聚醚的能力已达 40 万 t/a^[9]。目前我国聚氧乙烯类非离子表面活性剂市场总容量约为 30 万 t/a。虽然已接近饱和,但随着社会的进步和人民生活水平的提高,聚氧乙烯类非离子表面活性剂的用量还将不断增加。

改革开放以来,我国表面活性剂的品种增加很快,1988 年各类表面活性剂的品种仅为 269 种,1997 年达 1 444 种^[10],到 1999 年 6 月为止快速发展到 1 768 种。我国历年表面活性剂品种发展情况及所占比例见表 1。

表 1 我国历年表面活性剂品种及所占比例

年 代	1988	1990	1992	1994	1996	1997
阳离子品种	41	45	87	202	232	289
/%	15.3	15.5	14.1	19.6	18.5	20.0
非离子品种	140	150	323	450	579	644
/%	52.0	51.7	52.35	43.8	46.1	44.6
阴离子品种	84	88	180	310	346	407
/%	31.2	30.2	29.2	30.2	27.5	28.2
两性离子品种	4	7	26	66	99	104
/%	1.5	1.5	4.2	6.4	7.9	7.2
合 计	269	290	616	1 028	1 256	1 444
/%	100	100	100	100	100	100

3 家用洗涤剂中重要的非离子表面活性剂^[11]

一般情况下,当非离子表面活性剂的 HLB 值在 12 ~ 16 时,可以做为洗涤剂的必要组分。非离子表面活性剂的去污性能好,而且对硬水的敏感程度要低于阴离子表面活性剂,因此可以用非离子表面活性剂作为直链烷基苯磺酸盐体系的添加剂。非离子表面活性剂,在低温下能有效的去除污垢,同时具有优良的生物降解性,适应了重垢液体洗涤剂快速溶解、冷水洗涤的要求,因而成为液体洗涤剂的重要活性组分。

3.1 长链脂肪醇聚氧乙烯醚

在家用洗涤剂中广泛使用的活性组分,由伯醇制备的聚氧乙烯醚。这类表面活性剂稳定性高,生物降解性和水溶性均较好,并且有良好的润湿作用。

C₁₂₋₁₅的(EO)₇₋₉的伯醇聚氧乙烯醚,在常温下为粘稠的膏体。低碳数的伯醇聚氧乙烯醚,其洗涤力不如高碳数伯醇聚氧乙烯醚。仲醇聚氧乙烯醚在室温下为液体,具有很好的润湿性能和良好的生物降解性。这类表面活性剂水溶液的粘度低,主要用在高活性物含量的重垢液体洗涤剂中。

3.2 烷基酚聚氧乙烯醚

烷基酚聚氧乙烯醚,在室温下一般为液体,其生物降解性不如脂肪醇聚氧乙烯醚。在环境没有生物降解性要求之前,它在非离子表面活性剂市场曾占主要地位。因其生物降解性较差,目前在国外家用洗涤剂中已很少使用,而仅限于工业用途。烷基酚聚氧乙烯醚中,壬基酚聚氧乙烯醚占有很大的市场份额,其

次是辛基酚和十二烷基酚的聚氧乙烯醚。

3.3 脂肪酸聚氧乙烯醚

脂肪酸与环氧乙烷加成,生成脂肪酸聚氧乙烯醚。该产品在酸、碱溶液中,易水解成脂肪酸和乙二醇。所以该产品在强酸溶液中,洗涤能力立即消失,而在强碱溶液中其洗涤能力远不及由同样的脂肪酸制成的皂,但用做家用洗衣粉的活性组分,其性能却很好。

在硬水中,脂肪酸聚氧乙烯醚的最佳洗涤力,依照脂肪酸链长不同其烷氧基链长也不相同。例如:月桂酸聚氧乙烯醚,在8个EO时洗涤力最佳;而硬脂酸聚氧乙烯醚,在EO为12时洗涤力为最佳。亲油基对洗涤力亦有显著影响,由月桂酸和肉豆蔻酸制备的聚氧乙烯醚,其去污力大于由壬酸和硬脂酸制备的聚氧乙烯醚。一般来说, C_{12-14} 的直链脂肪酸聚氧乙烯醚的洗涤力较好。

3.4 环氧烷的嵌段共聚物

此类共聚物最主要的是由含活泼氢的化合物作引发剂,由环氧丙烷和环氧乙烷嵌段共聚制备的。根据不同的组成,产品可以是液体,也可以是粉末或固体。由于生物降解性的要求,限制了该类化合物在重垢和轻垢洗涤剂中的应用。但该化合物广泛用于洗碗机用的洗涤剂中,作为漂洗助剂。

3.5 糖基表面活性剂

以糖为原料的表面活性剂,主要是烷基糖苷和蔗糖酯。这类表面活性剂的优点是生物降解性好、毒性低、对皮肤温和。烷基糖苷的去污力比较优越,尤其在硬水中更显出突出的优点。这类表面活性剂,当前销售量还很低,仅占非离子表面活性剂总销售量的百分之几,但糖苷衍生物表面活性剂将是新世纪初出现的真正新型表面活性剂,只是由于价格问题,仅在液体餐具洗涤剂中得到应用。可以预计,随着技术的改进,价格的降低,该产品将广泛用于硬表面清洗剂中。

3.6 烷基醚硫酸酯盐

烷基醚硫酸酯盐(AES)虽不是非离子表面活性剂,但它是以脂肪醇聚氧乙烯醚为中间体,经硫酸化后中和而得。由于它对皮肤的刺激性很小,因而广泛用于人工餐具洗涤剂中。AES具有抗硬水性能,当洗涤剂配方中没有添加抗硬水的洗涤助剂时,AES作为洗涤活性组分的优点更为突出。因此,它广泛应用于无磷酸盐助剂的重垢液体洗涤剂中。

除家用洗涤剂外,在个人洗发用洗涤用品消耗的表面活性剂中亦占有很大的比例。

4 洗发水用主体表面活性剂^[12]

用于洗发水的主体表面活性剂,要求有高的泡沫性、低的脱脂力、低的头发残留量、容易形成体系粘度较高的胶团结构、合适的成本等。一般以阴离子型为主,配以一定量的非离子、两性离子和一些高分子阳离子表面活性剂。目前使用的主要品种如下所示。

4.1 十二烷基聚氧乙烯醚硫酸钠

十二烷基聚氧乙烯醚硫酸钠(AES)是普通洗发水最常用的主体表面活性剂。它是由十二碳醇乙氧基化,EO加成数一般为3,硫酸化后经中和而得。一般来讲,含70%的AES以含奇数碳脂肪醇做的流动性好,容易溶解,但增粘效果和泡沫性不如偶数碳醇制得的AES好。EO加成数低的AES泡沫高,但去污力和体系稳定性不如EO加成数高的好。

4.2 十二烷基硫酸铵

十二烷基硫酸铵(LSA),由于铵盐的刺激性低、水溶性好(相对 K_{12} 而言),同时有极好的发泡力和较低的脱脂力,因而成为高档洗发水的首选原料。LSA是脂肪醇硫酸化得来,其磺化率高低直接影响产品的粘度、泡沫及气味等。LSA的最大缺点是在pH值 >7 时会分解出氨气,一般pH值在5~6.5之间为宜。

4.3 十二烷基聚氧乙烯醚硫酸铵

十二烷基聚氧乙烯醚硫酸铵比AES刺激性低,脱脂力低。比LSA的水溶性好、稳定性高,与LSA配合使用,可获得稳定的高泡体系。

4.4 椰油酸乙醇酰胺

这类产品又分椰油酸二乙醇酰胺(Ninol,6501)和椰油酸单乙醇酰胺(MEA)。烷醇酰胺类表面活性剂与阴离子表面活性剂复配,一般能增加粘度和起到稳泡作用。Ninol一般由椰子油酸甲酯与二乙醇胺反应制得,也有用椰子油直接反应得到。根据椰油酸与二乙醇胺的投料物质的量比不同,又分为1:1、1:1.5、1:2型,1:2型主要用在重垢型洗涤剂中,在洗发水中的用量为3%~5%。MEA比Ninol有更好的增粘稳泡效果,它一般是1:1型的,有椰子油酸醇酰胺和月桂酸醇酰胺之分,但由于它的水溶性差,在低活性物含量的产品中容易低温析出,造成产品不稳定。在洗发水中一般用量为2%~3%。

5 适应安全和环境要求

对于家用洗涤剂来说,要求安全、温和并适合环境保护的要求。表面活性剂通常不作为终端产品面世,多数情况下它是作为一个重要组分用于洗涤剂和盥洗用品中,使用过后即被废弃排放到下水道中。因此,含有表面活性剂污水的可处理性及本身的生物降解性能对环境的影响是至关重要的。

5.1 生物降解性

表面活性剂的生物降解性与它的化学结构有关。对于阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂而言,凡亲油基的化学结构是正构直链的,不论其原料来自天然还是石化产品,都具有良好的生物降解性。家用合成洗涤剂中常用的活性物成份的生物降解率如表2。

表2 家用洗涤剂中活性成分的生物降解率

表面活性剂	生物降解率/%
直链烷基苯磺酸钠(LAS)	93.8
支链烷基苯磺酸钠(ABS)	16.3
脂肪醇聚氧乙烯醚[A(EO) ₁₀]	98.5
α-烯基磺酸钠(AOS)	99.1
烷基硫酸钠(AS)	99.8

从表中可以看出,除了支链基苯磺酸盐以外,其他表面活性剂生物降解性能都比较好。LAS的生物降解率虽然低于AOS、AEO和AS,但仍具备环境可接受性。由于人们对环境的重视,欧洲认为烷基酚聚氧乙烯醚(APE)生物降解性不好,1997年不再使用^[6]。

5.2 对皮肤安全温和

温和型和易生物降解的表面活性剂越来越得到人们的重视,为了适应消费者对功能型洗涤剂安全、温和的要求,首先考虑到改善表面活性剂品种的刺激性。改善的方法主要有两种,一种是中和盐类型的改变,如AES钠盐刺激性较大,改成三乙醇胺盐或氨盐,LAS改成镁盐等;另一方面是降低原有产品中有刺激性的杂质含量,如AES中的二噁烷,AOS中的磺内酯,咪唑啉、甜菜碱及酰胺丙基甜菜碱中的氯乙酸钠等。值得注意的新的温和型及易生物降解的表面活性剂有:利用葡萄糖与脂肪醇或脂肪酸生产的烷基多糖苷(APG)、葡萄糖酰胺(AGA)、醇(酰胺)醚羧酸盐、三乙醇胺酯及酯基酰胺型季铵盐等。

5.3 水体富营养化

近年来,我国太湖流域和昆明滇池地区出现水体劣化、渤海和东海也多次出现赤潮的过肥化现象,除其他因素外,磷是使水体富营养化的重要因素之一。尽管磷进入水体的渠道很多,但由洗衣粉中的磷进入水体占有一定比例,就太湖而言,专家评估洗衣粉对太湖中磷的贡献率约16%。洗衣粉中磷的来源是三聚磷酸钠(STPP),STPP在洗涤用品中是一种优秀的添加剂成份,在洗涤时它可以为表面活性剂组分创造适宜的洗涤环境,如除钙、镁离子,pH值缓冲作用,防止再沉积作用,还可以提高洗涤时的浸润性和乳化性。但是当STPP进入下水道后,就被水解成磷酸钠,成为易被水生物种吸收的营养盐之一。

水体富营养化会促使水中藻类加速繁殖,在极端情况下,藻类的大量繁殖会使其他水生物种窒息死亡。当藻类死亡腐烂后,水中的氧气含量也迅速下降,动植物将无法生存。由于太湖和滇池地区水体富营养化已影响到水体生态环境,江苏省和云南省政府已发布地方法规,禁止在这两个地区使用和含磷洗涤剂。

6 结束语

新世纪即将来临,随着人们消费水平的不断提高,人们对洗涤用品的消费量也在增加,80年代年均增长速度为7.6%,90年代年均增长约4.5%。与之相适应,我国表面活性剂的品种和产量都有了较大的发展。据统计,1990年产量约32万t,到1995年增加1倍以上,达65.5万t,其中工业用表面活性剂占39.6%。表面活性剂的品种,1995年为1146种,1999年发展到1768种。品种的数量虽为日本的1/3,但与美国常年生产的品种相当。大的品种我国基本都有,关键要重视表面活性剂的应用研究,扩大应用领域并形成系列化产品。进入21世纪,醇系表面活性剂的用量仍会持续增长,随着洗涤用品新产品的开发,浓缩型产品上市量加大,活性物含量提高,加之醇系活性剂本身的优良性能,使其在洗涤用品中的用量会日益增加。对于家用洗涤用品和化妆品来说,要求提供安全性、温和性、低刺激性、去污力好、相溶性和保湿性均好、同时对环境没有负面影响的表面活性剂。

可以预料,到本世纪末下世纪初,用于家用洗涤剂和化妆品的表面活性剂,无论是品种和数量都会有较大的发展,产品结构向系列化、多功能化、高活性

化、高生物降解力和低刺激性方向迈进。

参考文献

- 1 黄学章. 中国洗涤用品工业, 1998, 2: 47
- 2 张学义. 中国日用化学工业研究所. 《1998中国化妆品学术研讨会论文集》, 太原: 山西经济出版社, 1998
- 3 雷云生. 肥皂工业手册. 中国轻工业出版社, 1952
- 4 计石祥. 中国洗涤用品工业, 1998, 1: 6
- 5 梁梦兰. 中国洗涤用品工业, 1997, 1: 40
- 6 王军. 日用化学工业, 1997, 1: 34
- 7 友倍. 日用化学工业信息, 1998, 12: 1
- 8 胡桂花. 精细化工, 1997, 14(6): 7
- 9 张高勇. 中国日用化学工业研究所. 《第五届国际表面活性剂/洗涤剂研讨会论文集》, 太原: 山西经济出版社, 1998
- 10 日用化学工业信息, 1998, 17: 5
- 11 赵历梅. 中国洗涤用品工业, 1997, 3: 24
- 12 曹光群. 中国日用化学工业研究所. 《1998中国化妆品学术研讨会论文集》, 太原: 山西经济出版社, 1998

(收稿日期 1999-11-01)

Prospects of Surfactants Used in Home Scour

Song Guoai

(Institute of Light Industry Science of Jiangsu Province, Nanjing 210017)

Abstract In this paper, the yield and variety of surfactants used in home scour are introduced. The latest development, application, safety standard, and environment requirement of surfactants are also described.

Keywords Surfactant Detergents and cosmetics, Home scour, Surfactant, Variety, Application

简讯

长城牌 SD 涡轮式粉碎机打入东南亚市场

我国微粉碎设备生产基地——浙江丰利粉碎设备有限公司下属浙江省嵊州市特种粉碎设备厂生产的国家专利产品长城牌 SD 涡轮式粉碎机, 日前首次打入菲律宾、印尼等东南亚国家和地区。

随着医药、化工、食品等行业的发展, 对物料粉碎加工的需求越来越大, 用户要求有节能、低噪声的新型粉碎机产品, 并应用于工业生产。该厂瞄准市场需求, 把涡轮机构原理应用于物料粉碎, 精心设计开发成功 SD 涡轮式粉碎机。具有设计先进、结构新颖、性能可靠、密封性好、噪音小、能耗省、生产效率高等优点, 与同类产品的加工细度和生产能力相比, 其功耗要小 15% 左右, 噪声低 5DB(A) 左右, 在国内粉碎机中处于领先水平, 填补了浙江省空白。它采用筛网

调节粉碎粒度, 可达 350 目以下, 且粒度均匀, 适合于化工原料、合成树脂、染料、香料、中西药材、食品原料等固体物料的粉碎。 (吴宏富)

NWP 新型仿不锈钢处理剂在汉通过鉴定

最近, 由武汉现代工业技术研究院发明的一种 NWP 新型仿不锈钢处理剂在汉通过技术鉴定。该处理剂是利用现代高科技手段将十多种化学原料及催化剂进行复合而成, 无毒副作用, 使用时, 将要处理的普通碳钢、铸铁、塑料等各类金属件或非金属件浸入处理剂中 30min 左右, 其金属件表面即神奇般地变成了光亮如镜、洁白美观, 如同豪华的不锈钢。这种仿不锈钢的金属表面不但装饰性好、成本低, 而且硬度高、耐磨、结合力强、耐腐蚀, 产品可广泛应用于轻工、机电、五金、石油、化工、汽车、航天、食品、矿山、纺织、塑料、电子、计算机及民用装修等领域。

(廖建平)