

新型高分子助剂在自动洗碗机清洁剂的应用

白剑芸¹, 曲向华¹, BRIJMOHAN Smita², HSU Gordon²

(1. 路博润特种化工制造(上海)有限公司, 上海 201611; 2. 美国路博润先进材料公司, 克里夫兰 441413201)

摘要: 研究了一种新型高分子助剂Noverite™ AD810的钙离子螯合能力、玻璃杯浸泡老化实验及在含氯或含酶自动洗碗凝胶及自动洗碗粉中的应用性能。实验结果表明, Noverite™ AD810有着良好的钙离子螯合能力, 并且不会引起有花纹玻璃杯颜色变化。在所测试的多种自动洗碗机清洁剂产品中, 含Noverite™ AD810配方均显示出良好的抗成膜、抗成斑点及阻止碳酸钙沉积在器皿表面性能。

关键词: 自动洗碗机清洁剂; 高分子助剂; 应用

中图分类号: TQ649 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-7264 (2017) 07-0024-04

DOI: 10.13222/j.cnki.dc.2017.07.006

家用自动洗碗机专用清洁剂(简称自动洗碗剂)配方应满足的条件有: 有效清洁、防止斑点、防止薄膜形成、方便使用、安全、储存期稳定、使用经济。配方一般采用非离子表面活性剂, 浊点要低于清洗温度, 以确保清洗时无泡; 无机盐助剂为三聚磷酸钠(STPP)、柠檬酸钠、碳酸钠、硅酸钠等, 帮助结合水中的钙镁离子, 同时保持清洗过程中的高碱度; 丙烯酸类聚合物作为分散剂, 可以软化硬水, 分散和悬浮污垢, 阻止碳酸钙结晶生长并且减缓已形成晶体的生长, 同时防止在餐具上形成斑点和水膜。液体类自动洗碗剂相对粉剂使用更为便利, 清洗时快速溶解且储藏过程中不易发生结块, 操作过程中无扬尘风险^[1]。

笔者研究了Noverite™ AD810聚合物的软化硬水能力、玻璃杯浸泡老化实验及其在含氯自动洗碗凝胶、含酶自动洗碗凝胶及单次计量包装自动洗碗粉中的应用, 为配方师使用这种新型高分子助剂提供应用基础。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

瑞士万通自动电位滴定仪及钙离子敏感电极、pH

计、自制灯箱、自动洗碗机(西门子, IQ100)。氯化钙、Noverite™ AD810、甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)、谷氨酸二乙酸四钠(GLDA)、三聚磷酸钠(STPP)、柠檬酸钠、Carbopol® 676(聚丙烯酸)、Noverite™ K7058(聚丙烯酸均聚物)、Noverite™ K775(聚丙烯酸共聚物)、Plurafac® SLF180(非离子表面活性剂)、Savinase® Ultra(蛋白酶)、Savinase® 6.OT(蛋白酶)、Termamyl® 120T(淀粉酶)、Termamyl® 330L DX(淀粉酶)、四乙酰乙二胺(TAED)、Dequest® 2016D(羟基亚乙基二膦酸四钠)。

1.2 钙离子螯合能力测试

把所有助剂配成质量分数为1%的水溶液, 调节配制好的水溶液pH为11.5。配制0.01 mol/L CaCl₂溶液, 用助剂溶液滴定, 测试温度为24℃, 钙离子敏感电极监控滴定过程中钙离子浓度, 终点钙离子浓度为零。

1.3 带花纹玻璃杯浸泡老化实验

选取超市购买的带花纹玻璃杯, 分别浸泡在40℃, 质量分数为1%的甲基甘氨酸二乙酸水溶液和质量分数为1%的Noverite™ AD810聚合物水溶液中5天, 观察玻璃杯上的花纹变化。

收稿日期: 2017-02-04

作者简介: 白剑芸(1981-), 女, 山西人, 工程师。

1.4 含氯或含酶自动洗碗凝胶配制及评估

烧杯中添加一定量的去离子水，在中等转速（大约800 r/min）下，缓慢加入Carbopol® 676聚合物，直至分散均匀。加入50%氢氧化钠溶液调节pH为8~9，加入Noverite™ AD810N聚合物，搅拌均匀，再依次加入剩余的原料并搅拌均匀。

按ASTM D3556方法^[2]，先对新购买的玻璃杯用1%柠檬酸清洗，再用自动洗碗机正常程序清洗，最后用去离子水手工清洗，不烘干，以确保洗好的杯子上无斑点无痕迹。测试时水硬度为300 mg/kg，钙镁离子摩尔比为2:1，自动洗碗剂45 mL。用自动洗碗机正常程序清洗，放入的污渍为80%人造奶油和20%奶粉的混合物，每次用刷子均匀涂抹40 g污渍到6个大餐盘上，以模拟家庭中实际洗涤时所带有的污渍。洗碗机中的放置顺序为下层是涂污的大餐盘，上层是预先清洗过的6个玻璃杯和2~4个塑料杯。重复5次洗涤，用自制灯箱拍照，观测玻璃杯塑料杯上出现的斑点和薄膜。请有经验的受访者目测打分。对成膜性评价，1分为几乎不成膜，5分为膜非常多；对斑点评价，1分为几乎无斑点，5分为很多斑点。成膜值和斑点值相加为最终的性能评价，分值越低表明性能越好。

1.5 自动洗碗粉配制及评估

在烧杯中加入碳酸钠和硫酸钠，至少搅拌5 min后，边搅拌边缓慢加入Plurafac®SLF 180，依次加入其余原料并搅拌均匀。配方评估按照欧洲洗涤情况，由德国Fresenius 研究院协助测试，洗涤温度为65 °C，水硬度为376 mg/kg，每次自动洗碗粉用量为20 g，测试方法按照德国工业化妆品和洗涤剂制造商协会IKW对自动洗碗机清洁剂的评估方法进行30次循环洗涤实验后观测餐具上的成膜性^[3]。成膜性1分为很差，8分为很好。分值越高，表明性能越好。

2 结果与讨论

2.1 钙离子螯合能力测试

图1为各种助剂对钙离子的螯合能力。由图1可以看出，在同等条件下Noverite™ AD810聚合物螯合钙离子能力高于市场上常见的聚丙烯酸，与MGDA和GLDA 螯合钙离子能力相当，低于三聚磷酸钠（STPP）。柠檬酸钠虽然生物降解度高，但其钙离子螯合能力远远低于Noverite™ AD810聚合物。

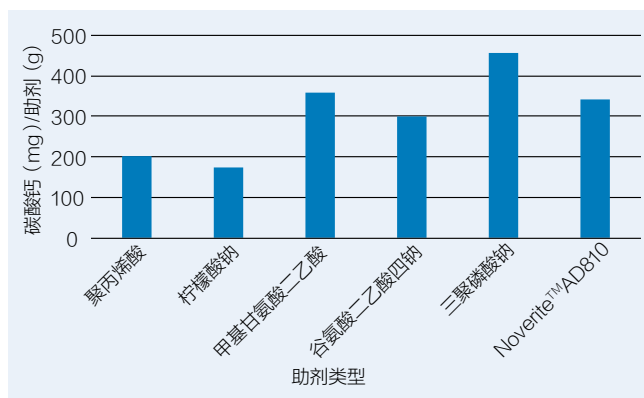


图1 各种助剂对钙离子的螯合能力

Fig.1 Calcium chelating abilities of various additives

2.2 带花纹玻璃浸泡老化实验

带花纹玻璃浸泡实验如图2所示。由图2可知，在MGDA水溶液浸泡的玻璃杯，花纹严重褪色，而在Noverite™ AD810聚合物水溶液浸泡的玻璃杯，花纹颜色几乎无褪色。褪色可能是由于MGDA对金属离子的强螯合作用造成，专利WO2014037746A1^[4]也提及含MGDA的配方存在色素的稳定性问题，比如配方颜色改变或者粉末有斑点。



图2 带花纹玻璃杯浸泡实验

Fig.2 Soaking test of tinted glasses

2.3 含氯自动洗碗凝胶

含氯漂白剂通过氧化达到去污效果，避免憎水性污渍沉积在器皿上形成斑点^[5]，同时具有杀菌消毒作用。对含次氯酸钠的配方来说，在高碱性和高氯含量情况下对助剂有很高要求。表1为漂白型自动洗碗凝胶配方，pH为12.5~13.5，布氏黏度计转速20 r/min，测得产品黏度为6 320 mPa·s。漂白型自动洗碗凝胶放置在室温两个月后，监测黏度数据，结果显示，在两个月后此凝胶的黏度为6 800 mPa·s，此漂白型自动洗碗凝胶体系黏度稳定性较好。Carbopol® 676 聚合

物的加入赋予含氯凝胶体系一定的黏度稳定性，并且使得体系变得有黏弹性，剪切变稀，这些性能促使洗碗凝胶保留在自动洗碗机洗涤剂槽。对氯含量的稳定性检测表明，室温下1天后氯含量为1.05%，60天后氯含量仍然保持较高水平为0.87%，体系保持了较好的氯稳定性。

表1 漂白型自动洗碗凝胶配方组成

Tab.1 Formula of chlorine bleach-based automatic dishwashing gel

成分	w / %
去离子水	50.15
Carbopol® 676 聚合物	1.25
Noverite™ AD 810N 聚合物 (35%)	5.71
NaOH (50%)	2.80
Na ₂ CO ₃	8.50
Na ₂ SiO ₃	20.0
NaClO (8.63%)	11.59

用市售聚丙烯酸共聚物Noverite™ K775和聚丙烯酸均聚物Noverite™ K7058的组合物取代表1中的Noverite™ AD 810N，与市售含氯自动洗碗剂和表1配方进行性能对比评估。经过5次洗涤后实验结果见图3。可以清楚看到市售含氯自动洗碗剂洗后的玻璃上有很多斑点，呈雾状，成膜值和斑点值相加为6（图3a）。斑点是由于体系中螯合钙镁离子能力不足，使得钙镁离子与污渍或者碳酸盐复合物积聚在玻璃杯表面而造成的。含等固含量（1：1）的聚丙烯酸均聚物和共聚物取代后的洗碗剂洗后的玻璃表面也呈雾状，成膜值和斑点值相加为5.6（图3b）。含Noverite™ AD 810N 聚合物配方洗后的玻璃光亮如新，成膜值和斑点值相加仅为4.4（图3c）。这表明Noverite™ AD 810N表现出非常卓越的螯合钙镁离子能力及分散阻止碳酸钙沉积作用。

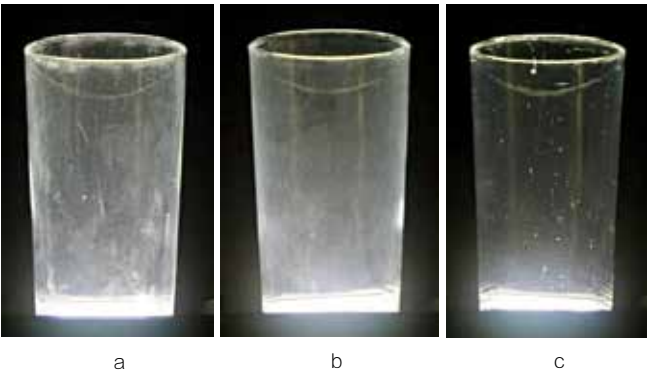


图3 5次洗涤后玻璃杯照片
Fig.3 Photographs of glasses after 5 washes

2.4 含酶自动洗碗凝胶

表2为含淀粉酶Termamyl® 330L DX和蛋白酶Savinase® Ultra的自动洗碗凝胶配方，最终pH为7.8~8.2。黏度用布氏黏度计测量，20 r/min转速，测得黏度为1 500~2 500 mPa·s。蛋白酶可以水解蛋白质基质，分解成小碎片，如氨基酸或者低聚肽；淀粉酶通过破坏淀粉中糖基间的酯键，催化水解不溶于水的大淀粉分子成小的可溶解分子以帮助去污^[6]。

按ASTM D3556方法，进行5次洗涤后，由图4可以看出配方A和配方B与美国市售含酶自动洗碗凝胶在玻璃上性能相当。图5表明在塑料上配方A和配方B相当，均好于美国市售含酶自动洗碗凝胶。但是配方A在添加40%GLDA同时还需要添加一定量的分散剂，如聚丙烯酸共聚物和均聚物以帮助配方的抗成膜、抗斑点形成能力，增加了配方的成本。而配方B添加8.6% Noverite™ AD 810N，则无需额外添加此类分散剂，并可通过加入一定量的柠檬酸钠，使得配方性能提高，同时成本得到控制。

表2 含酶自动洗碗凝胶配方组成

Tab.2 Formula of automatic dishwashing gel containing enzyme

成分	w _A / %	w _B / %
去离子水	40.0	59.25
Carbopol® 676 聚合物	1.25	1.25
Noverite™ AD 810N 聚合物 (35%)	0	8.60
NaOH调节pH到8.5	适量	适量
Noverite™ K7058 (50%)	2.00	0
Noverite™ K775 (50%)	0.50	0
柠檬酸钠	0	15.00
GLDA (47%)	40.00	0
Na ₂ SiO ₃	2.50	1.00
柠檬酸 (50%) 调节pH到8.5	0	0.50
甘油	2.00	2.00
Plurafac® SLF180	2.00	2.00
Savinase® Ultra	1.00	1.00
Termamyl® 330L DX	1.00	1.00
去离子水	调整至100	调整至100

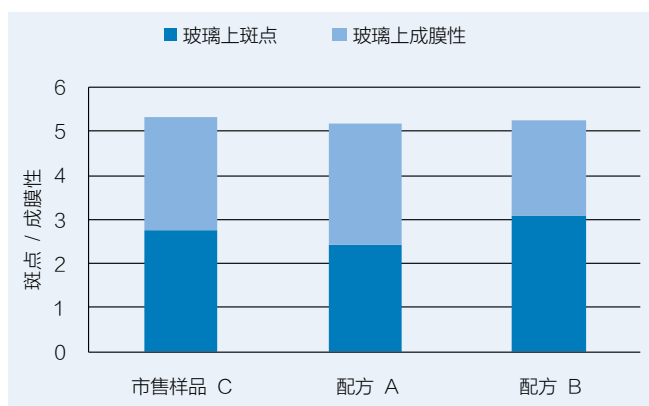


图4 5次洗涤后玻璃杯上的性能评估

Fig.4 Performance evaluation on glasses after 5 washes

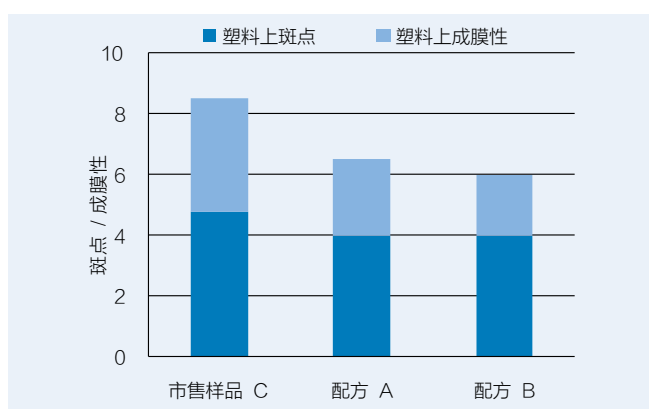


图5 5次洗涤后塑料杯上的性能评估

Fig.5 Performance evaluation on the plastic cups after 5 washes

2.5 可做单次计量包装的自动洗碗粉

为提高产品的性能和杀菌消毒能力，配方中会加入过碳酸钠类的漂白剂，结合漂白活化剂TAED使用，有效去除污渍且防止疏水性污渍沉积在器皿上形成水斑。表3为单次计量自动洗碗粉配方，体系中含8%的Noverite™ AD 810G 聚合物。图6是此配方对不同材质餐具清洁效果，可以看出经过30次洗涤之后，此配方对玻璃杯、塑料盘、玻璃盘及不锈钢餐具的清洁效果和成膜性均较好。

表3 单次计量自动洗碗粉配方组成

Tab.3 Formula of automatic dishwashing powder in unit dose

配方	w / %
Na ₂ SO ₄	23.0
Na ₂ CO ₃	15.0
Plurafac® SL180	5.0
柠檬酸钠	30
过碳酸钠	12.0
Noverite™ AD 810G 聚合物 (92%)	8.0

续表

配方	w / %
Na ₂ SiO ₃	3.0
TAED	2.0
Dequest® 2016D	1.0
Savinase® 6.0T	0.5
Termamyl® 120T	0.5

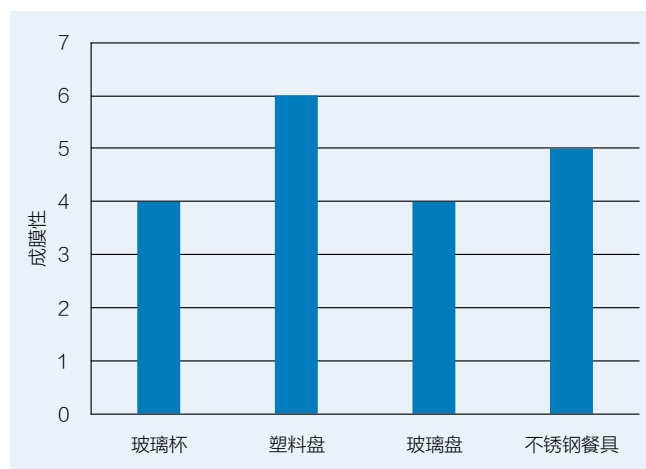


图6 不同材质餐具经 30次洗涤后成膜性能

Fig.6 Film-forming performance of tableware made of different materials after 30 washes

3 结论

1) 在同等条件下Noverite™ AD810聚合物螯合钙离子能力高于市场上常见的聚丙烯酸和柠檬酸钠；

2) 带花纹玻璃杯浸泡实验显示，Noverite™ AD810聚合物水溶液对玻璃杯上颜色几乎无影响；

3) 含氯或含酶自动洗碗凝胶及单次剂量洗碗粉配方实验表明，Noverite™ AD810 聚合物起到螯合硬水离子、防止器皿表面结垢、成膜的作用，与柠檬酸钠协同作用可提高配方的性价比。

参考文献：

- [1] KUO-YANN L. Liquid detergents[M]. Second edition, New York: Taylor&Francis Group, 2006.
- [2] ASTM D 3556-14. Standard guide for deposition on glassware during mechanical dishwashing[S].United States, 2014.
- [3] IKW Part B. Methods for ascertaining the cleaning performance of dishwasher detergents[S].Germany, 2005.
- [4] STUART C, LAURENT K, PAVLINKA R. Detergent formulation: 2014037746A1 [P].2012-9-7.

(下转第33页)

3 结论

来源于植物纤维的阳离子改性纤维素应用于二合一洗衣液,易于形成透明配方,可以提高织物柔顺性、蓬松度,同时保持良好的吸水性。阳离子改性纤维素的阳离子取代度对二合一洗衣液的柔顺和去污性能的影响不大;疏水取代度越低,柔顺性能越好,去污性能越差;分子量越高,柔顺性能越好,去污性能越差。根据具体配方可选用合适结构的阳离子改性纤维素以兼顾柔顺和去污性能。

参考文献:

[1] 江丽. 国内消费者诉求对液体洗涤剂技术发展趋势的

影响[J]. 日用化学品科学, 2011, 34 (10): 5-7.

[2] 蔡小芳. 我国洗衣液配方技术现状及发展趋势[J]. 日用化学品科学, 2011, 34 (11): 1-3.

[3] 邱振名, 张利萍. 洗衣液配方技术的现状和发展趋势[J]. 日用化学品科学, 2010, 33 (5): 15-19.

[4] GB/T 13174—2008《衣料用洗涤剂去污力及循环洗涤性能的测定》国家标准[J]. 轻工标准与质量, 2012 (4): 40.

[5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 中国国家标准化管理委员会. 衣料用洗涤剂去污力及循环洗涤性能的测定: GB/T13174—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.

A study on the softness and detergency of cationic cellulose in two-in-one liquid laundry

HAN Jie¹, ZHANG Yang¹, PANG Xiao-yi¹, JIN Chao-hui²

(1. Dow Chemical (China) Investment Co., Ltd., Shanghai 201203, China; 2. Dow Chemical (China) Investment Co., Ltd., Guangzhou, Guangdong 510610, China)

Abstract: The cationic modified cellulose was applied in two-in-one liquid laundry. The effects of molecular structure of cationic cellulose on the softness and detergency of two-in-one liquid laundry were investigated. The results showed that cationic cellulose could easily form clear formulas of two-in-one liquid laundry, and it could improve the softness and fluffiness of fabric and also maintain good water absorption property. The degree of cationic substitution did not significantly influence the softness and detergency; a lower degree of hydrophobic substitution would lead to better softness but worse detergency; a higher molecular weight would lead to better softness but worse detergency.

Key words: two-in-one liquid laundry; cationic modified cellulose; softness

(本文责编 刘 瑜)

(上接第27页)

[5] URI Z. Handbook of detergent, part E, application [M]. New York: Taylor&Francis Group, 2009.

[6] MICHAEL S S. Handbook of detergent, Part D, formulation[M].New York: Taylor&Francis Group, 2006.

Application of new polymeric additive in detergent of automatic dishwasher

BAI Jian-yun¹, QU Xiang-hua¹, BRIJMOHAN Smita², HSU Gordon²

(1.Lubrizol Specialty Chemicals Manufacturing (Shanghai) Co., Ltd., Shanghai 201611, China; 2. Lubrizol Advanced Materials Inc., Cleveland 441413201, USA)

Abstract: The application performance of a new type of polymer NoveriteTM AD810 was investigated, including calcium chelating performance, tinted glass soaking test and its application in gelatinous and powdery automatic dishwashing detergents containing chlorine or enzyme. The results showed that NoveriteTM AD810 had good chelating performance and no effect on the color of the glass. For the various cleaning products of automatic dishwasher under investigation, those formulations containing NoveriteTM AD810 showed good performances in anti-filming and anti-spotting, as well as preventing the deposition of calcium carbonate on glassware surface.

Key words: detergent of automatic dishwasher; polymeric additive; application

(本文责编 杨玉喜)