

文章编号: 1009-038X(1999)04-0046-05

# 羧甲基淀粉的助洗性能

封学军<sup>1</sup>, 董 荣<sup>1</sup>, 吴嘉根<sup>2</sup>

(1. 无锡轻工大学化学与材料工程学院, 江苏无锡 214036; 2. 无锡轻工大学食品学院, 江苏无锡 214036)

摘要: 研究了羧甲基淀粉的助洗作用以及其与 CMC 复配对去污的影响。

关键词: 羧甲基淀粉; 助洗性能; 抗再沉积剂; 去污

中图分类号: TS236.9 文献标识码: A

目前广泛使用的抗再沉积剂为羧甲基纤维素(CMC)。但对合成纤维,如尼龙或聚脂纤维,CMC 不易吸附,因而抗再沉积性能较差。作者制备了低成本、高取代度(DS)和高反应效率的羧甲基淀粉(CMS)<sup>[1]</sup>,通过羧甲基化获得结合  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  离子的羧甲基<sup>[2]</sup>,从而具有助洗性能。本文报道了 CMS 作洗衣粉抗再沉积剂的最佳添加量及和 CMC 复配对去污的影响。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验器材

CMS 自制; CMC 及配制洗涤剂所需表面活性剂和助剂(均为工业级) 金陵石化烷基苯厂提供; 棉污布 中国日化工业研究所提供; 聚酯污布 自制。

PXD-12 数字离子仪 江苏电子分析仪器厂产品; PCA-1 钙电极, 232 型甘汞电极 上海电光器件厂产品; QW-1 型去污实验机 轻工业部日用化工研究所产品; WSD-型白度仪 北京康光仪器有限公司产品。

### 1.2 实验方法

1.2.1 CMS 对  $\text{Ca}^{2+}$  离子封锁能力的测定 见文献[3]

1.2.2 CMS 对固体污垢悬浮分散能力的测定 见文献[3]

1.2.3 洗涤剂配制 试验中采用 3 种洗衣粉(标准洗衣粉、无磷洗衣粉、含磷洗衣粉),以 CMC 或 CMS 作抗再沉积剂,其配方见表 1~3。

表 1 标准洗衣粉配方

成分	含量	成分	含量
LAS	15 份	碳酸钠	3 份
三聚磷酸钠	17 份	CMC(CMS)	1 份
硅酸钠	10 份	硫酸钠	58 份

收稿日期: 1999-04-26; 修订日期: 1999-10-26

作者简介: 封学军(1963年8月生),女,山东博兴人,工学硕士,讲师。

表 2 无磷洗衣粉配方

%

成分	含量	成分	含量	成分	含量	成分	含量
LAS	15.0	硫酸钠	25.0	碳酸钠	13.0	水	4.0
AEO <sub>9</sub>	3.0	4A 沸石	24.0	甲苯磺酸钠	2.5	SP- 1	0.9
AES	3.0	硅酸钠	8.0	荧光增白剂	0.2	CMC(CMS)	1.4

表 3 含磷洗衣粉配方

%

成分	含量	成分	含量	成分	含量	成分	含量
LAS	17	硫酸钠	28	甲苯磺酸钠	2.5	CMC(orCMS)	1.4
AEO <sub>9</sub>	3	硅酸钠	8	荧光增白剂	0.1		
三聚磷酸钠	25	碳酸钠	7	水	8		

**1.2.4 洗涤去污实验** 洗涤去污实验按 GB/T 13174-91 的方法进行, 聚酯化纤污布按 GB/T 13174-91 标准棉污布的染制方法染制, 去污值  $R = (F_2 - F_1) / (F_0 - F_1)$ , 式中的  $F_0$  为未染污白布白度值(%),  $F_1$  为污布试片洗前白度值(%),  $F_2$  为污布试片洗后白度值(%). 棉白布的  $F_0 = 79.18$  (中国日化工业研究所提供), 聚酯白布的  $F_0 = 82.26$  (实测), 相对标准粉的去污比值  $P = R / R_0$ , 其中  $R_0$  是标准洗衣粉的去污值,  $R$  是试样的去污值.

**1.2.5 抗再沉积性实验** 将一块白布放入含油污液 0.5% 的洗涤液中, 3 次洗涤后测定白布的白度保持率. 油污液按 GB/T 13147-91 之 5.3 的方法配制, 洗涤温度 45℃, 洗涤时间 15 min, 漂洗 2 min. 白度保持率 =  $F_1 / F_0$ , 式中  $F_0$  是白布白度值,  $F_1$  是 3 次洗涤后白布的白度值.

## 2 结果与讨论

### 2.1 CMS 对 Ca<sup>2+</sup> 离子的封锁能力

实验结果见表 4.

CMS 对 Ca<sup>2+</sup> 离子的封锁能力随 DS 的增加而增大. 当 DS = 0.46 时, 已超过 CMC 对 Ca<sup>2+</sup> 离子的封锁能力. DS = 0.53 时的 CMS 对 Ca<sup>2+</sup> 离子的封锁能力已超过常用的络合试剂 EDTA. 对 Ca<sup>2+</sup> 离子的封锁能力与分子链中的羧基有关. 当淀粉中葡萄糖单元所含羧基较多时, 则更有利于 Ca<sup>2+</sup> 离子稳定络合物的形成, 使封锁能力有较大提高, 有效地封锁洗涤液及污水中的 Ca<sup>2+</sup> 离子, 降低水的硬度, 提高洗涤效果, 减少洗涤剂用量.

### 2.2 CMS 对固体污垢的悬浮分散力

实验结果见表 5.

CMS 具较好的 MnO<sub>2</sub> 悬浮分散能力, 这是由于 CMS 溶液容易润湿 MnO<sub>2</sub> 粉末粒子, 吸附在它的表面, 形成包覆层, 随着 MnO<sub>2</sub> 表面性质的改变, 所形成的双电层防止粒子间凝聚. CMS 对 MnO<sub>2</sub> 的分散力优于相同浓度的 CMC 溶液和三聚磷酸钠溶液, 且随 DS 的增加悬浮能力亦增加.

### 2.3 CMS 添加量对去污力的影响

目前不同配方的洗衣粉中都需添加抗再沉积剂, 添加量为 0.5% ~ 2%, 作者在标准洗

表 4 CMS 等对 Ca<sup>2+</sup> 的封锁能力的比较

类别		封锁能力
CMC		7.8
CMS	DS = 0.46	8.5
	DS = 0.53	10.6
EDTA		10.2

表 5 CMS 等助洗剂对 MnO<sub>2</sub> 悬浮分散能力的比较

类别		封锁能力
CMC		303.7
CMS	DS = 0.46	341.0
	DS = 0.53	365.0
EDTA		270.8

衣粉中用 DS= 0.53 的 CMS 作抗再沉积剂(质量分数为 0.5% ~ 2%),对棉污布进行去污实验,结果如图 1 所示.

随着 CMS 添加量的增加,洗涤剂的去污值随之增加,在 CMS 添加量为 1% 时达最大值,当 CMS 添加量大于 1%,去污值随添加量的增加而减少,说明抗再沉积剂的过多加入影响了洗衣粉的去污效果.在标准洗衣粉中添加 1% 的 CMS 作抗再沉积剂最适宜.

#### 2.4 以 CMS 取代 CMC 作抗再沉积剂的洗衣粉的去污效果

洗涤剂的去污力是衡量洗涤剂品质的一个重要指标<sup>[5]</sup>.作者选用实验室去污试验法,分别作了以 CMS 或 CMC 作抗再沉积剂的标准粉、含磷粉、无磷粉洗涤液的去污实验.

##### 2.4.1 标准洗衣粉 实验结果见表 6.

随着 DS 的增加, R 值亦随之增加,去污比值 P 亦增加,DS= 0.53 的 CMS 使棉污布的洗涤效果提高了 5.8%,使聚酯化纤污布的洗涤效果提高了 7.2%.说明 CMS 在聚酯化纤污布上发挥了更好的抗再沉积剂性,去污效果更佳.

##### 2.4.2 含磷洗衣粉 实验结果见表 7.

表 7 含 CMS 的含磷洗衣粉的去污力

DS	R/ %		P/ %	
	棉	聚酯	棉	聚酯
0.35	26.88	52.11	66.37	96.98
0.41	32.51	53.33	80.27	99.27
0.46	34.27	54.48	84.62	101.4
0.53	41.05	54.75	101.4	101.9
CMC*	40.50	53.73	/	/

注:相同条件下,含 CMC 的含磷粉洗涤液的去污值  $R_0$ .

2.4.3 无磷洗衣粉 由于环境保护的因素,开发和生产高质量的无磷洗涤剂已越来越受到厂家的重视.探索 CMS 在无磷洗衣粉中的去污力和抗再沉积性有现实和长远的意义.实验结果见表 8.

对于棉污布,在 DS= 0.46 时,去污比  $P > 1$ .与 CMC 相比,DS= 0.53 的 CMS 使去污效果提高了 4.3%.对于聚酯化纤污布,DS= 0.35 时, $P < 1$ ,说明低取代度的 CMS 在无磷洗衣粉中抗再沉积作用并不理想,而在 DS 升高后,去污比 P 也随之增加,在 DS= 0.53 时, $P = 108.5%$ .这一事实说明了高取代度的 CMS 在聚酯化纤织物上发挥了优良的抗再沉积作用,与 CMC 相比,DS= 0.53 的 CMS 使

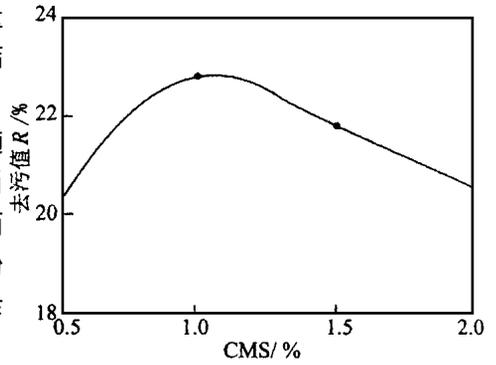


图 1 CMS 添加量对去污的影响

表 6 含 CMS 的标准洗衣粉的去污力

DS	R/ %		P/ %	
	棉	聚酯	棉	聚酯
0.35	31.25	42.20	96.45	92.71
0.41	31.86	43.61	98.33	95.80
0.46	32.74	45.83	101.0	101.8
0.53	34.28	48.78	105.8	107.2
CMC*	32.40	45.52	/	/

注:相同条件下,含 CMC 的标准粉洗涤液的去污值  $R_0$ .

随着 DS 的增加, R 值亦随之增加.对于棉污布,DS= 0.53 时,去污比  $P = 101.4%$ ,去污效果比 CMC 提高了 1.4%; $DS < 0.53$  时, $P < 100%$ .由此可见,在棉织物上只有取代度较高的 CMS 才能发挥出比 CMC 更好的抗再沉积性.对于聚酯化纤污布,在 DS= 0.46 时,去污效果优于含 CMC 的洗衣粉;DS= 0.53 的 CMS 使去污效果提高了 1.9%.表明含 CMS 的含磷洗衣粉对聚酯化纤织物有更好的去污力.

表 8 含 CMS 的无磷洗衣粉的去污力

DS	R/ %		P/ %	
	棉	聚酯	棉	聚酯
0.35	29.05	45.40	91.29	99.50
0.41	29.98	46.64	94.22	102.2
0.46	32.24	46.79	101.3	102.5
0.53	33.18	49.50	104.3	108.5
CMC*	31.82	45.63	/	/

注:相同条件下,含 CMC 的无磷洗衣粉洗涤液的去污力  $R_0$ .

去污效果提高了 8.5%。这预示着 CMS 在无磷洗衣粉中将有较好的应用前景。

## 2.5 含 CMS 的洗衣粉的抗再沉积性

去污力和抗再沉积能力是洗衣粉的两个重要的性能指标, 洗涤效果就是两者的综合结果. 含 CMS、CMC 的洗衣粉的抗再沉积性实验结果见表 9.

从表 9 可见, 在所有的实验情形下, CMS 的抗再沉积性均是随着 DS 的增大而增强, 且在聚酯化纤织物上的抗再沉积性要好于棉织物, 说明 CMS 能在聚酯化纤织物上发挥出更好的抗再沉积性. 这与织物的表面结构及表面性质密切相关. 与 CMC 相比, CMS 更易吸附在聚酯化纤织物的表面, 排斥洗涤液中同样带有阴离子的污垢, 使其不易回到织物的表面. 这种效果在无磷洗衣粉中尤其突出, 聚酯化纤织物在含 CMS (DS= 0.53) 的无磷洗衣粉洗涤液中的白度保持率高达 112.7%, 而在相同条件下的标准粉和含磷洗衣粉洗涤液中的白度保持率分别为 101.3% 和 106.6%.

表 9 抗再沉积性(白度保持率)实验结果

DS	标准洗衣粉		含磷洗衣粉		无磷洗衣粉	
	棉	聚酯	棉	聚酯	棉	聚酯
0.35	97.79	99.22	97.75	104.2	100.8	111.1
0.41	97.84	99.74	98.12	104.7	101.1	111.2
0.46	99.34	100.2	98.87	105.1	101.1	112.0
0.53	99.67	101.3	99.71	106.6	101.9	112.7
CMC*	98.82	99.12	98.66	104.5	100.6	108.9

注: 相同条件下, 白布在以 CMC 作抗再沉积剂的洗衣粉中的白度保持率.

## 2.6 CMS 与 CMC 的复配实验

据报道, CMS 与 CMC 复配使用效果比单独使用效果要好<sup>[6]</sup>. 以 CMS/CMC 的量比值从 0 到 1.0 范围内配伍作抗再沉积剂, 以棉污布进行标准洗衣粉洗涤液去污实验, 实验结果如图 2 所示.

由图 2 可知, 随着 CMS 含量的增加, R 值增大. 在 CMS 和 CMC 的量比值为 1:1 时, R 达到峰值; 而在 CMS 所占比例大于 50% (即多于 CMC 所占比例) 后, R 值反而减小. 说明 CMS 和 CMC 配伍作抗再沉积剂使用比其中任一组分单独使用效果更好. 当 CMS 和 CMC 的量比值为 1:1 时, 标准粉洗涤液的去污效果比 CMC、CMS 单独作抗再沉积剂时分别提高了 12.3% 和 5.8%.

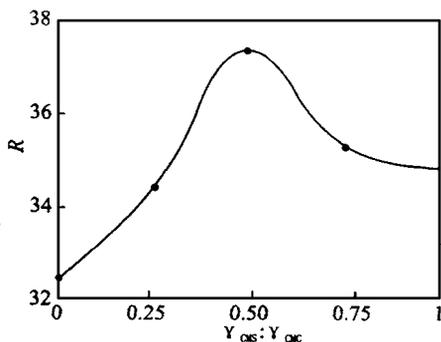


图 2 CMS 与 CMC 复配对去污的影响

## 3 结 论

DS= 0.46 的 CMS 比 CMC 具有更优的对  $Ca^{2+}$  的封锁能力及对固体污垢悬浮分散的能力. 用 CMS 取代 CMC 作洗衣粉抗再沉积剂的最合适的添加量为 1%. 与 CMC 作抗再沉积剂的洗衣粉相比, 对棉污布而言, DS= 0.53 的 CMS 使标准洗衣粉、含磷洗衣粉和无磷洗衣粉的去污效果分别提高了 5.8%、1.4% 和 4.3%; 对于聚酯化纤污布, DS= 0.53 的 CMS 使标准洗衣粉、含磷洗衣粉和无磷洗衣粉的去污效果分别提高了 7.2%、1.9% 和 8.5%. 含 CMS 的洗衣粉对于聚酯化纤织物有更好的去污力. CMS 的抗再沉积性也是随着 DS 的增大而增强, 且在聚酯化纤织物上的抗再沉积性要好于棉织物, CMS 在无磷洗衣粉中取代 CMC 的前景良好.

CMS 和 CMC 以量比值为 1:1 的配伍作抗再沉积剂使用比单独使用效果更好.

## 参考文献:

- [ 1 ] 封学军, 吴嘉根, 王岩虎. 干法制备高取代度羧甲基淀粉[ J ]. 粮食与饲料工业, 1999( 2 ): 37 ~ 39
- [ 2 ] 于浩. 淀粉的改性及助洗效果[ J ]. 淀粉与淀粉糖, 1997( 4 ): 24 ~ 28
- [ 3 ] 刘德荣, 毛逢银, 颜杰. 羧甲基淀粉的助洗作用[ J ]. 日用化学工业, 1988( 3 ): 9 ~ 12
- [ 4 ] 梁红艳. 洗涤剂去污力测定用人工污布染制质量及其控制[ J ]. 日用化学工业, 1998( 5 ): 44 ~ 46
- [ 5 ] 甘平平. 洗衣粉去污力测试方法研究[ J ]. 精细化工, 1996( 6 ): 38 ~ 41
- [ 6 ] 李燕国, 冯玉君, 谢存明. 羧甲基淀粉钠的特性及应用[ J ]. 湖南化工, 1996( 3 ): 12 ~ 14

## The Cleaning-aid Properties of Carboxymethyl Starch

FENG Xue-jun<sup>1</sup>, DONG Rong<sup>1</sup>, WU Jia-gen<sup>2</sup>

( 1. School Of Chemical and Material Engineering, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036; 2. School of Food Science and Technology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036)

**Abstract:** The cleaning-aid property of Carboxymethyl Starch ( CMS ) was studied. The locking capacity of CMS to  $\text{Ca}^+$ , deterative value and anti-redeposition property improved with higher DS. CMS had better scattering capacity of solid dirt than CMC. The optimum amount of adding CMS as substitution to CMC in laundry powder was obtained. Another test showed the deterative efficiency of combination with CMS and CMC was better than that of any single component.

**Key words:** carboxymethyl starch; cleaning-aid property; anti-redeposition agent; deterative power