

# 两亲性木薯淀粉的性质与洗涤应用研究

韦爱芬<sup>1,2\*</sup>, 蔡烨玲<sup>1,2</sup>, 韦莉敏<sup>1</sup>

(1.广西民族大学化学化工学院, 广西南宁 530008; 2.林产化学与工程国家民委重点实验室, 广西林产化学与工程重点实验室, 广西林产化学与工程协同创新中心, 广西南宁 530008)

**摘要:**以木薯淀粉为原料, 十二烷基琥珀酸酐为改性剂, 制备了两亲性木薯淀粉(ACS)。利用 FT-IR、XRD、SEM 表征了 ACS 的结构。通过表面张力探讨 ACS 在不同温度、不同盐环境及其与 LAS、SDS、BS-12 复配的表面活性; 研究了 ACS 乳化性能和洗涤应用。结果表明, ACS 的表面活性随温度升高而增大; 无机盐提高 ACS 表面活性的能力大小依次为: MgCl<sub>2</sub>、NaCl、KCl、CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub> 降低表面张力高达 25.7%; LAS、SDS、BS-12 与 ACS 复配具有协同增效提高表面活性的作用, 增效能力大小依次为: BS-12、SDS、LAS。ACS 具有优良的表面活性和洗涤性能, 与 LAS、SDS 协同洗涤效应显著。

**关键词:**两亲性木薯淀粉; 表面张力; 表面活性; 乳化性; 洗涤应用

中图分类号: TS231; TQ423; TQ317

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)10-0126-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.10.024

## Properties and washing application of amphiphilic cassava starch

WEI Ai-fen<sup>1,2\*</sup>, CAI Ye-ling<sup>1,2</sup>, WEI Li-min<sup>1</sup>

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Minzu University, Nanning 530008, China;

2.Guangxi Collaborative Innovation Center for Chemistry and Engineering of Forest Products,

Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, Key Laboratory of Chemistry and

Engineering of Forest Products of the National Ethnic Affairs Commission, Nanning 530008, China)

**Abstract:** Amphiphilic cassava starch (ACS) is prepared with cassava starch as raw material, and dodecadenyl succinic anhydride as modifier. The structure of ACS is characterized by means of FT-IR, XRD, and SEM. By testing the surface tension, the surface activity of ACS is explored in different temperature and salt environment, and the surface activity of ACS combined with sodium dodecyl benzene sulfonate (LAS), sodium dodecyl sulfate (SDS), dodecyl dimethyl betaine (BS-12), respectively is also investigated. The emulsification property and washing application of ACS are studied. Study results show that the surface activity of ACS increases with increasing temperature. The ability of inorganic salts to improve the surface activity of ACS is successively MgCl<sub>2</sub>, NaCl, KCl and CaCl<sub>2</sub>. MgCl<sub>2</sub> reduces the surface tension of ACS by 25.7%. LAS, SDS, and BS-12 all have a synergistic effect with ACS, improving the surface activity, and the synergistic capacity is successively BS-12, SDS, and LAS. ACS has excellent surface activity and washing performance, and has significant synergistic washing effect with LAS and SDS.

**Key words:** amphiphilic cassava starch; surface tension; surface activity; emulsification property; washing application

淀粉具有增稠、保水、成膜、生物降解等优良特性, 是造纸、食品、医药、化工、环境保护等诸多工业领域的重要原料<sup>[1-4]</sup>。天然淀粉的多羟基结构使其具有极强的亲水性, 同时也限制了其作为表面活性剂的应用。通过酯化、接枝、交联或物理改性等方法在淀粉分子结构上引入疏水性基团、降低羟基含量, 可使之具备亲水亲油性, 特别是对淀粉同时进行亲水疏水改性可使之具有更高的表面活性<sup>[5]</sup>。Sun 等<sup>[6]</sup>研究发现 DDSA 与淀粉形成致密的交联结构, 提高了淀粉黏合剂的耐水性; 张朝辉等<sup>[7]</sup>、张毅等<sup>[8]</sup>以玉米淀粉为原料分别制备了表面张力为 52.79 mN/m 的季铵阳离子醚化-十二烷基琥珀酸酯化淀粉和可显著提高毛油乳状液的乳化稳定性的

羧甲基淀粉硬脂酸酯; Qiao 等<sup>[9]</sup>在淀粉基薄膜表面接枝十八烷醇制得疏水淀粉膜; 韦爱芬等<sup>[10]</sup>在木薯淀粉结构中引入棕榈酸酯基制备了表面张力为 25.87 mN/m 的改性淀粉, 具有较好的乳化性能。Xie 等<sup>[11]</sup>通过淀粉与十六烷基溴(CB)反应合成了具有疏水性和亲水性的两性水溶性羧甲基淀粉衍生物。

洗涤剂是日常生活必不可少的用品, 洗涤剂的绿色化是洗涤剂领域的发展方向<sup>[12]</sup>, 而绿色洗涤剂的开发在很大程度上依赖于绿色表面活性剂的发展<sup>[13]</sup>。淀粉是绿色天然可再生化合物, 淀粉基表面活性剂在洗涤剂的应用是当前研究热点之一。Sheng 等<sup>[14]</sup>评估了自制清洗剂与氧化玉米淀粉助洗

收稿日期: 2024-01-22; 修回日期: 2024-08-01

基金项目: 广西科技基地与人才专项(桂科 AD18126008)

作者简介: 韦爱芬(1969-), 女, 本科, 教授级高级工程师, 研究方向为淀粉基功能材料, 通讯联系人, jszxwaf@163.com。

剂的相对去污效率发现氧化玉米淀粉助洗剂去污效率可达 1.28;田芸芸等<sup>[15]</sup>制探讨 NaCl 对含淀粉基表面活性剂的洗涤剂黏度的影响;韦爱芬等<sup>[16]</sup>研究发现棕榈酸酯淀粉完全替代标准洗衣粉配方中的 LAS,洗涤去污系数可达 1.094。

笔者以十二烷基琥珀酸酐对木薯淀粉进行改性,在淀粉分子结构中同时引入亲油性烯基长链和亲水性羧酸基团,得到具有亲水亲油性质的两亲性木薯淀粉(Amphiphilized cassava starch, ACS)。通过表面张力探讨 ACS 在不同温度、不同盐环境及其与传统表面活性剂复配的表面活性,对比研究 ACS 与传统表面活性剂的乳化性能,并以 ACS 替代标准洗涤剂配方中的表面活性剂研究其洗涤应用性能。

## 1 仪器与试剂

BZY-3B 型自动表面张力仪,上海恒平仪器仪表厂生产;NDJ-1 型旋转黏度计,上海昌吉地质仪器有限公司生产;HP-WSB-3Y 微机型荧光白度仪,济南恒品机电技术有限公司生产;Magna-IR550 型傅里叶变换红外光谱仪,美国赛默飞世尔科技公司生产;SUPRA-55-Sapphire 型场发射扫描电子显微镜,德国卡尔蔡司公司生产;D8-ADVANCE 型 X-射线衍射仪,德国 Bruker 公司生产;SQP 型电子精密天平、MA35 型电子水分测定仪,赛多利斯科学仪器有限公司生产;HH-2 型恒温水浴锅、JJ-1B 电动搅拌器,江苏科析仪器有限公司生产;SHB-III 循环水式多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司生产;DHG-9070A 电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司生产。

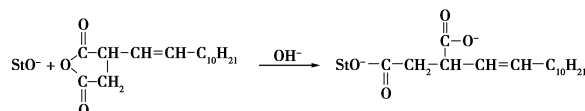
木薯淀粉,工业级;十二烷基琥珀酸酐、NaOH、MgCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、十二烷基苯磺酸钠(sodium dodecyl benzene sulfonate, LAS),对甲基苯磺酸钠,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司生产;十二烷基二甲基甜菜碱(dodecyl dimethyl betaine, BS-12),30%水溶液,上海麦克林生化科技有限公司生产;硅酸钠,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司生产;盐酸,分析纯,成都市科隆化学品有限公司生产;NaCl,分析纯,成都金山化学试剂有限公司生产;KCl,分析纯,四川西陇科学有限公司生产;碳酸钠,分析纯,天津博迪化工股份有限公司生产;十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate, SDS),分析纯,天津市河东区红岩试剂厂生产;脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES),分析纯,上海源叶生物科技有限公司生产;95%乙醇,分析纯,上海泰坦科技股份有限公

司生产。

## 2 实验方法

### 2.1 两亲性木薯淀粉(ACS)的制备

在碱性条件下,十二烷基琥珀酸酐作用于木薯淀粉,在淀粉分子结构中引入亲油性烯基长链和亲水性羧酸基团,得到具有亲水亲油性质的两亲性木薯淀粉。合成反应方程式为:



ACS 的制备:在课题组前期正交优化试验基础上制备样品。称取绝干木薯淀粉 50 g,滴加 15 mL 质量分数为 20%的硅酸钠溶液,混合均匀后密封常温放置 60 min,滴加体积分数为 50%的十二烷基琥珀酸酐乙醇溶液 12 mL,滴加 15 mL 质量分数为 20%的硅酸钠溶液,混合均匀后密封常温放置 3 h,然后将混合物倒入瓷托盘,置于温度为 70℃的干燥箱中反应 2 h,反应结束后取出冷却,用 95%乙醇洗涤 3 次,烘干,粉碎,得 ACS 样品。经测定,ACS 的取代度(DS)为 0.038 4,表面张力为 42.08 mN/m(1%,25℃)。

### 2.2 结构表征

利用傅里叶变换红外光谱仪测定淀粉的 FT-IR 谱图,采用 KBr 压片法,扫描波长范围 500~4 000 cm<sup>-1</sup>。将淀粉研磨过筛后,利用 X 射线衍射仪在 2θ 为 5~60°内进行扫描,扫描速度为 10(°)/min,步长为 0.02°。利用 MDI jade 6.0 软件计算淀粉的结晶度。干燥淀粉均匀涂抹在粘有双面导电胶的铜片上,经过喷铂处理后,利用扫描电镜对淀粉的结构进行表征。

### 2.3 ACS 糊液表面张力的测定

ACS 糊液的制备:用去离子水配制质量分数为 1%的 ACS 乳液,置于 500 mL 三口烧瓶中,在有搅拌和冷凝回流条件下将乳液加热升温至 95℃,保温 15 min,冷却至 25℃,得备用 ACS 糊液。

不同温度的 ACS 糊液表面张力测定:测定 ACS 糊液 25、35、45、55、65℃时的表面张力。

不同盐条件下 ACS 糊液的表面张力测定:在 ACS 糊液中分别添加占 ACS 质量 2%、4%、6%、8%、10%的 NaCl、KCl、CaCl<sub>2</sub> 或 MgCl<sub>2</sub>,搅拌 10 min,测糊液的表面张力。

ACS 与表面活性剂复配体系的表面张力测定:先将表面活性剂 BS-12、SDS、LAS 分别用去离子水

配制质量分数为1%的溶液,再将ACS糊液与BS-12、SDS、LAS溶液按质量比1:0.2、1:0.4、1:0.6、1:0.8、1:1复配,测定复配体系的表面张力。

## 2.4 乳化性能的测定

分别称取50 g质量分数为5%的ACS糊液、BS-12溶液、SDS溶液、LAS溶液置于小烧杯中,加入占糊液(溶液)质量15%、25%、35%的植物调和油,以600 r/min的转速乳化30 min得乳化液。将乳化液转移到10 mL刻度的离心管中,读取液体总高度 $h$ 和初始乳化层高度 $h_0$ 。将离心管中乳液密封静置24、48 h,读取各时段乳化层高度 $h_1$ ,计算乳化性和乳化稳定性:

$$S/\% = (h_0/h) \times 100 \quad (1)$$

$$P/\% = [1 - (h_0 - h_1)/h_0] \times 100 \quad (2)$$

式中: $S$ 为乳化性,%; $h$ 为液体总高度,mL; $h_0$ 为初始乳化层高度,mL; $h_1$ 为静置24 h或48 h乳化层高度,mL; $P$ 为乳化稳定性,%。

## 2.5 洗涤应用

### 2.5.1 标准洗涤剂的制备

参照王前进等<sup>[17]</sup>所述方法设计标准洗涤剂配方:十二烷基苯磺酸钠(LAS)6 g、十二烷基硫酸钠(SDS)2 g、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES)6 g、对甲基苯磺酸钠5 g、碳酸钠2.5 g、氯化钠1 g、乙醇4.5 g、去离子水73 g。

标准洗涤剂的制备:将配方中的去离子水加入250 mL三口烧瓶中,开启电动搅拌和冷凝回流,加入AES,加热将溶液温度升高至48~49℃,加入对甲基苯磺酸钠、LAS、SDS、碳酸钠,继续搅拌20 min,降温至35℃,加入乙醇、氯化钠,继续搅拌10 min,得标准洗涤剂。

### 2.5.2 含ACS的洗涤剂的制备

(ACS+LAS)洗涤剂:分别用1、2、3、4、5、6 g ACS等量替代标准洗涤剂配方中的LAS,保持ACS和LAS两者的总质量为6 g,其他组分保持不变,制备不同ACS质量分数的洗涤剂。

(ACS+SDS)洗涤剂:分别用0.5、1、1.5、2 g ACS等量替代标准洗涤剂配方中的SDS,保持ACS和SDS两者的总质量为2 g,其他组分保持不变,制备不同ACS质量分数的洗涤剂。

基于上述(ACS+LAS)洗涤剂和(ACS+SDS)洗涤剂各自的最佳洗涤效果,用5 g ACS替代标准洗涤剂配方中3 g LAS和2 g SDS,其他组分保持不变,制备ACS洗涤剂。

ACS洗涤剂:用ACS等量完全替代标准洗涤剂

配方中的LAS、SDS(即8 g ACS替代6 g LAS和2 g SDS),其他组分保持不变,制备ACS洗涤剂。

含ACS的洗涤剂的制备:将配方中的去离子水加入250 mL三口烧瓶中,开启电动搅拌和冷凝回流,加入ACS,加热将体系温度升高至90~92℃,保持10 min,冷却到48~49℃后加入AES,搅拌10 min,加入对甲基苯磺酸钠、LAS、SDS、碳酸钠,继续搅拌20 min,降温至35℃,加入乙醇、氯化钠,继续搅拌10 min,得含ACS的洗涤剂。

### 2.5.3 洗涤试验

硬水配制:称取1.67 g氯化钙和0.95 g氯化镁,用去离子水配制成10 L硬水。

污液制备:将5 g袋装红茶放入500 mL烧杯中,倒入400 mL煮沸的硬水,浸泡5 min,取出茶包,红茶水冷却至室温备用;将300 mL的红茶水倒入1 000 mL烧杯中,滴入辣椒油3 mL、酱油8 mL、黑墨水2 mL,加硬水至500 mL,搅拌20 min,得污液。

污布制备:将规格为6 cm×6 cm的白棉布投入上述污液中浸泡5 min,再在200 r/min条件下搅拌10 min,取出污布,平铺在漏斗中真空抽滤至无滴水,在55℃干燥箱中烘干。测定干燥污布白度为 $R_0$ ,测定3次取平均值。

标准洗涤剂的洗涤试验:将300 mL硬水、6 g标准洗涤剂加入1 000 mL塑料杯中,搅拌均匀,投入污布,继续搅拌20 min后取出污布。将污布用600 mL硬水漂洗10 min,将漂洗后的布平铺在漏斗中真空抽滤至无滴水,重复漂洗、抽滤3次。将洗后的白布放入55℃干燥箱中烘干,测定标准洗衣剂洗涤的干燥白布白度 $R_1$ ,平行3次试验,取平均值。

含ACS的洗涤剂的洗涤试验:按照标准洗涤剂洗涤试验的方法进行ACS洗涤剂的洗涤试验,测定干燥白布白度 $R_2$ ,平行3次试验,取平均值。

用含ACS的洗涤剂洗涤前后白度变化与标准洗涤剂洗涤前后白度变化的比值表示ACS洗涤剂的去污系数 $K$ ,计算式为:

$$K = (R_2 - R_0)/(R_1 - R_0) \quad (3)$$

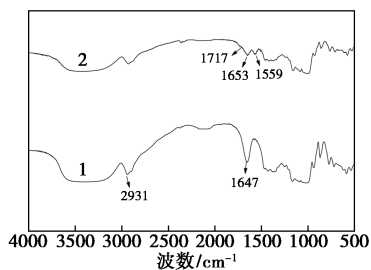
## 3 结果与分析

### 3.1 表征分析

#### 3.1.1 FT-IR分析

对木薯淀粉、ACS进行红外光谱分析,结果如图1所示。从图1中可以看出,与木薯淀粉相比,ACS在1 717  $\text{cm}^{-1}$ 处出现酯羰基—C=O的特征峰,1 559  $\text{cm}^{-1}$ 处出现RCOO—特征峰,1 653  $\text{cm}^{-1}$ 处的

C—O 伸缩振动峰强度较木薯淀粉明显减弱且发生位移,说明木薯淀粉已被十二烯基琥珀酸酐成功改性。

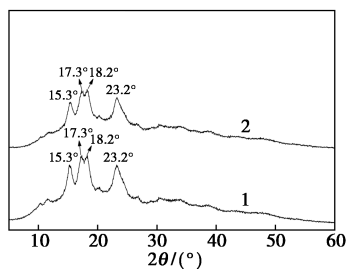


1—木薯淀粉;2—ACS

图1 木薯淀粉和 ACS 的 FT-IR 图谱

### 3.1.2 XRD 分析

木薯淀粉和 ACS 的 XRD 分析结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,在 15.3、17.3、18.2、23.2° 处出现较强的特征衍射峰,属典型的 A 型结晶结构<sup>[18-19]</sup>。ACS 的尖峰衍射特征较木薯淀粉有所减弱。利用 MDI Jade 6 软件计算 ACS 的相对结晶度为 30.1%,较木薯淀粉的 35.7%降低 5.6%。可以推测,十二烯基琥珀酸酐对木薯淀粉的两亲化改性除了发生在淀粉颗粒中的无定形区外,酸酐分子也渗透到淀粉颗粒内部,在有序的结晶区也发生了反应,淀粉的结晶结构被破坏,有序结晶区减少。

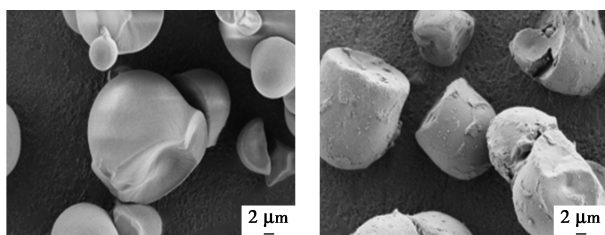


1—木薯淀粉;2—ACS

图2 木薯淀粉和 ACS 的 XRD 图

### 3.1.3 SEM 分析

在 2 000 倍下对木薯淀粉和 ACS 进行 SEM 观察,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,木薯淀粉



(a) 木薯淀粉

(b) ACS

图3 木薯淀粉和 ACS 的 SEM 照片

颗粒表面平整光滑、结构致密,呈椭圆型、“D”型;ACS 颗粒表面结构粗糙,有褶皱、“脱皮”、破裂崩塌的现象,表面积增大。说明木薯淀粉的两亲化改性反应不仅发生在淀粉颗粒表面,而且部分发生在淀粉颗粒内部,这与 XRD 分析的结果相符。

### 3.2 ACS 的表面活性

ACS 分子结构中引入了亲油性烯基长链和亲水性羧酸基团,亲水基和亲油基分别使得淀粉分子具有一定的水溶性和油溶性。ACS 在水和热的作用下形成糊液,糊液中 ACS 分子中的亲水基与水分子发生水合作用而溶解,亲油基由于与水分子没有亲和力而具有逃离水环境的趋势,这 2 种截然相反的作用使得 ACS 分子富集于水/空气界面,形成亲水基朝向水、亲油基伸向空气的定向吸附层,随着液面吸附层 ACS 分子的数目逐渐增加,表面张力降低。ACS 具有表面活性剂的基本特征,为探索 ACS 的表面活性,测定 ACS 在不同温度、不同盐环境及其与表面活性剂(SDS、LAS、BS-12)复配体系的表面张力。

#### 3.2.1 温度对 ACS 表面张力的影响

温度对 ACS 表面张力的影响如表 1 所示。由表 1 可知,ACS 的表面张力随温度升高而降低,表面活性增大。这是因为温度升高 ACS 分子热运动加剧、动能增加,分子间引力减弱,大量的 ACS 分子聚集到糊液表面,与表面吸附层相邻的气相中的分子密度增大,对糊液表面分子的吸引力增大,糊液中分子间距离增大、密度降低,气液两相的密度差变小,因而表面张力降低。

表 1 温度对 ACS 表面张力的影响

温度/°C	25	35	45	55	65
表面张力/(mN·m <sup>-1</sup> )	42.08	38.92	33.42	31.63	30.45

#### 3.2.2 无机盐对 ACS 表面张力的影响

ACS 属离子型表面活性剂,无机盐的加入使其一部分电荷被反离子屏蔽,亲水基之间的电性斥力减弱,表面活性剂分子更容易聚集而形成较为紧密的表面吸附层<sup>[20]</sup>,从而降低了表面张力,提高了表面活性。无机盐对 ACS 表面张力的影响如表 2 所示。由表 2 可知,无机盐降低 ACS 表面张力、提高表面活性的大小顺序为 MgCl<sub>2</sub>>NaCl>KCl>CaCl<sub>2</sub>。这是因为高价态的反离子压缩双电层扩散的能力更大,降低吸附层和胶束中表面活性离子之间的电性斥力的能力更强,表面活性剂分子更容易在表面聚集吸附;高价离子因为电荷密度高、与 ACS 结合能

力更强,使得 ACS 具有类似双子表面活性剂的分子结构,碳氢链的疏水作用增强,疏水基团逃离水环境的趋势增大,因而降低表面张力、提高表面活性的能力更强。另一方面,由于钙离子的水合能力较  $Mg^{2+}$ 、 $Na^+$  和  $K^+$  强,疏水基团逃离水环境的趋势受到一定的牵制,因而  $CaCl_2$  降低 ACS 表面张力的能力较低。

表 2 无机盐对 ACS 表面张力的影响 mN/m

添加量/%	0	2	4	6	8	10
NaCl	42.08	40.87	38.40	36.35	37.19	37.37
KCl	42.08	41.53	41.05	40.28	39.27	39.22
$CaCl_2$	42.08	40.97	40.90	40.82	39.37	40.47
$MgCl_2$	42.08	35.83	32.95	32.18	31.28	32.22

### 3.2.3 ACS 与表面活性剂复配体系的表面张力

ACS 与表面活性剂复配体系的表面张力如表 3 所示。由表 3 可知,SDS、LAS、BS-12 与 ACS 复配体系的表面张力均低于各纯组分的表面张力,且 ACS 与 SDS、LAS、BS-12 表面活性剂的质量比为 1:0.2 时表面张力最低,其中 ACS 与 BS-12 复配体系的表面张力最低为 25.7 mN/m,较 BS-12 (32.20 mN/m) 降低 20.2%,较 ACS (42.08 mN/m) 降低 38.9%。表明 ACS 与传统表面活性剂复配具有协同增效降低表面张力提高表面活性的作用,增效大

小顺序为 BS-12>SDS>LAS。这是因为 BS-12 为两性表面活性剂,复配体系中离子间的强烈作用使得溶液内部的 ACS、BS-12 分子更容易聚集形成胶束,表面吸附层中分子的排列更紧密,因而表面张力降低最显著,表面活性最高。可以预测 ACS 与传统表面活性剂复配使用不仅能提高应用效能,还能降低某些表面活性剂的刺激性和毒害性,降低对环境的污染,具有较好的复配使用前景。

表 3 ACS 与表面活性剂复配体系的表面张力

ACS 与表面 活性剂质量比	mN/m					
	1:0	1:0.2	1:0.6	1:0.8	1:1	0:1
SDS	42.08	26.77	30.38	30.4	30.35	33.15
LAS	42.08	27.97	28.45	28.55	28.73	29.10
BS-12	42.08	25.72	27.22	27.43	27.75	32.20

### 3.3 ACS 的乳化性能

ACS、SDS、LAS、BS-12 的乳化性能测试结果如表 4 所示。由表 4 可知,当植物油添加质量分数为 15%、25%、35% 时,ACS、SDS、LAS、BS-12 的乳化性均达到 100%,ACS 的 24、48 h 乳化稳定性均达到 100%,ACS 的乳化稳定性明显优于 SDS、LAS 和 BS-12。ACS 具有优良的乳化性能,可望在日用化工、石油化工、农药等领域作为乳化剂使用。

表 4 ACS、SDS、LAS、BS-12 的乳化性能

油质量分数/%	乳化性/%				24 h 乳化稳定性/%				48 h 乳化稳定性/%			
	ACS	SDS	LAS	BS-12	ACS	SDS	LAS	BS-12	ACS	SDS	LAS	BS-12
15	100	100	100	100	100	85.5	88.9	93.4	100	85.5	87.0	91.8
25	100	100	100	100	100	76.7	87.1	90.5	100	78.3	85.5	90.5
35	100	100	100	100	100	72.6	78.7	88.3	100	74.2	78.7	88.3

### 3.4 ACS 的洗涤应用

#### 3.4.1 (ACS+LAS) 洗涤剂

(ACS+LAS) 洗涤剂的表面张力、黏度和洗涤去污系数如表 5 所示。由表 5 可知,随着 ACS 添加质量的增大,洗涤剂的表面张力变化不大,但黏度急剧增大,说明 ACS 具有极强的增稠能力。随着 ACS 添加质量增大,洗涤去污系数  $K$  先增大后减小,ACS 添加质量为 6 g (即 ACS100% 替代 LAS) 时去污系数  $K$  为 1.02,与标准洗涤剂去污能力基本相当;当 ACS 和 LAS 添加质量均为 3 g (即 ACS 替代 50% 的 LAS) 时去污系数  $K$  达最大为 1.61,洗涤效果最佳。可见,ACS 洗涤去污性能优良,与 LAS 复配使用具有

显著的协同去污效应。

表 5 (ACS+LAS) 洗涤剂的表面张力、黏度和洗涤去污系数

(ACS+LAS) 添加质量/g	0+6	1+5	2+4	3+3	4+2	5+1	6+0
表面张力/( $mN \cdot m^{-1}$ )	28.6	28.45	28.3	28.9	28.0	27.75	28.7
黏度/( $mPa \cdot s$ )	15	22.5	71	84.5	218	568	1156
去污系数 $K$	1	1.23	1.34	1.61	1.38	1.11	1.02

#### 3.4.2 (ACS+SDS) 洗涤剂

(ACS+SDS) 洗涤剂的表面张力、黏度和洗涤去污系数如表 6 所示。由表 6 可知,随着 ACS 添加质量的增大,洗涤剂的表面张力变化不大,但黏度急剧增大,说明 ACS 具有极强的增稠能力。随着 ACS 添

加质量的增大,洗涤去污系数  $K$  逐渐增大,ACS 添加量为 2 g (即 ACS 等量 100% 替代 SDS) 时去污系数  $K$  达最大为 1.41,洗涤效果最佳。可见,ACS 洗涤去污性能明显优于 SDS。

表 6 (ACS+SDS) 洗涤剂的表面张力、黏度和洗涤去污系数

(ACS+SDS) 添加质量/g	0+2	0.5+1.5	1+1	1.5+0.5	2+0
表面张力/( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ )	28.6	28.35	28.3	28.0	28.1
黏度/( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	15	20	38	56.25	79.5
去污系数 $K$	1	1.25	1.38	1.40	1.41

基于 ACS+LAS) 洗涤剂和 (ACS+SDS) 洗涤剂各自的最佳洗涤效果,用 ACS 等量替代标准洗涤剂配方中 50% 的 LAS 和全部的 SDS,即:5 g ACS 替代 3 g LAS 和 2 g SDS,制得的洗涤剂的表面张力为 28.4  $\text{mN}/\text{m}$ ,黏度为 564  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ,洗涤去污系数  $K$  为 1.63。

基于上述 (ACS+LAS) 洗涤剂和 (ACS+SDS) 洗涤剂整体的洗涤去污性能,用 8 g ACS 等量完全替代标准洗涤剂配方中的 LAS 和 SDS,即:8 g ACS 替代 6 g LAS 和 2 g SDS,制得的洗涤剂的表面张力为 28.3  $\text{mN}/\text{m}$ ,黏度为 8730  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ,洗涤去污系数  $K$  为 1.57。

## 4 结论

(1) ACS 的表面活性随温度升高而增大;无机盐能提高 ACS 的表面活性,其中  $\text{MgCl}_2$  提高表面活性能力最大;BS-12、LAS、SDS 与 ACS 复配具有协同增效提高表面活性的作用,增效能力大小依次为 BS-12、SDS、LAS,其中 ACS 与 BS-12 复配体系的表面张力最低为 25.7  $\text{mN}/\text{m}$ ,较 BS-12 降低 20.2%,较 ACS 降低 38.9%。

(2) ACS 等量部分替代标准洗涤剂配方中的 LAS,洗涤去污系数最大可达 1.61;ACS 等量 100% 替代标准洗涤剂配方中的 SDS,洗涤去污系数可达 1.40;ACS 等量部分替代标准洗涤剂配方中的 LAS 和 SDS,洗涤去污系数最大可达 1.63;ACS 等量 100% 替代标准洗涤剂配方中的 LAS 和 SDS,洗涤去污系数可达 1.57。

(3) 经十二烷基琥珀酸酐改性的两亲性木薯淀粉的颗粒结构被破坏、表面积增大、相对结晶度降低,具有优良的表面活性、乳化性和增稠性能,与 LAS、SDS 协同洗涤效应显著,可望在日用化工等领域推广应用。

## 参考文献

- [1] 顾正彪,吕欣欣,洪雁,等.淀粉的胶体特性与调控[J].中国科学:化学,2023,53(7):1125-1133.
- [2] Ling J L, Yan H, Zheng B G, et al. Effect of a dual modification by hydroxypropylation and acid hydrolysis on the structure and rheological properties of potato starch [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 77: 825-833.
- [3] 肖进新,赵振国.表面活性剂应用原理[M].北京:化学工业出版社,2015:388.
- [4] 蔡京荣,李仲谨.淀粉基类高分子表面活性剂研究概况[J].中国洗涤用品工业,2009,(1):74-78.
- [5] 王善勇,项舟洋,祁海松.基于天然多糖的绿色表面活性剂[J].精细化工,2020,37(10):1965-1976.
- [6] Sun Y, Gu J, Tan H, et al. Physicochemical properties of starch adhesives enhanced by esterification modification with dodecyl succinic anhydride [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 112: 1257-1263.
- [7] 张朝辉,徐珍珍,李伟.季铵阳离子醚化-十二烷基琥珀酸酯化淀粉浆料的黏附性能[J].纺织学报,2018,39(12):67-71,77.
- [8] 张毅,刘迪,张昊.淀粉基天然高分子表面活性剂羧甲基淀粉硬脂酸酯的制备及其在纺织助剂中的应用[J].应用化工,2018,47(1):22-27.
- [9] Qiao D, Li S, Yu L, et al. Effect of alkanol surface grafting on the hydrophobicity of starch-based films [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 112: 761-766.
- [10] 韦爱芬,于斌,韦莉敏.棕榈酸木薯淀粉酯的制备及性能研究[J].日用化学工业,2020,50(9):603-608.
- [11] Xie M X, Duan M, Li F S, et al. Preparation and characterization of modified and functional starch (hexadecyl corboxy-methyl starch) ether using reactive extrusion [J]. Starch-Strke, 2017, 69 (5/6): 1600061.
- [12] 马业萍,闫茜.我国洗涤剂发展趋势及相关表面活性剂研究进展[J].中国洗涤用品工业,2018,(6):69-74.
- [13] 沈兵兵.洗涤剂绿色化升级的机遇和挑战[J].日用化学科学,2016,39(9):1-3.
- [14] Sheng Y, Xu X C, Jiang W Y, et al. Application of oxidized cornstarch as a nonphosphoric detergent builder [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2012, 15(4): 393-398.
- [15] 田芸芸,周艳,黄强,等.淀粉基表面活性剂-LAS 液体洗涤剂复配体系黏度的研究[J].日用化学科学,2011,34(6):27-29.
- [16] 韦爱芬,于斌,朱鸿雁,等.棕榈酸酯淀粉的理化性质及洗涤性能研究[J].应用化工,2021,50(2):428-432.
- [17] 王前进,张辰艳,苗宗成.洗涤剂—配方、工艺及设备[M].北京:化学工业出版社,2018:98.
- [18] 胡洋,夏文,李积华,等.高速射流对木薯淀粉结构和性能的影响[J].食品工业科技,2018,39(2):56-60.
- [19] Clasen H S, Muller M C, Parize L A, et al. Synthesis and characterization of cassava starch with maleic acid derivatives by etherification reaction [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 180: 348-353.
- [20] 徐宝财,张桂菊,赵莉.表面活性剂化学与工艺学[M].北京:化学工业出版社,2016:204. ■