

符合可循环、节能和环保原则的绿色表面活性剂

—— - 磺基脂肪酸甲酯盐

陆光崇

(日本川研 Fine Chemical 公司, 上海 200032)

摘要: - 磺基脂肪酸甲酯盐(简称 MES), 是利用天然油脂为原料的表面活性剂。与石油来源的烷基苯磺酸等传统的表面活性剂相比较, MES有许多优异和独特的性能, 同时在价格上具有相当的优势, MES的原料油脂来源于可再生资源, 因此具有环保特点。在当前石油资源严重短缺、洗涤剂的环保问题亟待解决之时, 提出这个项目, 无论是就其项目本身, 还是就其开发的策略来说, 都是具有重大的战略意义。还介绍了该产品的制法、性能以及国外应用的现状。

关键词: 阴离子表面活性剂; - 磺基脂肪酸甲酯盐; 应用; 回顾; 展望

中图分类号: TQ423.11 文献标识码: A 文章编号: 1006-7264(2006)03-0010-04

2005 年 11 月 18 日, 上海新闻晨报的证券版上刊登了一则不太引人注目的消息, 题目是“广州浪奇酝酿开发 MES 项目”。MES 是 - 磺基脂肪酸甲酯盐的简称, 另一简称为 -SF。广州浪奇认为: 与石油来源的烷基苯磺酸等传统的表面活性剂相比较, MES 有许多优异和独特的性能, 同时, 在价格上具有相当的优势。由于 MES 的原料油脂来源于可再生资源, 因此具有环保特点。据称: 广州浪奇与外单位合作, 已经掌握了生产和应用的核心技术, 已经成功地完成了 MES 产品生产和应用开发, 达到了“国际领先水平”。计划在 5 年内与马来西亚最大的棕榈油厂家合作, 分期实施 MES 及其原料脂肪酸甲酯的项目。计划总生产能力为年产 MES 20 万 t, 年产脂肪酸甲酯 20 万 t。项目建成后, 年产值可达 16 亿元, 年销售额可达 20 亿元。在长期低迷的股票市场, 这条消息是迎合了当前“新能源”题材的抄作。而对业内人士来说, 正当石油资源严重短缺、洗涤剂的环保问题亟待解决之时, 提出这个项目, 无论是就其项目本身的经济价值, 还是就其开发的策略来说, 都是具有重大的战略意义。回顾中国洗涤剂 50 年发展的历程, 虽然在 20 世纪五六十年代已在北京、上海、天津、广州、沈阳和大连等地建立了一些具有相当规模的洗涤剂厂, 但是在改革开放的 80 年代以后, 才真正解决了老百姓洗涤的需求。解决洗涤剂的最大瓶颈问题在原料, 当时的轻工业部每年用外汇进口了大量

的脂肪醇、烷基苯和 AEO 等洗涤剂的原料。后来, 又建立了磺化、烷基苯和乙氧基化的装置。外资的介入更是使得今天中国的洗涤剂市场呈现出“百花齐放、百家争鸣”的繁荣景象。支撑这种繁荣景象的基础是廉价与易得的石油资源。当前, 在石油资源严重缺乏、合成洗涤剂的环保问题饱受质疑, 而国家又适时地提出了“建立可循环型经济”和“节约型社会的口号”的情况下, 有识之士看到了行业未来可能面临的危机。广州浪奇提出利用脂肪酸开发 MES 的项目, 确实意义非凡。

- 磺基脂肪酸甲酯盐诞生于 20 世纪 50 年代, 70 年代已有一些关于 MES 的论文, 论述了 MES 优异的表面活性、良好的抗硬水性能以及生物降解性能。国内外不少企业都曾试图开发此类产品。但是, 在工业生产的过程中, 因受磺化产品的着色问题以及甲酯基团水解问题的困扰, 大多数企业因此望而却步。只有少数企业开发成功, 日本 LION 公司是其中的成功者。

日本 LION 是日本著名的盥洗用品企业, 拥有从油脂加工、化学合成直到牙膏、各类洗涤用品以及化妆品等市场终端产品的生产链。当然, 还有强大的科研开发机构作为强大的后盾。所以, 在日本的洗涤用品市场上, LION 公司不断有以 MES 为主表面活性剂的新产品上市。LION 公司对 MES 做了大量卓有成效的研究工作。

收稿日期: 2005-12-22

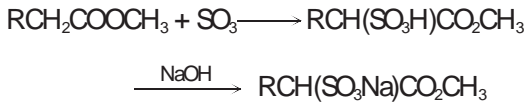
作者简介: 陆光崇(1940), 男, 上海人, 教授级高级工程师。联系电话: 021-64275166。

1 MES的制法及特性

1.1 MES生产工艺简介

MES的化学合成机理很简单, 就是脂肪酸甲酯化后进行磺化、中和即可。

MES的化学反应过程如下:



脂肪酸甲酯在磺化过程中, 料体着色和水解曾经是难以解决的老大难问题。后来科研人员将产品在甲醇介质中进行漂白, 从而制得了合格的产品(这是10年之前的技术, 现在可能又有新的突破)。生产工艺简图如图1所示。

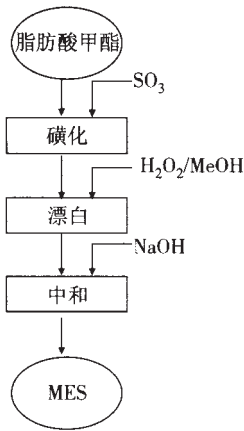


图1 MES的制造工艺简图

Fig.1 Manufacture process of MES

1.2 Krafft点, 临界胶束浓度

一般来说, 表面活性剂在固定的温度以及一定的浓度以上会形成胶束, 并溶解于水。这个温度称为Krafft点, 这个浓度称为临界胶束浓度(cmc)。表面活性剂在Krafft点和cmc以下的条件下使用时, 表面活性性能会明显降低, 所以测定这些数据有很大的实用价值。表1为不同碳链长度的MES的Krafft点和cmc。MES钠盐的Krafft点低于同碳链长度烷基硫酸钠(AS)的Krafft点, cmc也大致相同。

此外, 比较了MES钙盐和AS钙盐的Krafft点后, 发现AS钙盐比MES钙盐的Krafft有大幅度的上升, 而MES钙盐的Krafft点比AS钙盐上升的幅度比较小。由此可见, MES受钙离子的影响低于AS。

1.3 溶解性

在衣物的洗涤时, 通过表面活性剂的渗透、乳化和溶解作用, 可将油性污垢从被洗衣物上除去。图2表示了25℃条件下振动洗涤24h后各种阴离

表1 MES及AS的溶液物理性质

Tab.1 Physical properties of MES and AS

表面活性剂	Krafft 点/	cmc/mM
C ₁₄ MES- Na	6	2.8(13)
C ₁₆ MES- Na	17	0.73(23)
C ₁₈ MES- Na	30	0.18(33)
C ₁₄ MES- 1/2Ca	28	0.66(30)
C ₁₆ MES- 1/2Ca	41	0.19(45)
C ₁₈ MES- 1/2Ca	49	0.042(50)
C ₁₄ AS- Na	8	8.0(25)
C ₁₆ AS- Na	25	2.6
C ₁₈ AS- Na	34	0.66(50)
C ₁₄ AS- 1/2Ca	50	2.40.(50)
C ₁₆ AS- 1/2Ca	71	0.68.(71)
C ₁₈ AS- 1/2Ca	85	-

子表面活性剂的溶解度, 是用在皮脂污垢中含量较多的油酸作为油的试样。MES与广泛使用的LAS和AS相比较, 能形成更大的可溶性胶束。

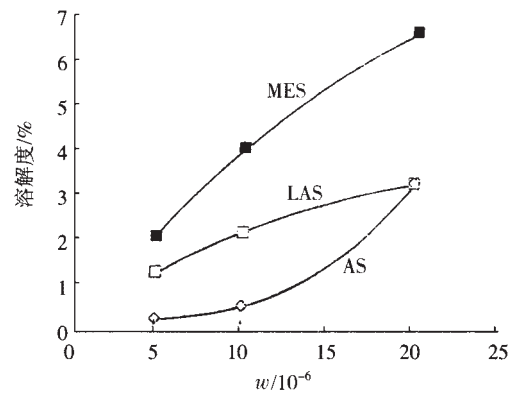


图2 各种表面活性剂对油酸的溶解性

Fig.2 Solubilization of various surfactant

2 MES在衣料用洗涤剂中的应用

2.1 烷基碳链长度与去污力的关系

Ter-0- Tometer,人工污垢布, 在25℃、碱的质量分数为0.027、水硬度为5.4 × 10⁻⁶ (以CaCO₃计)条件下, 洗涤10 min, 各种碳链长度的MES的去污力与常用的表面活性剂相比较, 结果如图3所示。

由图可知C₁₆MES的去污力最高, C₁₈MES其次, C₁₄MES随后。C₁₆MES和C₁₈MES的去污效果均优于常用的表面活性剂, 这一点是非常有意义的。因为传统所用的洗涤剂原料的主碳链数大多数为C₁₂烷基, 致使C₁₂烷基的原料来源(如椰子油)紧缺而且价格昂贵。而C₁₆烷基和C₁₈烷基的脂肪酸未能最大限度地合理使用。所以, MES的开发对综合性地利用天然油料资源意义重大。

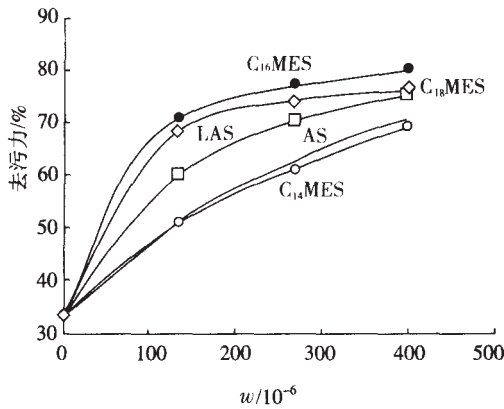


图 3 MES 去污性

Fig.3 Detergency of MES

此外, MES即使在低浓度下也具有较高的去污力, 这是 MES 的一大特征。而 LAS 和 AS 在低浓度下, 去污力明显降低, 这是因为 MES 基本表面活性性能优异的缘故。

2.2 抗硬水性

阴离子表面活性剂若遭遇到水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等多价离子时, 会使表面活性降低, 使去污效果恶化, 这已成为常识。一般家庭洗涤所用的自来水大约存在有 $50 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$ 的钙镁离子。对洗涤剂用的阴离子来说, 希望即使存在有钙镁离子也不要影响其表面活性 (抗硬水性)。图 4 为 Ter-O-Tometer, 人工污垢布, 在 25 °C、表面活性剂和碱的质量分数均为 0.027 条件下, 洗涤 10 min, MES 的抗硬水性。

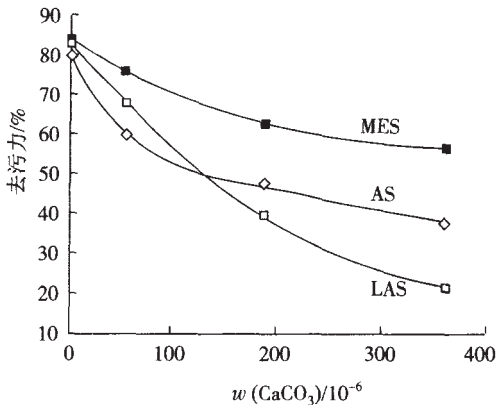


图 4 表面活性剂的抗硬水性

Fig.4 Anti- water hardness of surfactant

由图可见, 常用的表面活性剂 LAS 和 AS 随着水硬度的增加, 去污力明显地降低, 而 MES 几乎没有变化, 结论是 MES 的抗硬水性良好。其原因是, 即使 MES 与钙生成了盐, 也不会从溶液中析出。

2005 年 11 月 30 日~12 月 1 日在大阪召开的第

32 届洗涤剂研讨会上, LION 公司的永合由美子等人发表了题目为“在实际洗涤系统中 - 磺基脂肪酸甲酯的抗硬水性”的论文。关于 MES 的性能研究工作还在不断地深入之中。

2.3 酶稳定性

随着科学技术的不断进步, 衣料用洗涤剂越来越浓缩化, 每次洗涤的推荐用量也越来越少。其中, 酶就是一种以极少的用量就能明显地提高去污力的基材。现在酶的重要性正在越来越明显地显示了出来。酶能取代表表面活性剂, 将难以洗去的蛋白质污垢分解后, 使污垢方便地洗除。但是, 酶与溶液中的阴离子表面活性剂接触后, 有失活的倾向。

图 5 是表示在各种表面活性剂溶液中, 在表面活性剂质量分数为 $3.0 \times 10^{-2}\%$ 、蛋白酶浓度为 0.008 AU/L、pH 值为 10.5 和温度为 40 °C 条件下, 随时间变化而引起的酶活性的变化。LAS 和 AS 会使酶活性明显降低, 而 MES 不会降低酶的活性, 能够维持酶的高活性。正因为 MES 对酶的亲和力, 致使酶在洗涤剂溶液中能有效地发挥其活性作用。

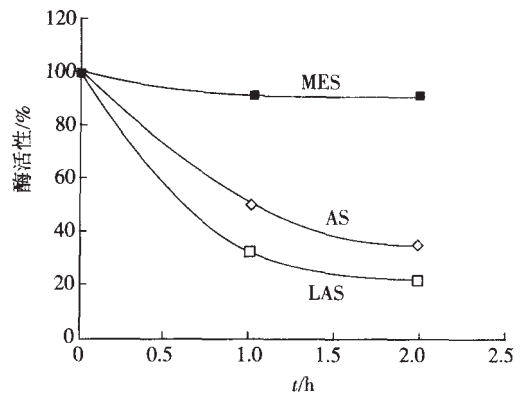


图 5 表面活性剂溶液中蛋白酶的稳定性

Fig.5 Stabilization of protease in surfactant solution

2.4 与常用表面活性剂的混合体系

MES 与其他常用表面活性剂复配时可发挥各自的特长。图 6 是在碱质量分数为 2.7×10^{-2} 、Terg-O-Tometer、人工污垢布、温度为 25 °C、水硬度为 5.4×10^{-5} (以 $CaCO_3$ 计), 洗涤 10 min 条件下, MES 与 LAS 的复配体系。结果表明: MES/LAS=1/1 的复配体系的去污力与 MES 单独使用时的去污力几乎相等, 而高于 LAS 单独使用时的去污力。此外, MES 的特征是在低浓度下也有去污力。图 7 为 Ter-O-Tometer、人工污垢布、在 25 °C、表面活性剂和碱的质量分数为 2.7×10^{-2} 条件下、洗涤 10 min, 测 MES/LAS 复配体系的抗硬水性。这个复配体系的

抗硬水性也与MES单独使用时相近。

洗涤剂60%的量,即可获得良好的去污效果。

3 结束语

MES在表面活性剂家族中的辈份不低于LAS和AES之类的常用品种,但是因为生产工艺技术难以突破以及天然油脂供应困难等难题而迟迟不能遍地开花结果。只是个别厂商,坚持多年的研究开发,产品经过市场的考验,证实MES确实是一个性能优异的产品。综合起来MES有如下几大优点:基本原料来自供应充沛的 C_{16-18} 脂肪酸。随着生物基因工程的不断进步,天然脂肪酸的供应将会更加充裕。耗用辅助原料少,只有三氧化硫、甲醇和氢氧化钠。不需耗用大量严重紧缺的石油资源。抗硬水性能好。2005年11月30日LION公司发表的论文对抗硬水性有新的论述。从分子结构来看,MES的安全性与环境亲和性都与表面活性剂的“元老”脂肪酸皂相仿。问题是在于,脂肪酸甲酯在磺化过程中容易水解、着色,但经过科研人员长期的努力,此老大难问题似乎已经解决。MES是日本LION公司的得意之作,在衣料用洗涤剂中大量使用MES已有悠久的历史。在最近上市的新产品“部屋干しトップ”中,主表面活性剂还是采用MES。在当前世界石油资源严重缺乏的形势下,更加显示出此工艺技术路线的优越性。

广州浪奇的这一英明的决策,不仅在股市上激起了一波浪花,也为我国沉闷的表面活性剂行业指出了一条“可循环、节能和环保”产品开发的思路,必定会得到政府主管部门和业内人士的全力支持。从战略高度开发表面活性剂,创建“节约型社会”,摘除洗涤剂污染大户的帽子,这都是表面活性剂行业面临的艰巨任务。

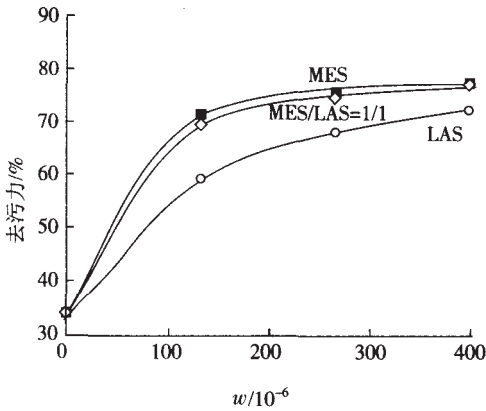


图6 MES/LAS混合系统的去污力
Fig. 6 Detergency of MES/LAS

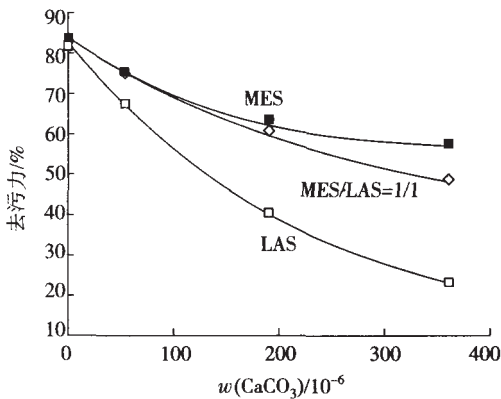


图7 MES/LAS复配体系的抗硬水性
Fig. 7 Anti-water hardness of MES/LAS

因此,复配体系可以弥补LAS在低浓度下去污力降低的缺点,也改善了其抗硬水性。这种MES/LAS复配体系的特性已应用在衣料用浓缩型洗涤剂中。在低浓度下,显示了高的去污力,用以往浓缩洗

Green surfactant accord with renewable, energy-saving and environmental friendly
—— - methyl ester sulfonate

LU Guang-chong

(KAWA KEN Fine Chemical Co. Ltd., Shanghai 200032, China)

Abstract: - methyl ester sulfonate (MES) is surfactant based on nature oil and fat. Compare with the traditional surfactant, MES has unique and outstanding performances. It's raw material is renewable and it has many advantages such as lower price and environmental friendly. It has great importance for the development of MES under the condition of petrochemicals shortage and the detergent environment problems. The production, performance as well as the actuality of MES are also introduced here.

Key words: anionic surfactant; - methyl ester sulfonate; application; review; prospect

陆光崇编译