

# 脂肪酸甲酯磺酸盐的制备、性能及应用研究进展

杜志平, 王万绪, 台秀梅

(中国日用化学工业研究院, 山西 太原 030001)

**摘要:** 脂肪酸甲酯磺酸盐是一种生物相容性好、去污力优良和抗硬水能力强的高效、低毒表面活性剂。简要介绍了脂肪酸甲酯磺酸盐的制备方法、物理化学性能及其在洗涤剂中的应用。

**关键词:** 脂肪酸甲酯磺酸盐; 制备; 性能; 应用

**中图分类号:** TQ423.11      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1006-7264(2012)04-0001-07

随着石油资源的快速消耗和人们环境保护意识的日益提高, 利用可再生资源生产与环境相容性好的表面活性剂, 已成为近 10 年来表面活性剂技术发展的方向之一。脂肪酸甲酯磺酸盐 (MES) 是以天然可再生原料, 如椰子油和棕榈油等油脂原料经磺化、中和后得到的, 具有良好的环境相容性和生物降解性, 以及可再生性、耐硬水性、去污力好、刺激性低和配伍性好等一系列优良性能<sup>[1]</sup>。因此, MES 成为当今国内外密切关注的有发展前途的廉价高效的表面活性剂和钙皂分散剂, 也是目前国际上公认的替代烷基磺酸钠 (LAS) 的第 3 代表表面活性剂。

MES 是 20 世纪 30 年代出现的一种可作为钙皂分散剂表面活性剂, 20 世纪 50 年代—20 世纪 60 年代国外一些公司开始了 MES 生产技术的开发, 但长期以来, MES 生产技术中产品二钠盐含量高和色泽深等问题没有得到很好的解决, 因而影响了其在洗涤剂中的推广应用。2000 年后, 国外公司如美国 Chemithon, Stepan, 意大利 Ballestra 以及日本 Lion 公司等称 MES 生产技术取得突破, 并实现了工业化生产, 但由于成本等因素推广缓慢。近几年, 随着石油价格的飞涨, 烷基苯价格出现了前所未有的高价位, 过高的成本和绿色化浪潮, 进一步刺激了 MES 的推广应用热情。据介绍, 目前 MES 的生产技术已经全面成熟。马来西亚 KLK, 国内浙江赞宇、南风化工和浪奇公司都声称, 他们的 MES 项目已经完成, 并有批量合格 MES 产品上市。据了解, KLK 的产品中添加了一定量的 4A 沸石。

## 1 MES 的原料及制备

### 1.1 原料

众所周知, MES 是以天然可再生油脂为原料经磺化、中和后得到, 其生产成本和产品价格受原料价格决定。由于碳链过长会导致 MES 的溶解性差等问题, 洗涤用品的原料以由 C<sub>12-14</sub> 组成的椰子油为优。由棕榈油甲酯 (碳链分布以 C<sub>16</sub> 和 C<sub>18</sub> 为主) 生产的 MES 在液体洗涤剂中应用时, 一般作为辅助表面活性剂, 与其他表面活性剂复配得到性能稳定的产品。

我国的植物油资源基本以 C<sub>18</sub> 的亚油酸为主, 工业用油脂的选择性少, 长期以来低、中 (C<sub>12-16</sub>) 甚至长碳链 (C<sub>16</sub> 以上) 油脂衍生物基本依赖进口。近 20 年来, 全球油脂产量增长很快, 尤其是棕榈油, 2000 年的产量就达到 1 740 万 t。按常理推断, 产量增加, 价格必然下降。然而, 与人们善良的愿望相反, 目前油脂的价格总体呈上升趋势, 2011 年曾经达到 2 万元/t 以上的高位。同时, 我国的生产企业在原料上过分依赖进口, 对市场经济下的价格起了很大的推动作用, 值得业内人士深思。目前, MES 被称为廉价表面活性剂, 就是基于天然油脂有一个合理的价位。但现在的情况, 并不像人们预计的那样乐观, 在市场驱动下, 追求利润的最大化永远是商人的唯一目标。而现在的经营活动中, 垄断的原料大公司和流通领域占据了大部分利润空间, 广大下游加工企业的日子很难过, 消费者也得不到多少实惠。

## 1.2 制备

MES 是以天然油脂为原料, 经过与甲醇发生酯化反应制得脂肪酸甲酯 (ME), 再经磺化、老化、再酯化脱色、中和、干燥和成型生产的阴离子表面活性剂。其中, ME 磺化是制备产品的关键步骤,  $\text{SO}_3$  气体磺化法是工业化生产的主要方法, 也是比较经济适用的一种方法。ME 与  $\text{SO}_3$  的磺化反应是在磺化器 (如降膜式磺化器) 中进行, 原料 ME 在磺化前必须先进行预处理, 使碘值小于 1, 以减少产品中脂肪酸甲酯二钠盐 (以下简称二钠盐) 的生成<sup>[2]</sup>。

ME 的  $\text{SO}_3$  气体磺化反应机理相当复杂<sup>[1,7]</sup>, 一般认为, 在反应过程中先后生成 2 种中间体。如图 1 所示,  $\text{SO}_3$  首先与羰基氧发生加合反应得到中间体 (I), 然后激活  $\alpha$  碳上的氢原子 ( $\alpha$ -H) 使其活化, 在第 2 摩尔  $\text{SO}_3$  的进攻下得到中间体 (II)。为了得到目的产物脂肪酸甲酯磺酸, 中间体 (II) 在离开降膜式磺化器前必须进行老化重排释放出 1 分子  $\text{SO}_3$  (可以继续与中间体 (I) 反应, 循环利用) 得到产品 (III)。由于生产中间体 (II) 需要 2 分子的  $\text{SO}_3$ , 所以  $\text{SO}_3$  必须过量才能使反应朝正方向继续, 这样有助于缩短反应时间, 提高转化率, 但  $\text{SO}_3$  量也不宜过高, 过高也会导致副反应发生。而且  $\alpha$ -H 反应活性较低, 在第 2 步反应时必须提高磺化温度, 因此副反应较多, 这也是 MES 产物色泽深的主要原因。如果前老化时间不够, 重排反应不完全, 那么在中和完成后 MES 的二钠盐含量必然高。

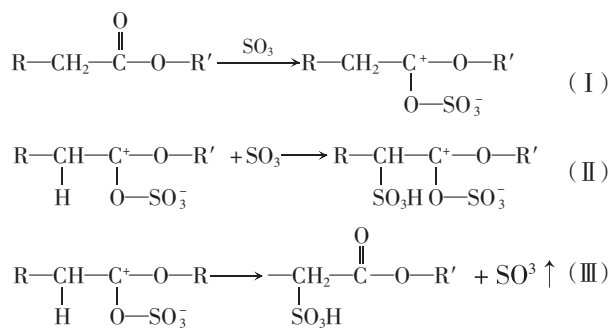


图 1 MES 制备过程  $\text{SO}_3$  气体磺化反应机理示意图

Fig. 1 Reaction mechanism of  $\text{SO}_3$  sulfonation

为了使老化过明显变黑的产物色泽达到工业化指标要求, 磺化反应结束后还需要进行漂白。据介绍, 利用一定比例的甲醇与过氧化氢混合使用, 使漂白反应在甲醇回流下完成, 控制温度可以达到比较理想的效果。甲醇的加入量一般在 8%~40%, 可以降低物料的黏度, 提高漂白效率, 并防止中和时局部碱浓度过高, 抑制二钠盐的形成。漂白后, 浅色的酸式产物

经中和生成高活性物含量的 MES, 然后干燥得到最终产品, 同时回收甲醇再循环利用。中和通常选用氢氧化钠水溶液, 需要控制温度 (45 °C) 和 NaOH 的浓度以及 pH 等, 以防止 MES 水解产生二钠盐。近年来, Chemithon 公司推荐使用固体中和剂, 据说可以生成高活性物的物料, 还能将二钠盐含量降低到 1% 以下。但是, Chemithon 转让给浪奇的技术仍使用氢氧化钠水溶液中和。纵观历史, Chemithon 的 MES 生产技术在我国曾转让数家 (占全世界的大多数), 基本没有成功的商品化产品问世, 却拖垮了这些公司。

可以看出, 生产 MES 的技术比醇、醇醚和烷基苯的磺化产品要复杂得多, 时间也要至少长 3 倍~4 倍。只有采用复杂的再酯化工艺、酸漂白、特殊的中和、甲醇回收和干燥系统等, 才能确保产品色泽浅, 二钠盐含量低。特殊的工艺、专业的训练以及专业维修是确保 MES 装置稳定、安全和高效运行的重要保障。这些问题, 必然使 MES 的生产成本比较高且技术难度大, 不易掌握, 在一定程度上阻碍了其发展。

## 2 MES 的物化性能

### 2.1 MES 的溶解性

不同碳链长度脂肪酸甲酯合成 MES 的 Krafft 点有比较明显的差别, 如表 1 所示。随着原料脂肪酸碳链的变长, MES 的 Krafft 温度升高。当棕榈基 ( $\text{C}_{16}$ ) 和硬脂基 ( $\text{C}_{18}$ ) 的 MES 以不同比例混合时, 可以出现一个 Krafft 温度最低点, 在  $\text{C}_{16}$  MES /  $\text{C}_{18}$  MES 的摩尔比为 1/3 处, 如图 2 所示。图 2 结果说明,  $\text{C}_{16}$  MES /  $\text{C}_{18}$  MES 混合体系比单一存在时溶解度低得多, 存在协同效应。中国日化院在研究中也发现,  $\text{C}_{16}$  MES /  $\text{C}_{18}$  MES 混合体系确实存在 Krafft 温度最低点, 而且混合物的摩尔比为 1/3。但是, 测得此 Krafft 温度为 20.6 °C, 比文献报道要高。许多天然脂肪酸甲酯是  $\text{C}_{16}$  和  $\text{C}_{18}$  等多组分的混合体, 所以这种原料生产的 MES, 可能具有更好的溶解性。MES 的 Krafft 温度还对其中二钠盐 (DS) 的含量非常敏感 (图 3), Krafft 温度基本随 MES / DS 比例的降低, 按比例升

表 1 不同碳链长度 MES 和 LAS 的 Krafft 温度比较

Tab.1 Comparison between MES with different carbon-chain and the Krafft temperature of LAS

表面活性剂	MES			LAS
	$\text{C}_{14}$	$\text{C}_{16}$	$\text{C}_{18}$	$\text{C}_{12}$
Krafft 温度 / °C	10	27	39	< 0

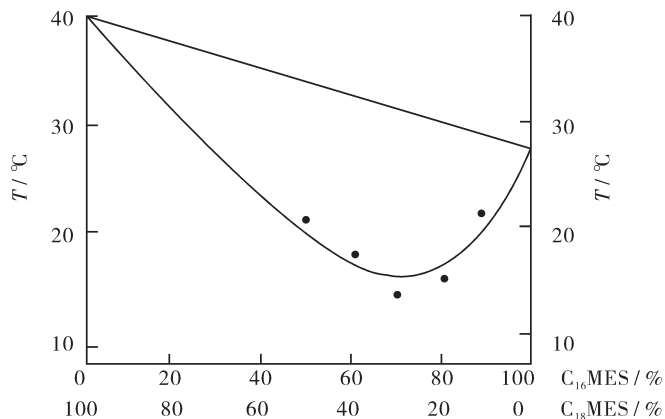


图 2 混合 C<sub>16</sub> MES / C<sub>18</sub>MES 的 Krafft 温度

Fig.2 Krafft temperature of the mixture of C<sub>16</sub> MES / C<sub>18</sub> MES

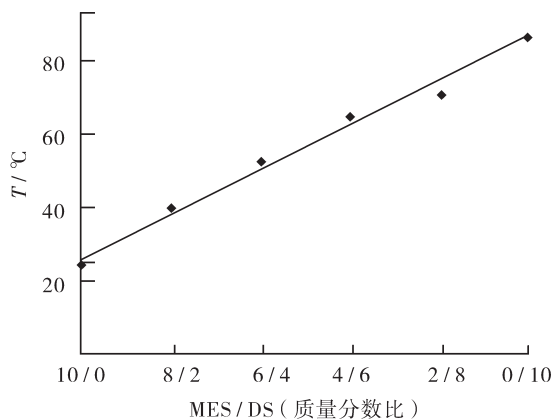


图 3 DS 含量对 MES 的 Krafft 温度的影响

Fig.3 Effect of the content of DS on Krafft temperature

高, 纯 DS 的 Krafft 温度很高, 超过 80 °C。

### 2.2 MES / DS 的表面张力

表面活性剂的表面活性, 一般可由其临界胶束浓度 (cmc) 和达到 cmc 值时所能降低水的表面张力的程度来衡量, cmc 越小, 水溶液的表面张力降得越低, 则表面活性越高。为了研究 MES 的表面活性, 测定了总浓度为 0.1% 时, 不同 MES / DS 配比情况下的表面张力 (见表 2)。可以看出, 随 DS 比例的提高,  $\gamma$  反而下降。但是, 当 DS 的含量为 100%, 表面张力又突然提高很大。研究还表明, MES 的 cmc 比洗涤剂中常用的直链烷基苯磺酸钠 (LAS) 约低一个数量级, 说明 MES 有很高的表面活性, 即使 MES 产品中存在较高含量的 DS, MES 仍表现出较高的表面活性。

### 2.3 MES 的抗硬水能力

MES 作为洗涤剂活性物使用的最大优点就是其抗硬水能力。不同原料制备的 MES 抗硬水能力也有

表 2 MES / DS 混合物的表面张力

Tab.2 Surface tension of MES / DS

MES / DS	10/0	9/1	8/2	7/3	6/4	5/5	4/6	3/7	2/8	1/9	0/10
$\gamma$	37.6	37.1	37.0	36.6	36.1	35.9	35.4	35.1	34.7	33.8	44.2

差异, 表 3 列出了几种不同碳链长度 MES 对 Ca<sup>2+</sup> 的稳定性, 即出现浑浊前一定浓度表面活性剂中 Ca<sup>2+</sup> 的浓度。MES 的 Ca<sup>2+</sup> 稳定性比常用阴离子表面活性剂 AS 和 LAS 要好得多, 硬脂基 MES 与 AES 相当接近, 而棕榈基和肉豆蔻基 MES 对 Ca<sup>2+</sup> 的稳定性则更高, 说明 MES 有很好的抗硬水能力。

表 3 MES 对 Ca<sup>2+</sup> 的稳定性影响 (表面活性剂浓度为 0.5%)

Tab.3 Effect of MES on Ca<sup>2+</sup> stability

表面活性剂	Ca <sup>2+</sup> 稳定性 / mg·kg <sup>-1</sup>
棕榈基甲酯磺酸盐	1 800
棕榈基乙酯磺酸盐	1 800
硬脂基甲酯磺酸盐	800
硬脂基乙酯磺酸盐	540
肉豆蔻基甲酯磺酸盐	1 800
AS	10
LAS	125
AES	900

### 2.4 MES 的水解稳定性

由于 MES 中存在酯基, 相对于其他阴离子表面活性剂, MES 在强酸强碱条件下水解稳定性差, 容易水解生成二钠盐 (DS), 影响其使用效果。为了考察水解问题对 MES 实际使用性能的影响, 有必要考察 MES 在各种条件下的水解稳定性。Henkel 的 Stein 等详细研究了温度和 pH 对 MES 水解稳定性的影响, 结果见图 4。可以看出, MES 在偏中性、低温条件下, 相对比较稳定。日本 Lion 公司的研究人员研究了浓度为 1% 的椰油基 MES 在 pH 值为 4 ~ 9 时回流 1 h、或在 50 °C 下储存 6 周情况下的水解稳定性, 认为该样品在如此条件下仍然没有出现明显水解。

最近测试了山东邹平福海油脂工业有限公司生产的 MES (20% 水溶液) 在不同 pH 值下的水解稳定性, 结果如表 4 所示。可以看出, 当 9.0 ≥ pH ≥ 4.5 时, 在 45 °C、储存 50 天该 MES 样品未出现明显水解现象。当 pH 达到 10 时, 开始出现水解现象, 随着储存天数的增加水解成二钠盐的含量逐渐增加, 与

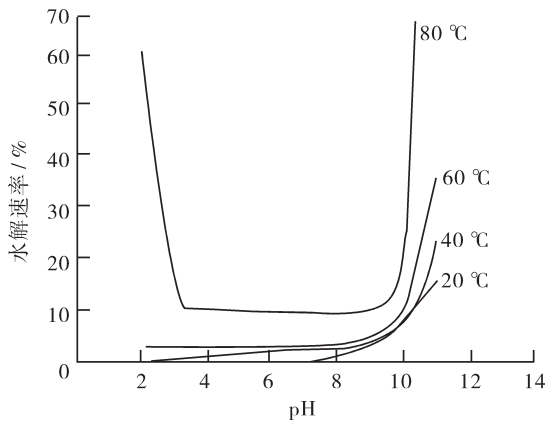


图 4 棕榈基甲酯磺酸盐 (3.4 g/L) 的水解速率  
Fig.4 Hydrolysis rate of palm and methyl ester sulfonate

表 4 山东邹平福海油脂工业有限公司生产 MES 在 45 °C 储存条件下的二钠盐 (DS) 含量

Tab.4 Content of MES disodium at 45 °C produce by Shandong Zouping Fuhai Oil and Fat Industry Co.Ltd.

项 目	DS / %					备 注
	0 天	10 天	20 天	30 天	40 天	
pH 4.5	2.58	2.48	2.71	2.61	2.55	45 °C, 封闭 条件
pH 7.0	2.61	2.70	2.65	2.59	2.60	
pH 8.0	2.60	2.55	2.73	2.51	2.47	
pH 9.0	2.68	2.68	2.66	2.56	2.78	
pH 10.0	2.62	3.52	5.71	6.75	8.23	

文献报道结果基本一致。

### 2.5 MES 的钙皂分散力

MES 最早的作用就是作为钙皂分散剂，美国农业部东区研究中心的科学家们对其做了数 10 年的大量的研究。表 5 为 MES 和 LAS 的钙皂分散力的对比结果，其 LSDR 为加到 100 g 油酸钠中刚好防止硬水中形成钙皂凝胶所用 MES (或 LAS) 的量，其数值越小，钙皂分散力越大。可以看出，MES 的钙皂分散力是 LAS 的 4 倍以上，说明 MES 是良好的钙皂分散剂。研究表明，MES 在体系中并不能防止钙皂的形成，而是与肥皂发生协同作用形成混合胶束，阻止

表 5 MES 和 LAS 钙皂的分散力

Tab. 5 Dispersing properties of calcium soap of MES and LAS

钙皂分散力	C <sub>14</sub> MES	C <sub>16</sub> MES	C <sub>18</sub> MES	牛油基 MES	LAS
LSDR	9	9	9	8	40

了钙皂沉淀的形成。MES 与肥皂之间存在一个最佳配比，可以获得最好的钙皂分散效果。

### 2.6 MES 的去污能力

MES 去污力强，去污力受水硬度的影响远小于 LAS 和脂肪醇硫酸盐 (AS)，在高硬度水中，仍具有良好的去污力。尽管 MES 和 LAS 一样，遇到钙、镁离子会生成沉淀，但 MES 具有良好的抗硬水性。其原因是 MES 遇到钙、镁离子后会形成一个亚稳态的胶束，在此胶束周围聚集着一定数量的钙、镁离子，并不影响 MES 的洗涤性能。MES 的去污力以 C<sub>16</sub>MES 去污能力最强，其次是 C<sub>14</sub> 和 C<sub>18</sub> MES。与 LAS 和 AS 相比，C<sub>14</sub> 和 C<sub>18</sub> MES 也会呈现出较高的去污能力。C<sub>14</sub> 和 C<sub>16</sub> MES 在较低浓度下表现出与较高浓度 LAS 同等的去污力，这一点有利于降低成本和减少洗涤污水对环境的影响。MES 是良好的钙皂分散剂，与肥皂配合可弥补肥皂不耐硬水、易形成皂垢的缺点，从而提高去污能力。酶可以提高洗涤剂的去污力，是洗涤剂中不可缺少的一部分，但大部分表面活性剂会影响酶的活性<sup>[2]</sup>，而 MES 与酶有良好的配合性。研究结果表明，MES 对碱性脂肪酶和蛋白酶的活性影响较小，而 LAS 和 AS 会显著降低酶的活性。MES 的无磷特性优于 LAS，在不含碱或三聚磷酸钠含量较少的情况下，LAS 的去污能力大打折扣，MES 却减效很少，所以特别适合于生产无磷 / 低磷环保洗涤剂。图 5 比较了各种阴离子表面活性剂去污能力。

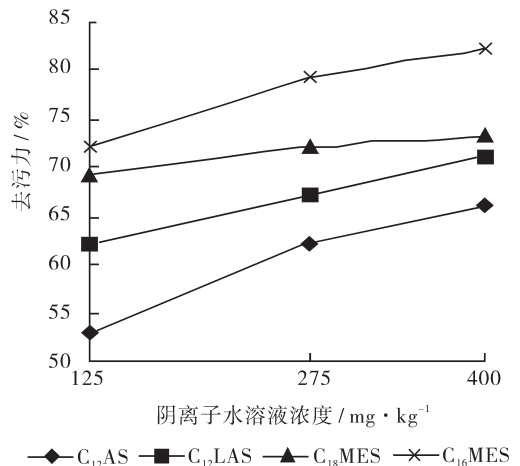


图 5 各种阴离子表面活性剂去污能力比较

Fig.5 Comparison of detergency of anionic surfactants

### 3 MES 在洗涤剂中的应用

MES 主要应用于钙皂分散剂、洗衣粉、餐具洗涤剂、香波、肥皂、工业用轻和重垢液体洗涤剂等领域。



### 3.1 MES 在洗衣粉中的应用

#### 3.1.1 无磷洗衣粉配方几种阴离子表面活性剂去污力的比较

MES 具有良好的去污力, 且随着水硬度的增加, MES 去污力下降趋势渐缓。在无磷洗衣粉配方中, 分别加入了  $w$  (活性物) = 10% 的 MES、AES、AOS 及 LAS, 调节 pH 为 9 左右, 性能见表 6 (水的硬度为 1 000 mg/kg)。结果表明, 在高硬度水中 (1 000 mg/kg), MES 显示出强大的洗涤去污优势, 去污力及钙皂分散能力均优于 LAS、AOS 及 AES 的配方产品。由于 pH 值得到控制, 抑制了 MES 水解生成二钠盐的速度, 所以使产品具有优良的稳定性, 储存半年后, 钙皂分散能力仍优于其他产品。因此, MES 可以应用在洗衣粉中。

表 6 添加不同阴离子表面活性剂的无磷洗衣粉

Tab.6 Phosphate free powdered detergent added different anionic surfactants

阴离子表面活性剂	洗净力 / %	钙皂分散力 / %	半年后洗净力 / %	半年后钙皂分散力 / %
MES	32.25	69.9	34.66	74.75
LAS	34.25	147.72	33.55	155.84
AOS	34.68	77.05	34.38	91.81
AES	35.08	79.35	34.45	93.65

#### 3.1.2 MES / LAS 基洗衣粉<sup>[9]</sup>

MES 与 LAS 混合后, 不仅降低了 MES 分子的有序度, 扰乱了 MES 的结晶, 降低了 MES 的 Krafft 点, 增加了 MES 的溶解度外, 对去污力也有一定影响 (如图 6 所示)。在 25 °C 时, 混合物的去污力随着 MES 的增加而成比例增强。而在 15 °C 时, 去污力曲线在 MES / LAS 为 1 : 1 时显示了最大值, 具有协同效应。

MES 有优异的抗硬水能力, 与 LAS 复配后, 能改善 LAS 的抗硬水能力 (如图 7 所示), 对 MES / LAS 混合体系而言, 去污力曲线靠近 MES 曲线一侧, 而远离 LAS 线, 说明加入 MES 后通过改善 LAS 对硬水的抵抗能力, 提高了去污力。

因而在保持同等去污力水平的情况下, 可以减少表面活性剂的用量, 表 7 是已商业化洗衣粉的配方对比, 采用 MES 作为主活性物后, 在保持同等去污力条件下总表面活性剂用量可以降低 20%。

### 3.2 MES 在液体洗涤剂中的应用

#### 3.2.1 MES 在餐具洗涤剂中的应用

MES 具有优良的去污能力、抗硬水能力和中等泡沫高度, 因此, 可以应用在餐具洗涤剂中。但由于

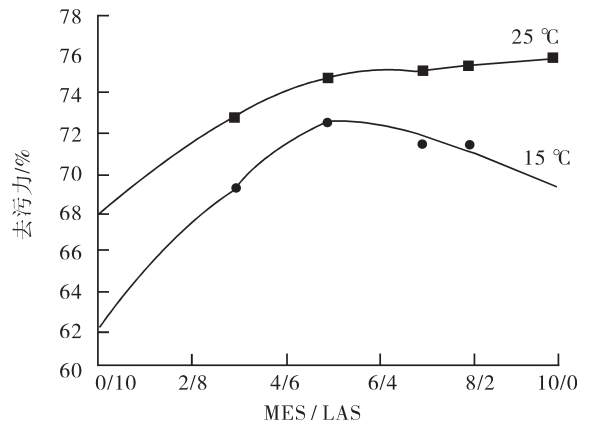


图 6 MES / LAS 混合物的去污力

Fig.6 Detergency of MES / LAS

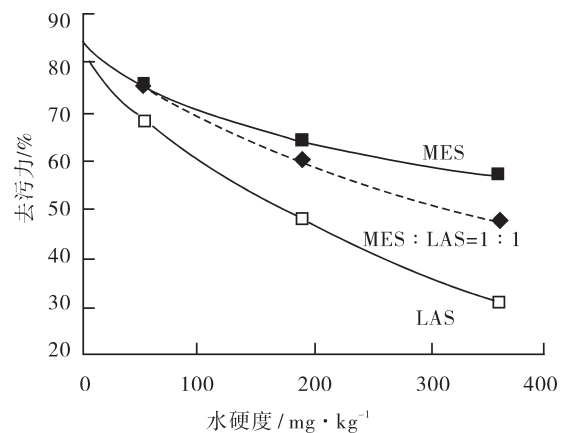


图 7 水硬度对去污力的影响

Fig.7 Effect of water hardness on detergency

表 7 含 MES 的洗涤剂配方比较

Tab.7 Comparison of detergent formulation containing MES

	LAS / %	MES / LAS / %
表面活性剂	30 ~ 40 (LAS / AOS 或 LAS / AS)	20 ~ 25 (MES 5 ~ 10)
沸石	15 ~ 20	15 ~ 25
碱性无机盐	20 ~ 30	15 ~ 25
酶	+	+
荧光增白剂	+	+

MES 的 Krafft 点高, 低温容易结晶, 在一定量的盐 (NaCl) 存在下, 当 MES 作为主要成分时会呈膏状, 所以, 在以 NaCl 为主要增稠剂的情况下, LAS 与 MES, AES 与 MES 都不能单独复配, 虽然可用 MES 部分取代 LAS 和 AES, 但由于只能作为辅助表面活性剂少量加入, 因此达不到预期的效果。赵建红<sup>[10]</sup>将 MES 应用在餐具洗涤剂中, 当 MES 与 LAS 的比例为 1 : 1 时, 餐具洗涤剂的去油率最高。在餐具洗涤剂中, 通常以氯化钠

作为增稠剂,氯化钠除了可以调节黏度外,还作为一种电解质影响表面活性剂的溶解度。研究发现,在使用单一表面活性剂的情况下, LAS 随着 NaCl 用量的增加,黏度下降,溶解度也下降; AOS 随着 NaCl 用量的增加,黏度下降;而 AES 随着 NaCl 用量的增加,溶解度明显下降。但 MES 则随着 NaCl 用量的增加,黏度增加,溶解度也没有受到明显的影响。在含 MES 的二元、三元复配体系中, NaCl 的加入具有明显的增稠效果,黏度明显增加。因此,将 MES 应用于餐具洗涤剂中,去油率和黏度明显提高,但泡沫能力下降。

### 3.2.2 MES 在衣料用液体洗涤剂中的应用

目前,非结构型重垢液体洗涤剂使用的表面活性剂各国不尽相同,美国和日本大量使用非离子表面活性剂 AEO 和阴离子表面活性剂 AES,而欧洲使用阴离子表面活性剂 LAS、肥皂和非离子表面活性剂 AEO 的三元复配物<sup>[5]</sup>,总活性物含量高达 30% 以上。从配伍方面考虑,所用的阴离子表面活性剂的 Krafft 点都很低 ( $Krafft < 0$ ),易于配伍且储存稳定性好,而用 MES 全部取代 LAS 或 AES,并与 AEO 类表面活性剂复配,虽可降低 MES 的 Krafft 点,但配方的低温稳定性还是比较差,不利于终端产品的市场化。尽管采用水溶助剂和特殊的非离子表面活性剂可加大 MES 在配方中的含量,但含量大还会存在低温储存稳定性差的问题,尤其在配置浓缩型的液体洗涤剂方面。含 MES 的液体洗涤剂中,水溶助长剂的选择和含量对配方影响很大。另一方面,由于 MES 的水解稳定性,在 pH 为 10 以上, MES 很容易水解形成二钠盐。范伟莉等研究了在碱性液体洗涤剂中 MES 的水解性,在 10% 的碳酸钠溶液中 1 天的水解率可达 28.87%<sup>[16]</sup>。

### 3.2.3 MES 在香波中的应用

MES 有丰富的泡沫,手感好,对皮肤温和,而且有极佳的增稠效果。表 8 给出了用不同阴离子表面活性剂配制的香波的性能比较。同样的配方,阴离子表面活性剂活性物质量分数均为 8%,其他 3 款香波均为低黏度液体,加 MES 的香波黏度大大增加。含有 MES 的香波可改善由于脱脂过强造成的表皮细胞和毛发鳞片等损伤。而且 MES 配制的香波呈珠光型,乳质稳定。洗后的头发梳理性好、松软,有油光感。一般来说,在香波中使用 5% 的 MES,就会使洗后头发梳理性有明显的改善<sup>[17,18]</sup>。

### 3.3 MES 在肥皂中的应用

MES 与肥皂一样,原料都来自天然油脂,因此,

表 8 香波的性能比较

Tab.8 Performance comparison of shampoo

香 波	泡沫高度 / mm		黏度 / mPa·s
	起始	5 min 后	
加 MES	105	104	1 187.5
加 LAS	44	43	8.6
加 AOS	118	118	7.6
加 AES	137	137	40.2

注:阴离子表面活性剂活性物质量分数为 8%

其与肥皂具有较好相容性。MES 的抗硬水能力很强,对钙、镁离子分散性好,抗再沉积能力强,而肥皂的抗硬水能力很差,如果在肥皂中加入一定量的 MES,将会大大提高肥皂的抗硬水能力。有研究表明,在肥皂中加入 MES 的质量分数为 1/6 ~ 1/10 时,在硬度为 1 500 mg / kg 的硬水中洗涤衣物,去污力可增加 4 倍 ~ 8 倍。另外,加有 MES 的肥皂在研磨、出条时都很方便,洗涤过程中不糊烂。

## 4 结语

综上所述,经过多年的不懈努力, MES 的生产技术及应用研究都取得了很大进展,基本达到了在洗涤剂中推广应用的水平。但是, MES 的大量使用还有赖于其价格性能比的进一步提高,天然油脂产品价格的全面攀升将会成为阻碍 MES 发展的不利因素。然而,不可否认, MES 与 LAS 相比,在洗衣粉配方中去污性能更好,特别是在高硬度、低温和低浓度条件下以及使用 4A 沸石的无磷配方中, MES 更具明显的优越性。MES 的水解问题也可以通过适当途径加以抑制。

### 参考文献:

- [1] MAURER E W, WELL J K, LINFIELD W M. The biodegradation of esters of  $\alpha$ -sulfo fatty acid [J]. Journal of American Oil Chemists' Society, 1977(54): 582-583.
- [2] 于朝云. 洗涤剂脂肪酸甲酯磺酸钠盐的制备简介 [J]. 生化与医药: 化工之友, 2007(13): 48.
- [3] 毛立新. 制备硬脂酸甲酯磺酸盐的研究 [J]. 河南化工, 2001(11): 17-18.
- [4] 诺曼 福斯特. 脂肪酸甲酯磺酸盐的产业化 [J]. 日用化学品科学, 2005, 28(8): 7-8.
- [5] LIU Xiaobing, BO Hongguang, MA Yue, et al. An improved fuzzy approach to planning and scheduling problems in hybrid distributed MES [J]. Lecture Notes in Computer Science, 2006, 42: 929-932.

(下转第 13 页)

- 日用化学工业, 1997(1): 8-12.
- [14] 孙明和, 黄亚茹, 方银军, 等. 脂肪酸甲酯磺酸盐的产业化开发 [C]. 北京: 中国工程院第 88 场工程科技论坛论文集, 112-115.
- [15] 朱传勇. 脂肪酸甲酯磺酸钠的合成 [J]. 化学与粘合, 2000 (2): 71-74.
- [16] 诺曼福斯特. 脂肪酸甲酯磺酸盐的产业化 [J]. 日用化学品科学, 2005, 28(8): 7-9.
- [17] 徐建敏, 张蕾. 脂肪酸甲酯磺酸盐 (MES) 的生产与应用 [J]. 中国洗涤用品工业, 2005(3): 70-74.
- [18] 王志刚, 邓龙辉, 卢志敏. MES 在浓缩洗衣粉中的应用研究 [J]. 日用化学品科学, 2010, 33 (4): 31-34.
- [19] 赵建红. 脂肪酸甲酯磺酸盐 (MES) 在洗涤剂中的应用研究 [J]. 中国洗涤用品工业, 2007 (1): 65-67.
- [20] 高战备. MES 的性质、合成及在洗涤剂中的应用 [J]. 中国洗涤用品工业, 2007 (5): 40-48.
- [21] 腾伟林. MES 在衣物洗涤剂中的应用研究 [J]. 中国油脂化工, 2011(4): 8-13.
- [22] 沈兵. 脂肪酸甲酯磺酸钠在餐具洗涤剂中复配性能的研究 [J]. 中国油脂化工, 2011(4): 14-18.
- [23] 徐含飞, 夏雄燕. 脂肪酸甲酯磺酸钠在个人清洁用品中的应用 [J]. 中国洗涤用品工业, 2010 (2): 72-74.

## Research and application progress of fatty acid methyl ester sulfonates

LI Li, ZHU Yong-chuang

(Guangdong Research Institute of Petrochemical industry, scientific research and development center, Guangzhou, Guangdong 510665, China)

**Abstract:** State of development of methyl ester sulfonates (MES) were related. Their excellent washing property, biodegradability and green environment protection performance were introduced. The development and technology of MES at home and abroad were reviewed, and the future trends were prospected as well. Due to increasingly tension of oil resource, more attention will inevitably be paid to traditional oil / fat chemical area. The natural oil based surfactant MES must be of market competence because of the rich source of feedstock, the cost-effective advantage and the broad application.

**Key words:** fatty acid methyl ester sulfonate; performance; current situation; development

(上接第 6 页)

- [6] COHEN L, TRUJILLO F. Synthesis, characterization, and surface properties of sulfoxylated methyl esters [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 1998, 1 (3): 335-341.
- [7] COHEN L, TRUJILLO F. Performance of sulfoxylated fatty acid methyl esters [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 1999, 2 (3): 363-365.
- [8] COHEN L, SOTO F, LUNA M S. Sulfoxylated methyl esters as potential components of liquid formulations [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2001, 4(2): 147-150.
- [9] COHEN L, SOTO F, PRATESL C, et al. Sulfoxidation of fatty acid methyl esters: conversion and selectivity [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2006, 9 (1): 47-50.
- [10] 刘达, 薛伟, 杨松, 等. 氯磺酸制备脂肪酸甲酯磺酸盐的研究 [J]. 广州化工, 2010, 38 (3): 62-65.
- [11] 高欢泉, 于文. MES 的性能和提纯以及在液体洗涤剂中的应用 [J]. 日用化学品科学, 2010, 33 (1): 28-33.
- [12] 徐培鸿.  $\alpha$ -磺基脂肪酸甲酯的物理化学性能综述 [J]. 山东化工, 2002, 31(6): 25-29.
- [13] Yoneyama, Yuji. Palm Oleochemicals for use in detergent - L ion's perspective on the application of methylester sulfonate [C]. Proceedings of the 1996 PORM International Palm Oil Congress, 1996.
- [14] 赵建红. 脂肪酸甲酯磺酸盐 (MES) 在洗涤剂中的应用研究 [J]. 中国洗涤用品工业, 2007 (1): 65-67.
- [15] 章永年, 梁治奇. 液体洗涤剂 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.
- [16] 范伟莉, 张彪, 何萍. 脂肪酸甲酯磺酸盐在洗涤剂中的应用性能研究 [J]. 应用化工, 2008, 37 (7): 830-833.
- [17] 蒲敏, 洪瑞金, 李娜, 等.  $\alpha$ -磺基脂肪酸甲酯 (MES) 的性能与应用 [J]. 宁波化工, 2009 (1): 20-26.
- [18] 高战备. MES 的性质、合成及在洗涤剂中的应用 [J]. 中国洗涤用品工业, 2007(5): 40-45.

## Synthesis, property and application of fatty acid methyl ester sulfonate

DU Zhi-ping, WANG Wan-xu, TAI Xiu-mei

(China Research Institute of Daily Chemical Industry, Taiyuan, Shanxi 030001, China)

**Abstract:** MES is a high-efficient, low-poisonous surfactant. It has good properties in compatibility, anti-hardwater and detergency. Synthesis, property and application in detergent of fatty acid methyl ester sulfonate are discussed.

**Key words:** fatty acid methyl ester sulfonate; synthesis; property; application