

关于 MES 性能与应用的疑惑、诀窍和前景

Jorge Aparicio, Brian W MacArthur, Wm Brad Sheats, Burton J Brooks

(凯密桑公司, 华盛顿州 西雅图, WA 98053)

摘要: 文献报道了 MES 的许多优点, 也提到其性质上可能存在的某些缺点。比如, 研究表明纯组分 MES 的浊点高于其他阴离子表面活性剂, 于是怀疑 MES 的溶解性可能会限制其在冷水中的洗涤。再则, MES 的水解稳定性低于其他阴离子表面活性剂, 这可能是 MES 的另一个主要缺点。拟探讨这些问题, 并将提出一些证据, 以表明 MES 实际上是一种卓越的表面活性剂, 完全可以配方出适用于低温洗涤的洗涤剂产品。介绍了一些采用 MES 为主要表面活性剂生产洗衣粉和液洗剂的工艺。

关键词: MES; 性能; 应用; 浊点; 水解

中图分类号: TQ423.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-7264(2012)04-0014-06

1 MES 的性能

为了清晰起见, 用“MES”专指 1 位脂肪酸甲酯磺酸盐的单钠盐, 并且用“65 : 35 = C₁₆ MES : C₁₈ MES”来代表该 MES 活性物所含 C₁₆MES 与 C₁₈MES 的比率是 65% : 35%。

在 20 世纪 60 年代发表的早期文献多集中于脂肪酸甲酯的制造方法, 也涉及一些纯组分 MES 的性能^[1,2]。到了 20 世纪 70 年代, 发表了一些进一步研究制造浅色 MES 的方法及其性能的文献^[3-6]。这些研究开发了用 SO₃ 作为磺化剂磺化脂肪酸甲酯工艺的化学机理。在 20 世纪 90 年代, 开始出现如何将 MES 应用于洗涤剂的文献^[7-9]。在专利文献中, 大量出现了制造 MES 的商用工艺, 例如日本狮子公司^[10,11], 德国汉高公司^[12,13], 和美国凯密桑公司^[14-16]。迄今, 生产 MES 的工厂已经运行多年, 所以已经很容易得到原料甲酯和 MES 活性物, 以及市售产品来做进一步的研究。许多文献介绍了 MES 的性能, 尤其是它的许多优点, 其中一些要点回顾如下。

2 MES 的突出优点

Satsuki^[7]提供了 MES 性能与其他表面活性剂对比的数据。他研究了 MES 同系物中各个纯组分在温水 (25 °C 和 40 °C) 洗涤中与 LAS 和 AS 的对比, 如图 1。Satsuki 在 25 °C 的中等硬度洗涤水和 40 °C 的高硬度洗涤水中, 对比了 MES 与 LAS 和 AS 的表面活性剂浓度与其去污力的关系。图 2 显示 MES (采用的

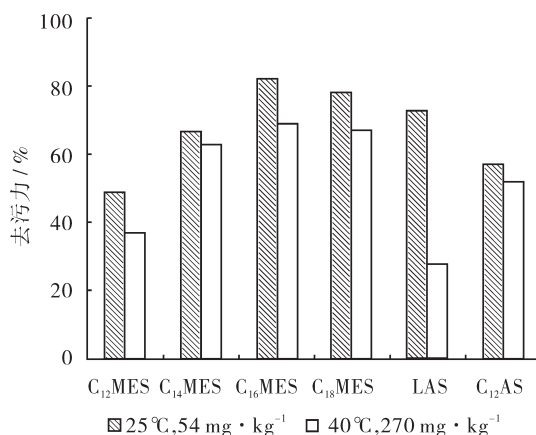


图 1 MES 碳链长度对去污力的影响^a

Fig.1 Effect of MES carbon chain length on detergency

a: Terg-O-Tometer, 人造污渍 (棉布), 25 °C 和 40 °C, 液量比为 30 倍, 水硬度为 54 mg / kg 和 270 mg / kg (CaCO₃), 表面活性剂浓度为 270 mg / kg, Na₂CO₃ 为 135 mg / kg, Silicate 为 135 mg / kg。

是 C₁₄ MES : C₁₆ MES) 在低得多的浓度下就可以达到同等的去污力, 明显优于其他表面活性剂。

Satsuki 也展示了水的硬度对去污力的影响, 见图 3。在广阔的硬度范围内, MES 的去污力比其他表面活性剂都优越。Satsuki 还展示了不同表面活性剂对酶活性的影响, 见图 4。显而易见, MES 对酶的活性影响最小。

Satsuki 报告了 MES 和 LAS 生物降解试验的结果。他报告了总碳与亚甲兰随时间的变化关系, 见

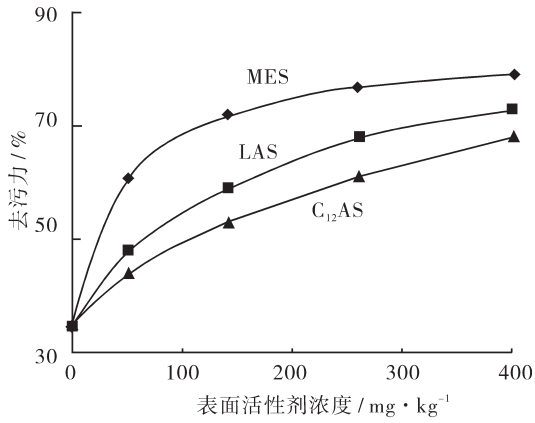


图 2 表面活性剂浓度与去污力的关系^b

Fig.2 Relationship of detergency and surfactant concentration

b: Terg-O-Tometer, 人造污渍, 25 °C, 水硬度为 54 mg/kg (CaCO₃), 表面活性剂浓度为 0 ~ 400 mg/kg, Na₂CO₃ 浓度为 135 mg/kg, Silicate 浓度为 135 mg/kg。

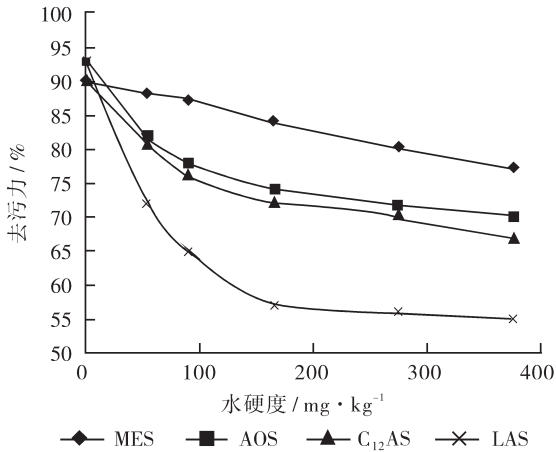


图 3 水的硬度对去污力的影响 (磷酸盐配方)

Fig.3 Effect of water hardness on detergency (phosphate-built formulation)

图 5 与图 6。MES 可以在一天之内基本降解完, 其降解速度明显快于 LAS。

Drozd^[9] 则从另一个角度集中研究了中等碳链 MES 在家用洗涤剂中的性能。在众多的优点中, 他特别提到了如下一些对人类和环境有益的因素: ① 是可再生来源的衍生物; ② 对皮肤温和; ③ 不会使人类皮肤过敏; ④ 不会使人类皮肤发炎; ⑤ 口服无毒; ⑥ 可生物降解; ⑦ 实际上对水中有机物无毒; ⑧ 不含已知有安全问题的副产物。

Drozd 讨论了 MES 作为表面活性剂的性能, 指出其可以降低表面张力, 泡沫性与润湿性很好, 溶解性良好并且对其他表面活性剂有良好的增溶能力, 耐硬水性好, 是优良的钙皂分散剂, 并且与酶兼容性好。

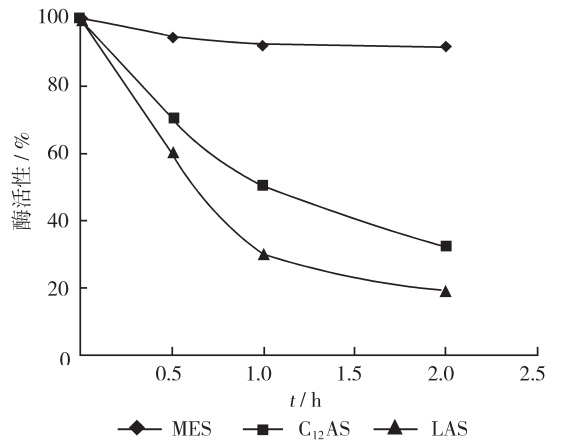


图 4 表面活性剂浓度对 Protease 酶活性的影响^c

Fig.4 Effect of surfactants on protease activity

c: 表面活性剂浓度为 300 mg/kg, Protease (酶浓度) 为 0.008 AU/L, pH 为 10.5, 温度为 40 °C。

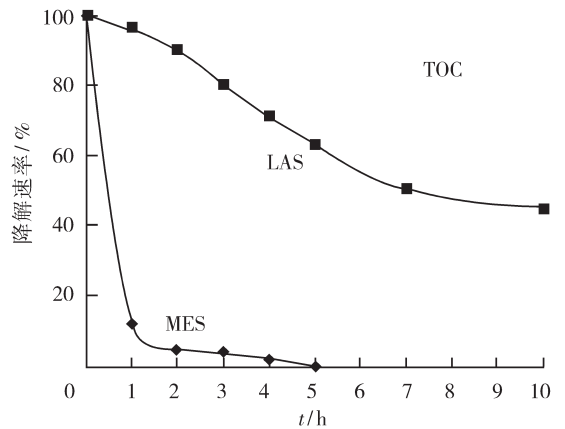


图 5 表面活性剂的生物降解速度 (总碳)

Fig.5 Biodegradation of surfactant (TOC)

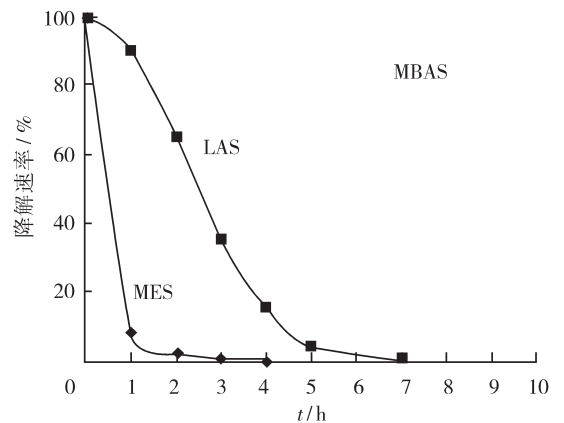


图 6 表面活性剂的生物降解速率 (亚甲兰)

Fig.6 Biodegradation of surfactant (methylene blue)

Drozd 提供了在中等硬度水中去污力的数据 ΔR , 该标准洗涤试验是用 $C_{12}\sim C_{18}$ 不同碳链 MES 配方的洗涤剂与 LAS 作对比, 见图 7。该图显示碳链较长的 MES 比碳链较短的 MES 和 LAS 去污力强。

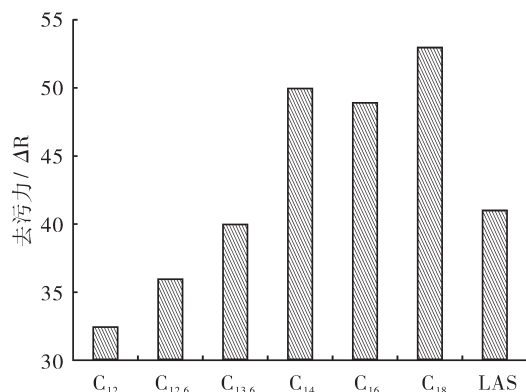


图 7 MES 在中等硬度水中污渍去污力

Fig.7 Detergency of methyl ester sulfonates in moderately hard water

基于这些研究, 不难理解为什么 MES 在洗涤剂业界日益引人注目。作为基本的表面活性剂之一, MES 可以为洗涤剂带来许多变化。在成本、性能、对人类和环境安全等方面, MES 都超越了其他表面活性剂。然而, MES 也还有少数几项性能常常被视作相对的缺点。例如, 较长碳链的 MES, 包括 C_{16} 和 C_{18} , 或其混合物 C_{16-18} MES, 显示出比其他常用表面活性剂, 如 LAS 和 AS 较高的浊点。在提到该性能时, 往往是指纯表面活性剂的溶解性, 并且认为这将使得 MES 难以在冷水洗涤剂配方中应用。但是, 这种观点并不真实。某些研究者在提到 MES 的水解稳定性时, 也类似地将其作为相对的缺点。在此, 想强调的是这些所谓缺点都不难克服。所以, 请大家共同关注这些疑虑, 以便一起来澄清。

3 MES 的第 1 个疑似缺点: 溶解性相对较差 (浊点)

在许多研究 MES 性能文献中, 都可以找到关于临界胶束浓度与浊点温度的讨论。这些性能是所有表面活性剂应用于洗涤剂的基础。表面活性剂都具有独特的分子结构, 即含有一个亲水基和一个憎水基。一个典型的例子是一个阴离子表面活性剂含有一个连接在一个长碳氢链上的磺酸基, 如 LAS, AS 或 MES。磺酸基是亲水基, 而碳氢链即为憎水基。这种结构使得表面活性剂分子在水溶液中表现出独特的性能, 去污性能即为其中之一。值得注意的是, 在某些其他的应用中, 油溶解性可能是要点, 如润滑油。

3.1 表面活性剂的溶解性

我们可以把一个平衡状态的水溶液想象成许多纯的表面活性剂晶体覆盖着水, 并且存在一个水—空气的界面。表面活性剂的分子将溶解于大量的水中, 直至达到饱和浓度, 而该饱和浓度只与该物系的温度有关。如果从低温开始 (比如 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$), 可以画出溶液中表面活性剂浓度与温度的关系曲线图。随着温度的增高, 表面活性剂的浓度通常会呈线性增长, 直至达到临界胶束浓度 cmc。第一个胶束在该温度下形成。一个胶束是一群表面活性剂分子的集聚, 使其亲水基朝外, 而憎水基朝内。胶束可以是球形, 椭球形, 圆柱形, 甚至碟形。浓度对温度的曲线斜率在 cmc 处急剧改变。在较高的温度下, 表面活性剂会形成越来越多的胶束, 从而迅速提高溶液中表面活性剂的浓度。浊点 (Krafft 温度) T_k , 就是溶解性—温度曲线上 cmc 处的温度。已经开发出各种测量浊点 T_k 的方法, 所以文献中的浊点 T_k 数据也略有出入。

浊点有益于表述某种表面活性剂的相对溶剂性, 因为希望在典型的水洗过程中存在胶束。希望在洗涤溶液中有大量表面活性剂分子, 并且能够移动和溶解污渍。所以必须注意清洁剂所使用的温度, 要求表面活性剂的浊点低于该洗涤温度。

纯组分 MES 的浊点在文献^[2, 17]中有报导, 通常是随分子量或碳链的增加而增高。纯 C_{16} MES 的浊点 T_k 是 $28\text{ }^{\circ}\text{C} + 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, 而纯 C_{18} MES 的浊点 T_k 是 $40\text{ }^{\circ}\text{C} + 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这些数据是文献报导中能够找到的最高的浊点 T_k 。其他文献中给出的浊点 T_k 往往低得多, 比如 Satsuki 的文献^[7]。有出入的原因可能是分析方法和/或采样纯度不同。这些数据表明纯的 MES 溶液不能成为有效的洗涤剂, 尤其是不能适用于冷水洗涤。因此 MES 的相对较高的浊点 T_k 常常被提到是一个缺点, 这正是本文拟重点讨论的第一个问题。能否找到某种方法使 MES 可以用于冷水洗涤呢?

3.2 在冷水洗涤中的 MES

Schambil^[9]讨论了纯 C_{16} MES 与纯 C_{18} MES 的混合效应对其浊点的有益影响。如 Schambil 提供的图 8 所示, 在 C_{16-18} MES 的混合物中, 存在一种低共溶现象, 能压低该混合物的浊点 T_k 。图 8 显示 C_{16-18} MES 的最低 T_k 大致在混合比为 65 : 35 和 70 : 30 之间。在该区间内的 T_k 值约为 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

重要的是由天然棕榈硬脂得到的 MES 正好是符合该 C_{16} 与 C_{18} 混合比的 MES。因此, 天然棕榈硬脂, (经过蒸馏, 但是不需要分馏) 将能得到最易于溶解的 MES, 所以最适合于冷水洗涤剂的配方。

人们早已知道, 不同表面活性剂的混合也会显著

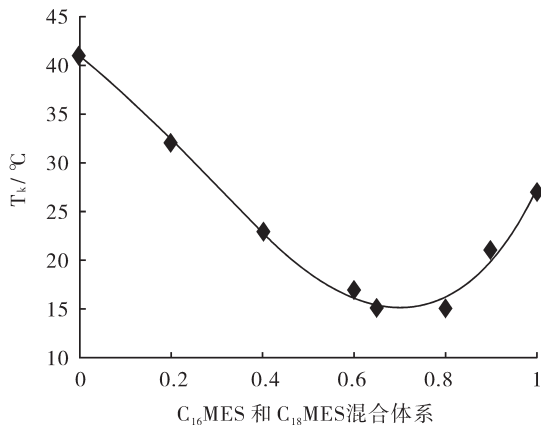


图8 低共溶能压低纯 C₁₆MES 与纯 C₁₈MES 混合物的浊点

Fig.8 Eutectic depression of the krafft point in mixtures of pure C₁₆ MES and pure C₁₈ MES

降低其浊点。Yoneyama^[8]报道了 LAS 与 MES 混合物的浊点,如图 9 所示。显而易见, LAS 与 MES 的比为 80 : 20 混合物的浊点是 0 °C。

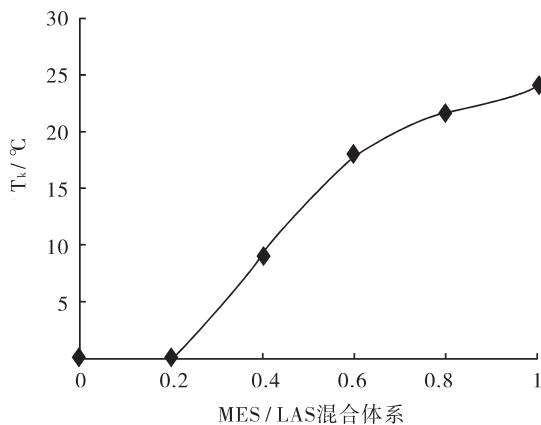


图9 MES / LAS 混合物系的浊点

Fig.9 Krafft point of MES / LAS mixed system

值得注意的是,该图显示纯 MES 的浊点约为 25 °C,说明该实验用的是 C₁₆MES。如果采用的是 65 : 35 的 C₁₆MES : C₁₈MES,它与 LAS 混合后的浊点会更低,从而可以在配方中采用更高比例的 MES。

Yoneyama 还提供了 MES 与 AE (非离子表面活性剂) 混合物系的浊点曲线,如图 10 所示,当 MES : AE 为 40 : 60 时,其浊点为 0 °C ~ 2 °C。

这些曲线证明,在混合表面活性剂的水溶液中,出现一种独特的现象,各种表面活性剂相互助溶,进而形成该混合物独有的混合胶束及其独具的 cmc 和浊点。该混合物表现的像一个新的表面活性剂,具有其各个组分的综合性能。研究显示,采用二元,三元

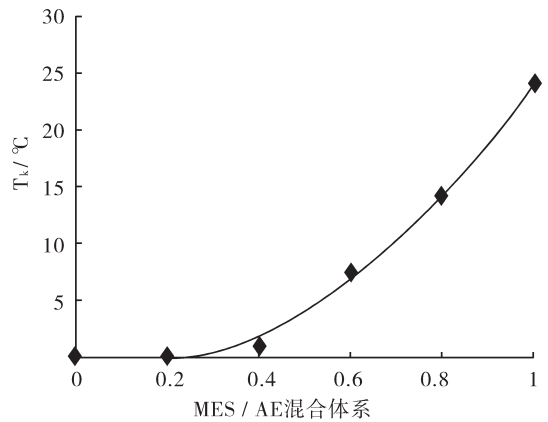


图10 MES / AE 混合物系的浊点

Fig.10 Krafft point of MES / AE mixed systems

或多元的带支链的或线性的阴离子或非离子表面活性剂的复配,可以得到有益的效果。所以,实际上洗涤剂配方都具有自己独特的性能,人们可以为 MES 设计特别的应用配方。

3.3 采用 MES 的冷水洗涤配方

为了在 10 °C 或再稍微低一些的相对较硬的冷水中洗涤,可以把阴离子表面活性剂或非离子表面活性剂与 MES 混合,或者同时使用带支链的或线性的表面活性剂,以取得互补的效应,比如将浊点压低到 5 °C 以下。在其溶解性增强之后,就可以开发出适用于冷水条件下洗涤的洗涤剂配方。

恰如所料,出现一些专利介绍采用较长碳链 C₁₆和 C₁₆₋₁₈MES 于冷水洗涤剂的配方。于是,在 Hecht 的文献^[8]中,找到许多二元配方,都是 MES 与非离子表面活性剂,或带支链的表面活性剂,或带有烷基或醇基的硫酸盐的混合物。也介绍了一些 LAS 与 MES,带有或不带有支链的表面活性剂的二元或三元表面活性剂体系的配方。还有一些 4 种或 5 种表面活性剂混配的实例。有专利提到,各种混合物的浊点由一种相图分析技术来测定,其原理是扫描总表面活性剂浓度 1% 的水溶液中的散射光。介绍了一些浊点低于 5 °C 的配方,提供了一些范例。

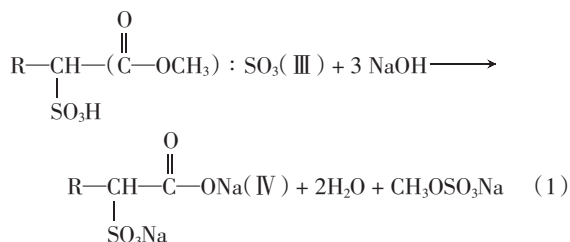
MES 当然也可以适用于温水或热水洗涤。作为一种优良的表面活性剂,不要忘记所有介绍过的 MES 的杰出优点。

4 MES 的另一个疑似缺点: 水解稳定性带来的限制

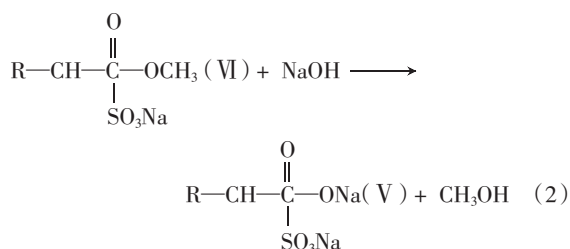
在介绍脂肪酸甲酯磺化机理的文献^[9]中早已提到了 MES 的水解稳定性问题。磺化工艺的目标是尽量提高 MES 中单钠盐的收率,减少二盐的生成。二盐

尽管也计入活性物的总量,但是由于其去污力差,往往被看作是收率的损失。所以二盐的含量越低越好。

根据反应式(1),甲酯磺化时由中间体(III),一个甲酯磺酸与一个三氧化硫分子的加合物可以生成二盐。将该中间体中和可以直接得到二盐(IV)。所以在磺化后必须在足够的温度和时间下,将磺化混合物充分老化,使加合物中的三氧化硫完成反应,以尽量降低中间体(III)的含量。



只要遇到合适的条件,所期望的MES单钠盐(VI)也会在随后的中和过程中,以及其应用过程中,进一步水解,如反应式(2)所示。其水解的产物是二盐和甲醇。



因此,为了尽量降低二盐的含量,不但必须在中和和前尽量完成加合物生成甲酯磺酸的反应,而且必须精确控制漂白和中和的条件,以避免MES转化为二盐和甲醇。

关于MES水解稳定性的研究往往把MES的水解速率表述为pH值的函数,再按照不同的温度做出一组曲线。一组典型的这种曲线图取自Stein的文献^[9],示于图11。在中等温度下,MES在pH为9.5或10以下是稳定的。在较高的温度下,比如80℃,由该曲线可以看出,在pH低于3或高于9.5时,水解速率发生。

如图所示,MES需要维持其pH在它稳定的范围内。MES不喜欢过高或过低的pH,而且当温度升高到超过典型的室温时,其水解速率会加快。请注意,洗涤剂的应用过程都是在相对较短的时间内完成,所以只要洗涤介质的pH值控制适当,MES的活性应该能够稳定,而不会出现问题。

在凯密桑公司的中试装置上,做过各种甲酯原料的磺化,几乎和我们的大型生产装置的操作条件完全一样,其结果是我们有各种MES的产品存放了不同

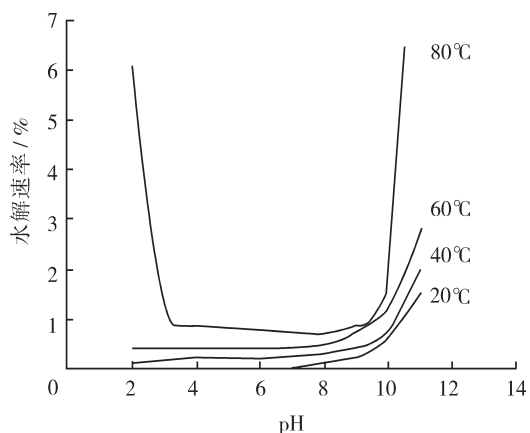


图 11 棕榈仁油甲酯磺酸盐的水解速率

Fig. 11 Rate of hydrolysis of palm kernel methyl ester sulfonate

的年月。这些产品新鲜时都作过分析。于是我们分析一下一些已经存放多年的MES样品,看看有什么变化,或许是有益的。一个C₁₆₋₁₈MES片状样品,2006年1月生产的,迄今已经6年,但是它的二盐与总活性物(MES+二盐)的比例未变。另一个C₁₆MES片状样品是2003年2月生产的,存放9年后未见明显水解,因为它的二盐与总活性物的比例未变。也检测了一种市售洗衣粉,其中含有20%以上的C₁₆MES干粉,后配料。该洗衣粉是2004年生产的,室内开口存放已经8年。同样未见其二盐与总活性物的比例有任何变化,可见无明显水解发生。所有这些产品都是在室温下存放的。由此可见,在适当的条件下,MES可以避免水解,而保持长期的稳定。

5 当前实际应用MES的产品

美国产品配方专利^[20-22]介绍了含MES洗涤剂的配方。其中包括专为冷水洗涤设计的基于长链MES的配方。含有MES的洗涤产品的数量在世界各地迅速增长。现在,可以找到粒状、粉状、液态、或肥皂各种形态的洗涤剂的配方。日本已经使用MES多年,更多的MES正在被生产出来,而且该产品正在被介绍到越来越多的国家。尤其在亚太地区,随着MES产量的增长,它必将成为主要的表面活性剂之一。

美国的太阳公司(SUN PRODUCTS CORPORATION, 即原HUISSH DETERGENTS, INC)用棕榈油甲酯磺化生产MES已经超过10年。他们拥有自己的精甲酯装置,可能也是北美最大的。太阳公司投产于2001年,拥有世界上最大的甲酯磺化装置。

6 结论

公开发表的文献和专利强调了制造甲酯磺酸盐工

艺技术的最新进展, 以及 MES 的优越性能。显示出在洗涤剂配方中引入 MES 很有意义。甲酯磺酸盐是从可再生原料生产的, 具有优越的表面活性, 可以开发不同的配方来满足多种多样的需求, 如: 水洗涤等。同时具有成本低、表面活性优越、水溶液毒性低、生物降解迅速、对人类皮肤温和且安全等优势。已经表明通常的疑似缺点纯组分 MES 单体浊点高, 不会成为含 MES 洗涤剂配方的障碍。同样也可以把 pH 值和温度控制在 MES 稳定的范围内, 以防止 MES 水解。越来越多含有 MES 的洗涤产品已经在市场上出现, 并且肯定会继续增长。当今世界需要在清洁产品中采用更多的 MES。

参考文献:

- [1] Stirton A J. α -sulfo fatty acids and derivatives synthesis, properties and use [J]. JAOCS, 1962, 39 : 490.
- [2] Lange H, Schwuger M J, Kolloid-Z Z [J]. Polymere 1968, 223: 145.
- [3] Stein W, et al. α -sulfonated fatty acids and esters: manufacturing process, properties, and applications[J]. JAOCS, 1975, 52 (9): 323-329.
- [4] Okumura, et al. Mechanism of sulfonation of fatty acid esters with sulfur trioxide and properties of alpha - sulfo fatty acid esters [C]. Proceedings of the 7th CID in Moscow, 1976.
- [5] Yamaguchi S. Nonaqueous titrimetric analysis of sulfuric and alkylbenzene sulfonic acids in detergent intermediates [J]. JAOCS (SD & C), 1978, 55 : 359.
- [6] Schambil F, Schwuger M J. Physico - chemical properties of alpha-sulpho fatty acid methyl esters and alpha-sulpho fatty acid di-salts [J]. Tenside Surfactant, 1990, 27: 380-385.
- [7] Satsuki T. Applications of MES in detergents [J]. INFORM, 1992, 3 (10): 1099.
- [8] Yoneyama Y. Palm oleochemicals for use in detergent lion's perspective on the application of methylester sulfonate [C]. Proceedings of the 1996 PORIM international palm oil congress (Soap & Detergent), 1996: 515-524.
- [9] Drozd JC. Use of sulfonated methyl esters in household cleaning products [C]. Proceedings of world conference on oleochemicals into the 21st century, AOCS, 1990 : 256-268.
- [10] Toshiaki Oghoshi, Yukio Kusumi. Method for preparation of alpha.-sulfofatty acid ester: US, 3997576 [P]. 1976.
- [11] Tetsuo Tano et al. Process for producing alpha-sulfo-fatty acid alkyl ester salt: US, 6657071 B1 [P]. 2003.
- [12] Werner Stein, Horst Baumann, Hans Josef Rommerskirchen. Continuous process for bleaching acid α -sulfo-fatty acid esters: US, 4080372 [P]. 1978.
- [13] Robert Prior et al. Control of disalt in α -sulfo-fatty acid ester surfactants: US, 4695409 [P]. 1987.
- [14] Hovda K. Sulfonation of fatty acid esters: US, 5587500 [P].1996.
- [15] Duvall LR, Brooks B, Jessup W. Solvent removal process: US, 5723433 [P]. 1995.
- [16] Brooks, Walter A, Jessup, et al. Apparatus and process for removing volatile components from a composition: US, 6058623 [P].2000.
- [17] Stirton A J, et al. Salts of alkyl esters of α -sulfopalmitic and α -sulfostearic acids [J]. JAOCS, 1965, 42 : 1078.
- [18] Stacie Ellen Hecht, et al. Surfactants systems for cold water cleaning: US, 2008 / 0009430 A1 [P]. 2008-01-10.
- [19] MacArthur B W, Brooks B, Sheats W B, et al. Meeting the challenge of methyl ester sulfonation [C]. Proceedings of world conference on palm and coconut oils for the 21st century: sources, processing, applications and competition, AOCS, 1999: 54-63.
- [20] Jack Wesley English III, Eva Schneiderman, Shari Joy Soper, et al. Laundry detergent containing methyl ester sulfonate: US, 7820612 [P]. 2010.
- [21] Branko Sajic, Irma Ryklin, Brian L, et al. Liquid detergent compositions comprising salts of alpha sulfonated fatty acid methyl esters and anionic surfactants: US, 5637758 [P]. 1995.
- [22] Paul Danton Huish, Laurie A Jensen et al. Composition containing α -sulfofatty acid ester and hydrotrope and methods of making and using the same: US, 8017570 [P]. 2011.

MES-myths, mysteries and perspectives on properties and use

Jorge Aparicio, Brian W MacArthur, Wm Brad Sheats, Burton J Brooks

(The Chemithon Corporation, Seattle, WA 98053, USA)

Abstract: The literature reports many advantages of MES, but also frequently mentions certain properties that may be disadvantages. Thus, studies of pure component aqueous solutions report Krafft point temperatures for MES are higher than that of other common anionic surfactants, suggesting that solubility of MES may be a limitation, especially in cold water washing. Further, they point to the hydrolysis of MES as a limitation in comparison with other anionic surfactants. This paper will review these issues and present ample evidence to show that in fact MES is a versatile surfactant that can be formulated into a broad range of detergent products, including formulas that are suitable for low temperature washing applications. Hydrolysis of MES can be controlled and avoided and we'll discuss how to do that. We will review product formulations and show typical examples of heavy duty powder and liquid products and other products which use MES as a primary surfactant.

Key words: fatty acid methyl ester sulfonates; properties; use; Krafft point; hydrolysis