

脂肪酸甲酯磺酸钠在衣用液体洗涤剂中的应用

王泽云, 邵文竹, 陈海兰

(南风化工集团股份有限公司, 山西 运城 044000)

摘要: 对目前市售几种规格的脂肪酸甲酯磺酸钠 (MES) 产品进行了对比, 提出了衣用液体洗涤剂配方和生产技术对 MES 产品的技术要求。研究了 MES 在衣用液体洗涤剂中与 LAS、AES 等其他类型表面活性剂复配对体系去污力、泡沫性能、稳定性以及储存过程中二钠盐含量变化的影响。结果表明, 在衣用液体洗涤剂配方体系中, MES 与 LAS 复配去污性能增效明显, 与 LAS+AES 复配有一定的去污增效作用, 而与 AES 复配没有增效作用。随复配体系中 MES 加量的增加, 洗衣液泡沫下降, 随储存时间的延长和储存温度的升高, 产品中二钠盐含量增加。

关键词: 脂肪酸甲酯磺酸钠; 衣用液体洗涤剂

中图分类号: TQ423.11

文献标识码: A

文章编号: 1006-7264(2012)04-0025-04

近年来, 随着脂肪酸甲酯磺酸钠生产技术的逐步成熟, 尤其是国内企业在 MES 生产技术方面取得突出进展, MES 产品重要指标——色泽和二钠盐均达到较好水平, 逐步成为洗涤剂领域一种非常有竞争力的阴离子型表面活性剂。与此同时, 由于不同厂家 MES 产品规格、形态和质量的不同, MES 在不同类型洗涤剂产品中的应用技术开发已经成为洗涤剂生产商急需解决的问题。

目前国内市场 MES 产品从外观形态方面主要包括: 膏状、粉状和片状 3 种类型, 不同类型产品的 MES 含量及其他组分的组成也有较大区别。表 1 为目前国内市场几种主要类型 MES 产品的质量检测结果。

表 1 国内市场 MES 几种主要类型产品质量

Tab.1 Quality of MES in domestic market

类 型	活性物 含量 / %	MES 含量 / %	二钠盐 含量 / %	未磺化 油 / %	4A 沸石 含量 / %	色 泽 (5%溶液) /klett
MES-35 膏状	36.50	32.50	4.00	2.01	-	40
MES-70 膏状	69.62	64.77	4.85	1.60	-	42
MES-75 粉状	75.13	70.91	4.22	1.80	14.82	44
MES-85 粉状	85.52	79.65	5.87	1.85	4.48	45
MES-90 片状	87.78	83.29	4.49	1.97	-	50

由表 1 数据可见, 现国内几家 MES 生产企业生产的几种规格的 MES 产品的主要技术指标基本达到

了国外产品的较好水平, 其中二钠盐含量基本控制在 5% 左右, 色泽在 50 Klett 以下。这样, 无论从产品的性能还是外观方面完全可以应用于洗涤剂产品。另外, 由于 MES 产品规格和生产工艺的不同, 通常粉状 MES 产品中含有一定量的 4A 沸石, 其主要作用是防止粉状 MES 在储存过程发生结块或吸潮。粉状 MES 产品的优点是便于洗衣粉生产时采用后配料工艺加入, 但沸石的加入同时限制了粉状 MES 产品在大部分液体洗涤剂配方中的使用, 因为沸石在液体产品中不溶, 影响液体洗涤产品的稳定性和外观。相对粉状产品而言, 膏状和片状 MES 产品一般不含 4A 沸石, 因而从产品外观稳定性考虑, 适合应用于液体洗涤剂产品中。膏状 MES 产品通常活性物含量在 70% 左右, 也有个别企业生产活性物 35% 的产品。膏状产品应用于液体洗涤剂生产的主要工艺技术问题是在 40 °C 以下产品没有流动性, 外观呈蜡状固体, 即使在烘房加热也需要几天时间才能恢复流动性, 因而给生产带来许多困难。片状 MES 产品活性物含量高, 运输成本低, 同时适合于液体洗涤剂生产工艺。

1 实验部分

1.1 原料与设备

活性物含量分别为 35%、70%、75%、85%、90% 的 MES, 分别由山东邹平科技、奇宁化工、KLK 公司提供, 工业级; AES、LAS、AEO-9 均为工业级; 标准污布 (中国日用化学工业研究院)。

收稿日期: 2012-02-21

作者简介: 王泽云 (1970-), 男, 山西人, 副总工程师。

WSD-3U 全自动荧光白度仪, PHSL-4A 型实验室 pH 计, WD900ETL23I-3 格兰仕电脑型旋钮微波炉, RHLQ-III 立式去污机, 罗氏泡沫仪, 恒温水浴锅。

1.2 实验方法

衣用液体洗涤剂的耐热、耐寒稳定性试验方法参照 QB/T1224—2007 中方法进行测定; 去污性能: 采用国标 GB 13174—2008 中的方法进行测定; 发泡力测定: 40 °C 按 GB/T 13172—2008 测定发泡力。

二钠盐的检测方法^[1]: 准确称取 1 g~2 g (由二钠盐含量决定: 干基 1 g、浆状 2 g) 的 MES 样品, 溶于 40 mL~50 mL 1+1 异丙醇水溶液中, 用 0.5 mol/L 的稀盐酸将 pH 值调至 2.5~3.0 (在 pH 计上进行), 然后用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液进行电位滴定, 取滴定曲线 pH=4~9, 两个突跃点间消耗 NaOH 标准溶液毫升数的差值, 然后用下列公式计算二钠盐的含量。

$$\text{二钠盐(DS)\%} = \frac{N \times \Delta V \times M}{W \times 1000} \times 100$$

式中:

N 为 NaOH 标准溶液的当量浓度; ΔV 为 2 个等当点所耗 NaOH 标准溶液毫升数之差; M 为 DS 的平均分子量; W 为样品的重量 (g)。

2 结果与讨论

2.1 MES 对衣用液体洗涤剂体系稳定性的影响

MES 产品由于其 Krafft 点较高, 低温条件下溶解度较低, 因而在衣用液体洗涤中应用, 体系稳定性是首要问题。为解决单一 MES 体系冻点高和稳定性差的问题, 本研究在进行衣用液体洗涤剂配方设计时采用了 MES 与其他阴离子和非离子表面活性剂复配的体系^[2-4]。表 2 研究了在总活性物含量为 20% 的条件下, MES 加量对衣用液体洗涤剂体系稳定性的影响。

表 2 MES 对衣用液体洗涤剂体系稳定性的影响

Tab.2 Effect of MES on liquid laundry detergent stability

配 方	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
MES 加量 / %	2	3	4	5	6	7
AES 加量 / %	9	8	7	6	5	4
耐 热	透亮	透亮	透亮	透亮	透亮	透亮
耐 寒	透亮, 4h 恢复	透亮, 4h 恢复	透亮, 4h 恢复	透亮, 8h 恢复	少量 絮状物	大量 絮状物

注: 实验配方总活性物含量为 18%。

表 2 实验结果表明, 在实验衣用液体洗涤剂配方中, 随着 MES 加量的增加 (替代 AES), 对体系的耐热稳定性没有影响, 在实验温度和恢复室温条件下体系始终保持透亮均匀。但体系的耐寒稳定性则随着 MES 加量的增加显著下降, MES 在配方中加量达到 5% 时体系恢复透亮的时间明显延长, MES 在配方中含量超过 6% 时, 即使延长室温放置的时间, 体系始终含有部分絮状物, 不能恢复透亮。另外, MES 对液体洗涤剂耐寒稳定性的影响与配方设计也有很大关系, 如通过提高非离子表面活性剂的加量等配方优化的方法, 也可以改善含 MES 液体洗涤剂的耐寒稳定性。

2.2 MES 与 LAS、AES 复配体系的去污性能

对 MES 的理化性能, 文献报道了其良好的抗硬水性能、去污性能以及与其他类型表面活性剂的协同作用^[5-6]。表 3、表 4 和表 5 分别考察了在衣用液体洗涤剂配方中 MES 与 AES、LAS、LAS + AES 复配体系的去污性能。

表 3 MES 与 AES 复配体系的去污性能

Tab.3 Detergency of the mixed systems of MES and AES

配 方	1	2	3	4	
AES 加量 / %	12.5	9.5	8.5	7.5	
MES 加量 / %	0	3	4	5	
去污值	皮脂污布	6.74	6.63	6.24	5.61
	碳黑污布	12.88	12.14	12.04	11.63

注: 实验配方总活性物含量为 18%。

表 4 MES 与 LAS 复配体系的去污性能

Tab. 4 Detergency of the mixed systems of MES and LAS

配 方	1	2	3	4	
AES 加量 / %	12.5	9.5	8.5	7.5	
MES 加量 / %	0	3	4	5	
去污值	皮脂污布	5.08	6.12	6.28	6.35
	碳黑污布	9.18	10.14	11.04	11.33

注: 实验配方总活性物含量为 18%。

由表 3 可知, 在 MES 与 AES 复配体系中, 总活性物含量不变的前提下, 随着 MES 替代量的增加, 对皮脂和炭黑污布的去污力略有下降。说明二者皆具有较强的抗硬水性能, 复配后在去污方面没有显著的协同作用, 由于 AES 的去污性能优于 MES, 所以

表5 MES与LAS+AES复配体系的去污性能

Tab.5 Detergency of the mixed systems of MES and LAS + AES

配方	1	2	3	4	
LAS 加量 / %	12.5	11.5	9.5	7.5	
AES 加量 / %	5	5	5	5	
MES 加量 / %	0	1	3	5	
去污值	皮脂污布	10.97	11.46	11.22	10.84
	碳黑污布	24.51	25.89	26.39	25.32

注: 实验配方总活性物含量为 18%。

体系去污力有所下降。

由表 4 可知, 在 MES 与 LAS 复配体系中, 总活性物含量不变的前提下, 随着 MES 替代量的增加, 对皮脂和炭黑污布的去污力呈递增趋势。由于 LAS 抗硬水性能较差, 与 MES 复配后提高了体系的抗硬水性, 因而去污力提高。

由表 5 可知, 在 MES 与 LAS + AES 复配体系中, 随着 MES 替代 AES 量的增加, 对碳黑污布的去污力没有显著变化, 对皮脂污布的去污力有所提升。说明在三元复配体系中, MES 与 LAS + AES 复配体系有一定的协调作用。

2.3 MES 对洗衣液泡沫性能的影响

泡沫性能是洗涤剂产品的重要性能之一。随着我国家庭洗衣机的普及, 机洗方式已经成为家庭衣物洗涤的主流, 因此, 对洗涤剂产品的低泡性要求也越来越强烈。图 1 为 MES 对衣用液体洗涤剂泡沫性能的影响。

由图 1 可知, MES 是一种低泡型的阴离子表面活性剂, 在衣用液体洗涤剂配方中, 随着 MES 加量的增加, 洗涤剂产品的泡沫呈明显下降趋势, 在 MES 含量为 5% 时, 即时泡沫、3 min 和 5 min 泡沫分别下降了约 19%、20% 和 25%。因此, MES 非常适合应用于低泡型衣用液体洗涤剂的生产。

2.4 储存条件对衣用液体洗涤剂中 MES 稳定性的影响

由于 MES 分子结构中酯键的不稳定性, 不仅在 MES 生产过程中会部分发生水解生成副产物二钠盐, 而且在液体洗涤剂产品储存过程中, 若体系 pH 值过高, 也会导致 MES 分解, 二钠盐含量增加, 从而影响液体洗涤剂产品的性能。表 6 研究了在 25 °C 和 45 °C 条件下储存时, 含 MES 的衣用液体洗涤剂产品中二钠盐含量的变化。

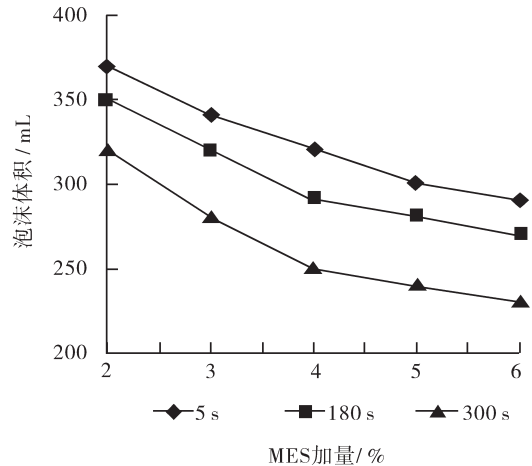


图 1 MES 加量对衣用液体洗涤剂泡沫性能的影响

Fig.1 Effect of MES adding amount on foam performance of laundry liquid detergent

表 6 不同储存条件下衣用液体洗涤中二钠盐含量的变化

Tab.6 Disodium salt concentration of laundry liquid detergent in different storage conditions

配方 MES 加量 / %		2	4	6
25 °C 放置, 二钠盐含量 / %	0 天	0.1	0.22	0.48
	15 天	0.12	0.26	0.54
	60 天	0.18	0.47	0.80
45 °C 放置, 二钠盐含量 / %	15 天	0.22	0.47	0.90
	45 天	0.47	0.66	1.11
	60 天	0.63	0.90	1.37
	90 天	0.70	0.93	1.63

由表 6 可知, 在实验衣用液体洗涤剂配方体系中, MES 会发生部分分解, 分解率随着时间的延长而提高, 且 45 °C 高温条件下的分解率明显高于常温储存条件。在常温条件下储存 2 个月, MES 分解率约为 4% ~ 6%; 45 °C 高温条件下储存 2 个月, MES 分解率则高达 15% ~ 25%。因此, 储存温度对液体洗涤剂配方中 MES 的稳定性有很大影响。

3 结论

1) 国内市场各种类型 MES 产品中, 膏状及片状 MES 适合应用于衣用液体洗涤剂产品中。

2) MES 与 AES 复配体系在产品的去污性能方面没有增效作用, 与 LAS 复配体系有比较明显的去污增效作用, 与 LAS + AES 复配体系有一定的去污增效作用。
(下转第 44 页)

和卫生间等。

空气(空间)中并不含有微生物生长繁殖所必需的营养物及充足的水分和其他条件,相反,日光中的紫外线还有强烈的杀菌作用,因此,不宜微生物的生存。然而,空气中还是含有一定数量来自土壤、生物和水体等微生物,它是以尘埃、微粒等方式由气流带来的。因此,凡含尘埃越多或越贴近地面的空气,其中的微生物含量就越高。这些微生物是以气溶胶的形式存在。通过减少菌源、尘埃源以及采用空气过滤以及物理消毒(如紫外线照射)等措施。可降低空气中的微生物数量,达到洁净消毒的效果^[2]。

6 结论

1) 从人员、机器设备、原料、方法和环境(人、

机、料、法和环)等全方位加强生产过程各环节的微生物防控。

2) 加强操作人员专业知识的培训,建立并严格执行操作人员之间的相互监督,严格执行生产卫生操作规程。

3) 以全面系统的质量管理方法配置机器设备,合理使用正确的消毒方法,并进行有效的消毒。

4) 对原料和环境进行微生物的控制与检测,也是防止微生物滋生的有效方法。

参考文献:

- [1] 袁洽助. 实用消毒灭菌技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
[2] 周德庆. 微生物学教程(第2版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.

Microbial prevention and control of household liquid detergent

WEI Shu-fen, ZHANG Hui

(Beijing Lvsan Chemical Co., Ltd., Beijing 100094, China)

Abstract: The Lvsan Company control the microbe in the household liquid detergent based on our total quality management system in several ways, including people, machines, materials, environment and so on. Besides, the company not only make measures to control and prevent microbial, but reference and implement the hygiene standards about daily chemical product as well.

Key words: liquid detergent; microbe; pollution; operation; control and prevention

(上接第 27 页)

3) MES 应用于衣用液体洗涤剂配方中, 可以显著降低产品泡沫, 非常适合生产低泡型洗涤剂。

4) MES 在衣用液体洗涤剂配方中会部分发生水解, 储存温度是影响产品中 MES 稳定性的重要因素。

参考文献:

- [1] 董金凤, 陆用海, 张家咏, 等. 脂肪酸甲酯磺酸盐及含此表面活性剂的洗涤剂中二钠盐的分析 [J]. 日用化学工业, 1995 (2): 32-33.
[2] 丁振军, 方银军, 高慧. 阴离子/非离子表面活性剂协同效应研究 [J]. 日用化学工业, 2007, 37 (7): 145-148.

- [3] Cohen L, Trujillo F. Performance of sulfoxylated fatty acid methylesters [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 1999, 2 (3): 363-365.
[4] Li Y-m, Xu G-y, LUAN Y-x. Property prediction on surfactant by quantitative structure property relationship: krafft point and cloud point [J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2005, 26 (6): 799-808.
[5] Cohen L, Trujillo F. Synthesis, characterization, and surface properties of sulfoxylated methyl esters [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 1998, 1 (3): 335-341.
[6] 蒲敏, 洪瑞金, 李娜, 等. α -磺基脂肪酸甲酯(MES)的性能与应用 [J]. 宁波化工, 2009 (1): 20-26.

Applications of fatty acid methyl ester sulphonate in laundry liquid detergent

WANG Ze-yun, SHAO Wen-zhu, CHEN Hai-lan

(Nafine Chemical Industry Group Co., Ltd., Yuncheng, Shanxi 044000, China)

Abstract: The qualities of different MES in domestic market were compared, and the technical qualifications of MES used in laundry liquid formulations were indicated. The influence of MES, formulated with typical laundry surfactants like LAS and AES, on the properties of mixed system such as the detergency, foaming performance, product stability and the variety of disodium salt concentration during storage was studied. As a result, it was found that MES has obviously synergistic effect on the detergency of mixed system of MES and LAS as laundry liquid, while limited synergistic effect was found in the mixed system of MES and LAS+AES. As for AES, no synergistic effect was observed in the mixed system. As the proportion of MES in the mixture increased, the foam reduced. The concentration of disodium salt increased on the conditions of high temperature and long storage time.

Key words: fatty acid methyl ester sulphonate; laundry liquid