

C_{16~18}MES 的物化性能及其在洗衣液中的应用研究

李 新

(广州浪奇实业股份有限公司, 广东 广州 510660)

摘要: α -脂肪酸甲酯磺酸钠 (MES) 以其良好的洗涤性能和卓越的降解性能成为替代石油基表面活性剂的新一代绿色表面活性剂的亮点。研究了 C_{16~18}MES 水溶液的表面张力等物理化学性质, 给出了拟二元相图, 并对其在洗衣液配方中的配伍性进行了研究, 对研发含 MES 的液体洗涤剂具有一定指导作用。

关键词: 脂肪酸甲酯磺酸钠; 表面张力; 相图; 洗衣液

中图分类号: TQ423.11

文献标识码: A

文章编号: 1006-7264(2012)04-0033-05

α -脂肪酸甲酯磺酸钠 (MES) 是由天然油脂衍生的一类阴离子表面活性剂, 具有性能优良、成本较低和可再生三大优势, 有望取代 LAS 成为新一代占主导地位的阴离子表面活性剂^[1]。目前, 国外已有日本 Lion、美国 Huish 和 Stepan 等公司形成了 MES 的规模化生产并取得了商业成功, 而我国也有多个大规模 MES 工业生产项目建成, MES 已成为国内表面活性剂领域关注的新兴热点。

MES 合成的起始原料 ME (脂肪酸甲酯) 可以利用各种天然动植物油脂加工得到, 目前, 以棕榈油制得的棕榈硬脂基甲酯 (C_{16~18}ME) 最具有成本优势^[2]。在不同脂肪酸碳链长度的 MES 中, C₁₆MES 的洗涤去污力最佳^[3], 优于 LAS。本文以 C_{16~18}ME 制得的 C_{16~18} α -MES 为研究对象, 对其基本物化性质和在洗衣液中的应用性能进行研究, 为提高 MES 利用率提供解决思路。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

C_{16~18}MES (广州奇宁化学有限公司), 活性物含量 $\geq 86.0\%$, 二钠盐含量 $\leq 5.0\%$ (有效物), 脂肪酸平均碳数为 16.7; 本研究涉及的其他表面活性剂及添加剂皆为市售工业级原料; 所有原料均未进行提纯处理。

BZY-A 表面张力仪 (上海方瑞仪器有限公司); SITA proline T15 表面张力仪 (德国 SITA 公司); 低温恒温槽 (宁波天恒仪器厂); DDS-11A 电导率仪 (上海雷磁仪器厂); BM-59XC 偏光显微镜 (上海光学仪器有限公司); RHLQ-III 立式去污测定机 (中国日用化学工业研究院); WSD-3C 全自动白度计 (北京康光仪器有限公司)。

1.2 实验方法

cmc 及静态表面张力的测定: 吊片法, 25 °C, 取 5 次表面张力测量值的平均值, 通过表面张力与浓度曲线的转折点得到 cmc; 动态表面张力的测定: 室温, 测定气泡寿命在 15 ms ~ 15 s 的动态表面张力。

Krafft 点的测定: 配制 1% 表面活性剂溶液, 恒温水浴的升 (降) 温速度 < 1 °C / min, 观测由固液两相共存到单相溶液的转变温度, 反复升降温多次直至恒定。

相行为观测: 配制一定浓度的表面活性剂水溶液于具旋塞的试管中, 置于恒温水浴锅中 5 天 ~ 7 天, 利用正交偏正片观察确定各相存在的区域。具有双折射现象的样品, 利用偏光显微镜观察纹理, 确定液晶类型。

去污力测试: 依据 GB/T 13174—2008 《衣料用洗涤剂去污力及循环洗涤性能的测定》, 250 mg / kg 硬水配制测试液, 15 °C 或 30 °C 下测试。

泡沫性能测试: 150 mg / kg 硬水配制 0.25% 测试液 350 mL, 置于带刻度的玻璃恒温器中, 通过水浴加热玻璃恒温器到指定温度, 搅拌桨位于 300 mL 液面处, 以 1 100 r / min 搅拌 30 s, 再过 30 s 后读取泡沫层体积读数为初始值, 5 min 后再读数。

2 结果与讨论

2.1 C_{16~18}MES cmc 及静态表面张力

降低水溶液的表面张力是表面活性剂的重要性质。表面活性剂水溶液的表面张力越低, 铺展和润湿的能力就越强。25 °C 下, 对 C_{16~18}MES 水溶液的静态表面张力进行测定, 见图 1。其 cmc 为 0.076 g / L, 对应表面张力 γ_{cmc} 为 38.26 mN / m, 表明该原料降低表面张力的效率和效能均较高。

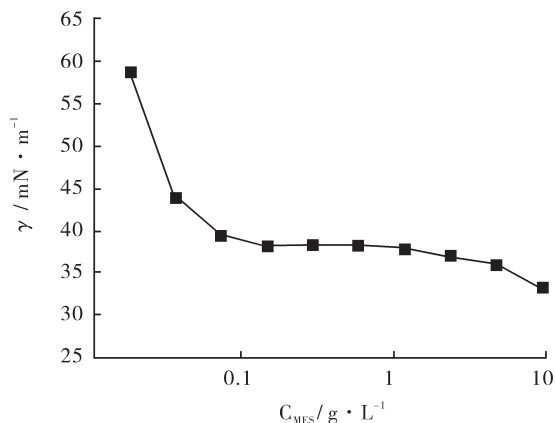


图 1 25 °C 下 C_{16-18} MES 水溶液表面张力测试结果

Fig.1 Surface tension of C_{16-18} MES solutions at 25 °C

与高纯度 MES 相比,工业级 MES 的 cmc 及对应表面张力值有所提高,这主要源于二钠盐的存在。二钠盐本身也是表面活性剂,但表面活性较 MES 低。另外,表面张力曲线上没有出现最低点现象,也说明原料中不存在高表面活性杂质。

在超过 cmc 以上的浓度,表面张力随浓度增大有下降的趋势,这主要是由于随着阴离子表面活性剂 MES 浓度的增大,反离子 Na^+ 的浓度也增大,起到了类似于加电解质的作用,使表面吸附量增加,表面张力降低。由于 1 个二钠盐分子有 2 个反离子,二钠盐的存在会使这种下降趋势更显著。

2.2 C_{16-18} MES 动态表面张力

以上静态表面张力是表面活性剂在溶液表面达到吸附平衡时的特性,没有考虑吸附达到平衡所需的时间。而动态表面张力是对一定浓度的表面活性剂溶液在吸附平衡前某一时刻表面张力的测定值,它反映了表面活性剂表面活性的时间效应,见图 2。

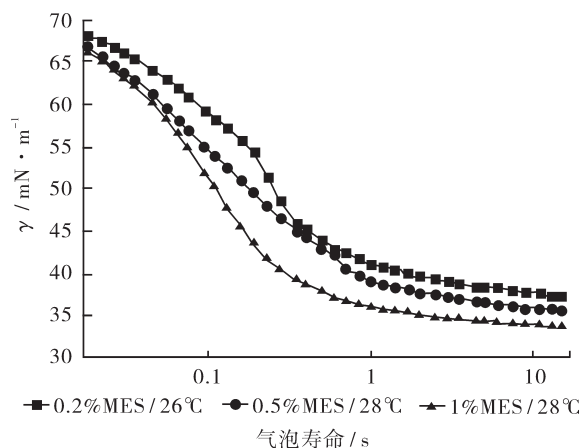


图 2 C_{16-18} MES 水溶液动态表面张力测试结果

Fig.2 Dynamic surface tension of C_{16-18} MES solutions

室温条件下,对浓度高于 cmc 的 MES 水溶液的动态表面张力进行了测试。如图 2 所示。结果表明,0.35 s, 1% 的 MES 就可以将新形成气泡的表面张力降到 40 mN/m 以下,接近平衡表面张力,说明 MES 降低表面张力的时间效应是较小的。相同的气泡寿命如 1 s, 0.2%、0.5% 及 1% 的 MES 水溶液可将水的表面张力分别降到 41.2 mN/m, 39.2 mN/m 和 36.2 mN/m, 即 MES 浓度越高,表面张力达到平衡值的速度越快,降低表面张力的时间效应越显著。

静态及动态表面张力测试结果表明:工业品 C_{16-18} MES 表面活性较高,降低表面张力的效率和时间效应显著,作为洗涤剂用原料有良好的润湿和渗透力。

2.3 C_{16-18} MES Krafft 点

文献报道^[4]的 C_{14} 、 C_{16} 、及 C_{18} MES Krafft 点有较好的线性关系,如图 3 所示。结果符合经验规律:磺酸盐表面活性剂,同系物碳链每增加 1 个碳数,Krafft 点升高 5 °C ~ 6 °C。

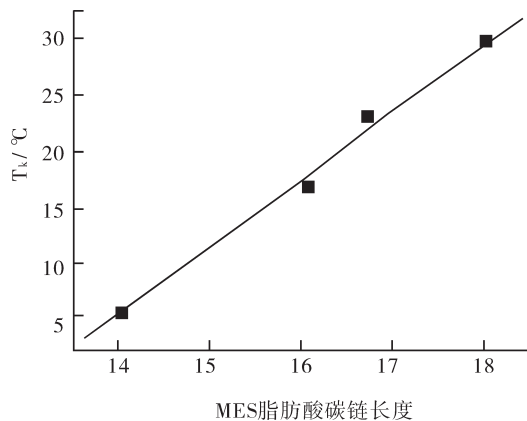


图 3 MES Krafft 点与脂肪酸碳链长度的关系

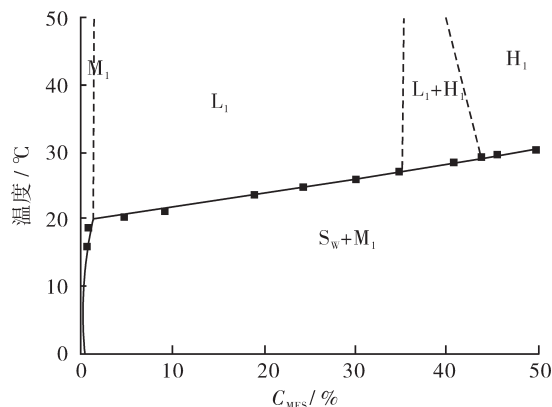
Fig.3 Relationship between MES Krafft point and the fatty acid carbon number

对于本实验所用的 C_{16-18} MES,其 Krafft 点为 23 °C,在拟合直线附近。工业品 C_{16-18} MES 虽然含有二钠盐,但在较低的含量下,原料的 Krafft 温度由主要成分脂肪酸甲酯磺酸盐决定。

2.4 C_{16-18} MES 水溶液拟二元相图

在 0 °C ~ 50 °C 范围内对 C_{16-18} MES 水溶液的相行为进行了考察,如图 4 所示。

由于 C_{16-18} MES Krafft 点较高,0 ~ 50% 浓度范围在室温以下的相区主要由 MES 水合固体 (S_w) 及单体溶液 (M_1) 两相组成;在高于 Krafft 点的温度区域,随着 MES 浓度升高,溶液经历的相区依次是:表面活性剂单体溶液,各向同性胶束相 (L_1),各向同性胶束相和六角状液晶相 (H_1) 两相混合区以及六

图4 C_{16-18} MES 水溶液相图Fig.4 Phase diagram of C_{16-18} MES solutions

角状液晶相。这种转变符合一般表面活性剂水溶液聚集形态的转变规律。MES 随着浓度的增加,在水溶液中的形态由单体分子到形成小胶束,胶束逐渐长大,达到一定浓度后,发生了各向同性胶束相向液晶相的转变,溶液产生了双折射现象。溶液的黏度也随着 MES 浓度的增高而不断增大,浓度超过 34% 时,溶液出现双折射现象。根据偏光纹理判定溶液中出现了六角液晶相,黏度较 L_1 相溶液明显增高。

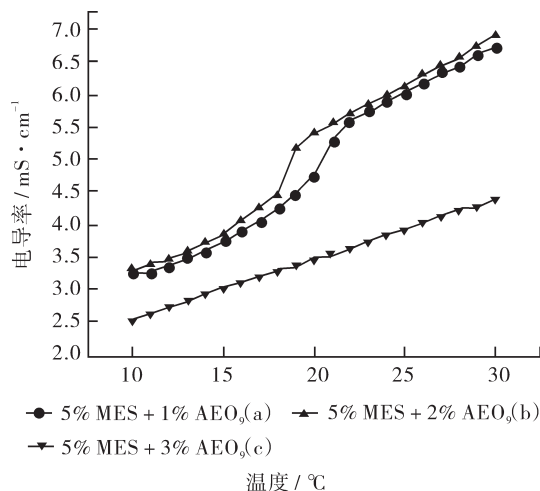
对于含 C_{16-18} MES 的普通透明液体洗涤剂,在通常流通、储存及使用的温度范围内(一般为 $0\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$),产品需要保持澄清透明状态;而由于 Krafft 点高,1% 的 C_{16-18} MES 在温度接近 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时就有固体析出,因而在配方中需复合其他表面活性剂或添加剂抑制 MES 的低温析出,或者说使 MES 的 Krafft 温度降低。

2.5 Krafft 温度的降低

通过溶解析出观察实验研究了 AEO₉ 对 Krafft 温度的降低作用^[5]。利用低温恒温槽、电导率仪对 MES 及 AEO₉ 水溶液进行测试,也可以观测到类似现象,测试结果见图 5。

对于阴离子表面活性剂溶液,温度升高,溶解度增大,溶液电导率随着温度的升高而升高。在温度到达 Krafft 温度时,由于胶束的形成、表面活性剂单体浓度基本不变,带电离子的自由运动受到限制,电导率上升的速度变慢。在电导率对温度的曲线上,电导率先随温度上升而不断升高,曲线的斜率也不断升高。在升高趋势发生转折、曲线斜率突然下降的温度,对应表面活性剂在溶液中从单体分子溶解状态转变为开始聚集形成胶束的温度,即 Krafft 温度(T_k)^[6]。

5% MES 水溶液加入 1% AEO₉, Krafft 温度没有显著降低;加入 2% AEO₉, Krafft 温度降低到 $19\text{ }^{\circ}\text{C}$;加入 3% AEO₉, 混合表面活性剂溶液的 Krafft 温度降低到 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下。溶液中 AEO₉ 与 MES 通过疏水相互

图5 C_{16-18} MES 与 AEO₉ 水溶液电导率对温度的变化Fig.5 Conductance versus temperature behavior of C_{16-18} MES and AEO₉ aqueous solutions

作用,形成了混合胶束。在混合胶束中, MES 的化学势被降低,宏观表现就是在温度降到 Krafft 点时, MES 不再析出。这种作用随 AEO₉ 含量增高而变得显著。相同温度下, 3% AEO₉ 含量的混合液的电导率比低 AEO₉ 浓度或不含 AEO₉ 的 MES 溶液,电导率显著降低,说明随着加入 AEO₉ 浓度的增加,更多的 MES 单体分子与 AEO₉ 形成了混合胶束,减少了自由移动的带电 MES 单体分子,也束缚了混合胶束中带电 MES 离子的自由移动,导致电导率显著下降。

正是由于两种表面活性剂的疏水相互作用,混合液的 Krafft 温度比单一 MES 水溶液要低,两者间的疏水相互作用随 AEO₉ 含量的增高而增大。从抑制 MES 低温析出和降低其 Krafft 温度考虑,复配的表面活性剂本身应具备低温溶解性好以及 Krafft 点低的特点,并且可通过疏水相互作用与 MES 形成混合胶束。

2.6 拟三元相图

对于透明液体洗涤剂,包括透明洗衣液,要保证低温(如 $0\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$)无固体析出,产品中的表面活性剂组分在低温时须保持各向同性胶束相的结构。可以通过绘制低温相图,找到满足低温稳定的表面活性剂组成。

例如,分别以 C_{16-18} MES、固定组成的其他阴离子表面活性剂组合及非离子表面活性剂组合为三元成分,配制总浓度为 15% 的混合溶液,根据溶液在不同温度下的相行为,绘制拟三元相图。如图 6 所示,若需要满足 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 无析出的配方组成,就要在实线向右的 L_1 相区域范围中选择;如果低温的要求为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 无析出,就可以在虚线向右的区域范围中找,选择的余

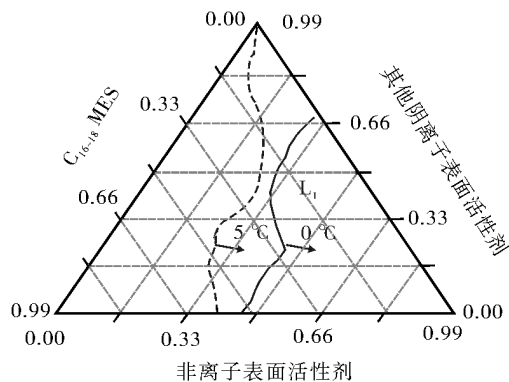


图 6 C_{16-18} MES、其他阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂的拟三元相图

Fig.6 Phase diagram of C_{16-18} MES, other anionic surfactants and nonionic surfactants aqueous solutions

地扩大了。

同在 L_1 相区, 不同组成的混合溶液会有不同的洗涤、泡沫、流变性质和成本负担; 加入其他助剂或添加剂也会影响 L_1 相的区域范围。需通过进一步的配入实验, 考察包括低温稳定性和产品功能特性等, 最终确定配方的完整组成。

2.7 洗衣液配方及去污力比值

洗衣液是以阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂为主要原料, 辅以助剂和添加剂等复配而成。除受水温和水的硬度等条件影响, 洗衣液去污力的大小主要取决于配方中阴离子与非离子表面活性剂的组成及比例。目前洗衣液配方中常用的阴离子表面活性剂有 LAS 和 AES 等, 非离子表面活性剂有 AEO₇ 和 AEO₉ 等。出于价格及降解性能的考虑, 对石油来源的表面活性剂的用量应有所控制, 尽量提高 MES 的用量, 不用或少用 LAS 等原料。

根据相应的低温相图 L_1 相区, 设计出活性物浓度为 15% 的 5 种洗衣液配方 (如表 1 所示), 调节配方 pH 为 7~8。

用 5 种配方洗衣液与标准洗衣液洗涤国标碳黑和皮脂污布, 测定其污布表面反射率 F , 得到其相应的去污比值 P , 结果如图 7 所示。

上述配方 A、B、C 在高温 (30 °C) 及低温 (15 °C) 下均有较好的洗涤去污力。对于碳黑去污力, 5 个配方均表现良好, 并且每个配方的高低温差异不大。而对于皮脂去污力, 配方 A、B 性能出众, 高温、低温下都有较高的皮脂去污力; 而配方 D、E 皮脂去污力高温下尚可, 低温情况稍弱。这主要与配方组成中不同的非离子组合有关。非离子组合 II 碳链分布较低,

表 1 含 C_{16-18} MES 洗衣液配方

Tab.1 Liquid laundry detergent formulas containing C_{16-18} MES

	配方 A	配方 B	配方 C	配方 D	配方 E
MES	2	2	5	5	6
其他阴离子表面活性剂组合 I	5	8	5	-	-
其他阴离子表面活性剂组合 II	-	-	-	5	5
非离子表面活性剂组合 I	8	5	-	-	-
非离子表面活性剂组合 II	-	-	5	5	4
pH 调节剂 / 防腐剂	适量	适量	适量	适量	适量
水	余量	余量	余量	余量	余量

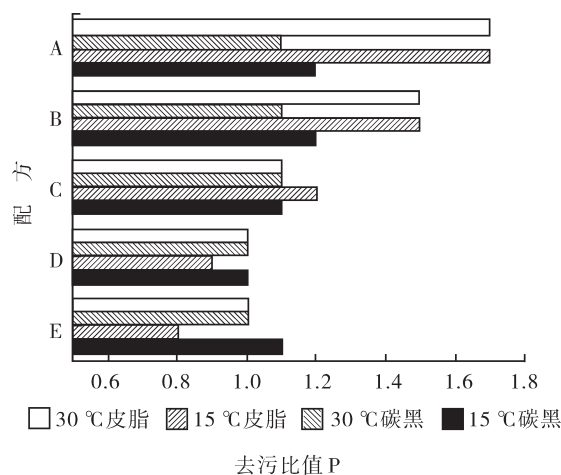


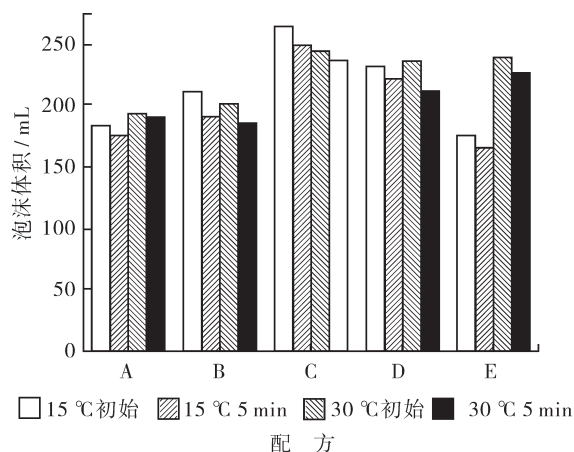
图 7 含 C_{16-18} MES 洗衣液配方去污力比值
Fig.7 Rate of detergency value of liquid laundry detergents containing C_{16-18} MES

本身 Krafft 点低, 可以抑制 MES 的低温析出, 保证配方低温稳定性, 但相比碳链分布较高的非离子组合 I, 皮脂去污力较弱。因此可通过调整阴离子、非离子表面活性剂的组成调控相关配方的去污能力。

2.8 洗衣液泡沫性能

洗衣液除了要有足够的对各种污垢的洗净力外, 还要有适当的泡沫行为, 具体到手洗、机用产品其要求又各有不同。一般要求起泡迅速并有一定的泡沫稳定性。测试泡沫通常采用的罗氏泡沫仪法, 泡沫是在较低的剪切力下产生的, 与手洗揉搓或机洗下的较高剪切力下产生的泡沫有所不同。不同配方在实际使用时泡沫行为有明显差别, 但用罗氏泡沫仪法测试, 结果却无显著差异。对上述配方泡沫性能的考察采用的是搅拌法, 具体操作见实验方法部分。测试结果如图 8 所示。

5 个配方的泡沫行为差异较明显, 配方 C 和 D

图8 含 C₁₆₋₁₈MES 洗衣液泡沫性能Fig.8 Foam performance of liquid laundry detergents containing C₁₆₋₁₈ MES

在高温及低温下发泡力及泡沫稳定性都很好,不同温度和时间测定的泡沫体积均超过了 200 mL。两者在配方组成上都含有增泡稳泡力较强的非离子表面活性剂组合 II,其中配方 C 的阴离子表面活性剂组合 I 发泡力较 D 中的阴离子表面活性剂组合 II 强,在高温及低温测试的发泡力数据也与此一致。配方 E 在配方 D 的基础上降低了非离子表面活性剂的用量,提高了 MES 的用量,高温发泡力较好,但低温发泡力显著降低。

与 C 和 D 相比,配方 A 和 B 的发泡力较弱,与配方中使用发泡力较弱的非离子表面活性剂组合 I 有关。配方 B 在 A 的基础上提高了阴离子表面活性剂的含量、降低非离子表面活性剂的含量,高温及低温的发泡情况都得到了改善。配方 A 和 B 较适合开发低泡易漂洗衣液。

2.9 洗衣液水解稳定性

由于 MES 分子中相邻的磺酸基对羧酸酯基团的保护作用,使 MES 具有较强的水解稳定性。pH 值在 3.5 ~ 9.0,温度 80 °C 以下, MES 的水解速率很低^[7]。对配方 C 的稳定性进行了 6 个月的考察。在高温

(40 °C)、低温 (2 °C ~ 5 °C) 放置 6 个月的样品均无外观上的明显变化;将高温样品置于 2 °C ~ 5 °C 下考察 1 周,无固体析出。对 2 种样品去污力进行了测试,与新配置样品的去污力无显著差异。这说明,样品经高温低温长期放置,其中二钠盐的含量没有显著增加,去污力也没有下降。对于含 MES 的洗衣液,控制好配方的 pH,是抑制 MES 水解的有效途径。

3 结论

C₁₆₋₁₈ α-MES 有良好的表面活性,但 Krafft 点较高。在洗衣液中应用 C₁₆₋₁₈ α-MES,须复配其他表面活性剂改善 MES 低温稳定性,可利用相图找到满足低温要求的表面活性剂组合。通过调整配方中其他表面活性剂的种类和用量能够获得足够的洗涤去污力及适当的泡沫性能。通过控制配方的 pH 可有效抑制 MES 水解。

参考文献:

- [1] 方银军. MES 技术的发展 [C]. 北京: 中国洗涤用品工业协会, 2011.
- [2] Martínez D, Orozco G, Rincón S, et al. Simulation and pre-feasibility analysis of the production process of α-methyl ester sulfonates (α-MES) [J]. Bioresource Technology, 2010, 101: 8762-8771.
- [3] Satsuki T, Urnehara K, Yoneyama Y. Performance and physico-chemical properties of α-sulfo fatty acid methyl esters [J]. JAOCS, 1992, 69 (7): 672-677.
- [4] Ohbu K, Fujiwara M, Abe Y. Physicochemical properties of α-sulfonated fatty acids and esters [J]. Progr Colloid Polym Sci, 1998, 109: 85-92.
- [5] 许虎君, 方银军, 黄亚茹, 等. α-磺基脂肪酸甲酯(MES)复配体系研究 [C]. 北京: 中国洗涤用品工业协会. 2011.
- [6] Vautier-Giongo C, Bales B L. Estimate of the ionization degree of ionic micelles based on Krafft temperature measurements [J]. J Phys Chem B, 2003, 107: 5398-5403.
- [7] Stein W, Baumann H. α-Sulfonated fatty acids and esters: manufacturing process, properties, and applications [J]. JAOCS, 1975, 52 (9): 323-329.

Physicochemical properties of C₁₆₋₁₈ methyl ester sulfonate and its application in liquid laundry detergents

LI Xin

(Lonkey Industrial Co., Ltd., Guangzhou, Guangdong 510660, China)

Abstract: The favorable characteristics of α-sulfonated fatty acid ester, such as natural oils origin, excellent detergency and advantageous biodegradability make it a high point among green surfactants used in detergent industry. The physicochemical properties of C₁₆₋₁₈ α-MES from palm stearin were investigated and the phase diagram of MES / water system was mapped. The application and performance of MES in liquid laundry detergent was researched.

Key words: fatty acid methyl ester sulfonate; surface tension; phase diagram; liquid laundry detergent