

α -磺基脂肪酸二钠盐的研究进展

郭 霞

(浙江赞宇科技股份有限公司, 浙江 杭州 310009)

摘要: 二钠盐是 MES 生产过程中的副产物, 其在 MES 中含量的高低是衡量 MES 生产技术及工艺控制水平的重要指标。介绍了当前二钠盐的测定方法、溶解度、泡沫力和去污力等部分物理化学性能及二钠盐对 MES 体系的影响。

关键词: α -磺基脂肪酸二钠盐; 物化性能; MES 体系

中图分类号: TQ423.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-7264(2012)04-0038-04

开发绿色化低碳减排, 易生物降解的表面活性剂是当前社会发展的需要。脂肪酸甲酯磺酸钠 (MES) 是一种新型的绿色表面活性剂, 与石油基表面活性剂烷基苯磺酸 (简称 LAS) 相比, 具更优的钙皂分散力、洗涤去污力、织物柔软度、易漂洗和完全的生物降解性, 使其具有广阔的发展和前景。 α -磺基脂肪酸二钠盐 (简称二钠盐) 是 MES 生产过程中的副产物, 在产品贮存的过程中, 由于含有水分亦要水解产生二钠盐。由于二钠盐的高 Krafft 点, 对钙离子特别敏感, 容易在织物上沉积, 在以往观念中, 一直赋予其负面的印象, 认为是一种对 MES 产品性能有较大影响的杂质。在石油资源日益匮乏, 价格不断攀高的今天, 研究二钠盐的分析测定方法、物理化学性能及其在洗涤产品中的影响具有一定的意义。

1 二钠盐的分析方法

二钠盐 (α -磺基脂肪酸二钠盐和 α -磺基脂肪酸单钠盐, 结构式如图 1 所示) 是 MES 生产过程中的副产物, 其在 MES 中含量的高低是衡量 MES 生产技术及工艺控制水平的重要指标。由于 α -磺基脂肪酸二钠盐和 α -磺基脂肪酸单钠盐的分子结构及性能相近, 二者在中和工艺控制中随着 pH 值的不同而相互转换, 故在行业内并未对二者进行进一步的分析, 而统称二钠盐。MES 中磺酸基团比较稳定, 酸、碱和高温的条件下, 其活性物基本不变, 但酯键的稳定性相对较差, 在生产和贮存的过程中受 pH 值、温度和水分等影响容易产生二钠盐, 故二钠盐的指标是行业内生产企业较为关注的。同时, 由于脂肪酸磺酸盐在低温水中溶解性差, 洗涤去污效果不及 MES,

影响 MES 产品的性价比, 故准确测定 MES 中二钠盐的含量对其开发研究、生产控制及质量控制等具有一定的指导意义。

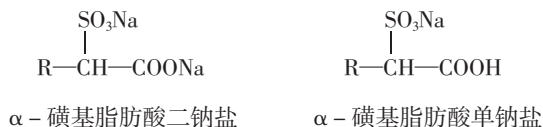


图 1 二钠盐的结构式

Fig.1 Molecular structure of disodium salt

1.1 两相滴定法

两相滴定法是当前二钠盐检测中常用的方法, George^[1]等人对此进行了研究。该法的原理是在酸性条件下, 羧基被质子化, 仅有磺酸基被滴定; 在碱性条件下, 磺酸基和羧基同时被滴定。由于少量存在的游离脂肪酸和钠皂也会被滴定出来, 对此可以通过石油醚萃取酸性条件下的 MES 乙醇水溶液, 测定酸价来对此予以一定的修正。在两相滴定过程中, 指示剂种类对滴定终点的敏锐性和分析结果的准确性起着至关重要的作用。在碱性条件下, 使用酚红或溴甲酚绿作指示剂滴定终点都不易判断。此外, 对于二钠盐的计算所需的有效体积, 即两次滴定的体积差在 1 mL 左右, 传统的滴定管精度不够, 这些所带来的误差在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值约为 1.0%。

董金凤^[2]提出用阴阳离子两相滴定分离与酸碱滴定的 2 步法来分析脂肪酸甲酯磺酸盐中二钠盐含量。采用阴阳离子滴定分离下层氯仿萃取液, 再用酸碱滴定法分析其中的二钠盐含量, 可排除碳酸钠、三聚磷酸钠、水玻璃和羧甲基纤维素等常用助剂的干扰, 回

收稿日期: 2012-03-21

作者简介: 郭 霞 (1982-), 女, 浙江人, 博士。

收率为 96%~104%。该方法操作繁琐, 实际应用中会遇到有机相与水相乳化难分层的问题。

1.2 自动电位滴定法

王侃^[9]等人用自动电位滴定法测定了脂肪酸甲酯磺酸钠中二钠盐的含量。该法利用二钠盐的酸碱缓冲特性, 在试验过程中, 通过加入酸性试剂使二钠盐中的羧基质子化, 然后用 NaOH 标准溶液进行自动电位滴定。在第 1 个终点处 (pH 值约为 4.5), 产品中的无机酸和添加的酸性试剂已被中和完全, 此后继续滴定, 直到第 2 个滴定终点出现 (pH 值约为 8.5), 羧基被滴定, 通过两终点处消耗碱量的差计算出二钠盐的含量。该方法的相对标准差为 0.91%, 回收率在 94.53%~105.87%, 操作快速简便。

除酸碱电位滴定外, 还有采用离子表面活性剂电极测定二钠盐的方法 (ASTM D4251—1989)。该方法基于传统两相滴定原理, 不使用有机溶剂, 用海明标准溶液对 pH = 3 和 pH = 10 的 MES 水溶液进行滴定, 突跃明显, 结果判定准确, 相对标准差为 0.45%~2.24%, 回收率在 96.48%~102.12%, 可以有效地避免无机盐的干扰。该方法可以用于分析含 AES、磺酸和 MES 的洗洁精产品中二钠盐含量, 相对标准偏差为 5.13%。但由于该方法基于被分析物和滴定剂 (海明 1622) 之间在溶液中形成沉淀的非极性化合物, 如配方中含有 CAB、CAO 和 AEO₉ 等, 该沉淀会被溶解, 无法判断终点。

1.3 色谱法

Yamada^[10]等采用反相色谱柱, 柱温 40 °C, 用含 1 mol/L NaClO₄ 的甲醇水溶液作为流动相, 流速 1.0 mL/min, 利用示差检测器分析 C₁₆ 的二钠盐, 相对标准差为 8.6%。采用毛细管电泳法, 用 pH = 9 的 10 mmol/L 的萘磺酸盐/乙腈作缓冲溶液, 操作电压为 20 kV, 在阴极端用 UV 检测器 ($\lambda = 254$ nm) 分析 C₁₄ 和 C₁₆ 的二钠盐, 相对标准差分别为 6.2% 和 5.9%。

2 二钠盐的表面性能

生产 MES 的原料主要为棕榈油 C₁₆₋₁₈, 而 C₁₂₋₁₄ MES 随着技术的发展也在不断地研究与开发出来, 因此, 介绍了相应碳原子的二钠盐的表面性能, 如溶解度、表面张力和界面张力、润湿性、泡沫及去污力, 为进一步了解二钠盐提供了基础数据。

2.1 溶解度

Stirton^[5]等人对 C₁₂~C₁₆ 脂肪酸甲酯二钠盐的在水中的溶解度进行了研究, 结果发现在常温下 α -磺基棕榈酸二钠盐的溶解度很小 (0.25%), 但随着温度的升高, 溶解度迅速增加, 在 60 °C 时为 2.36%, 68 °C 时为 5.36%。此外, 在相同条件下, α -磺基月桂酸二钠盐和 α -磺基豆蔻酸二钠盐的溶解度比 α -

磺基棕榈酸二钠盐溶解度高, 且比其相应的单钠盐的溶解度高。因此可以认为, 随着碳链的增加, 相应的二钠盐的溶解度减小。

2.2 表面张力和界面张力

Stirton^[5]等人对 α -磺基月桂酸、肉豆蔻酸和棕榈酸的单钠盐和二钠盐的表面张力进行了详细的研究, 研究发现, α -磺基月桂酸和肉豆蔻酸二钠盐在蒸馏水中基本没有表面活性。在相同条件下, 随着碳链的增加, 表面张力降低, 且相应的单钠盐的表面张力比二钠盐明显小很多。对于 α -磺基棕榈酸单钠盐、 α -磺基硬脂酸单钠盐和二钠盐在 25 °C 的水中基本不溶, 当浓度为 0.01% 时, 表面张力分别为 44.4 mN/m, 55.9 mN/m 和 44.3 mN/m。

2.3 润湿性

Stirton^[5]等人对 α -磺基月桂酸、肉豆蔻酸和棕榈酸二钠盐的润湿性的研究中发现, 随着碳链的增加, 润湿效果增加。月桂酸二钠盐在蒸馏水中, 基本没有润湿性, 肉豆蔻酸二钠盐显示轻微的润湿效果, 而棕榈酸二钠盐则是很好的润湿剂; 其相应的单钠盐, 润湿效果更差, α -磺基月桂酸单钠盐是所考察的几种表面活性剂中唯一一个润湿时间小于 50 s 的产品。研究中还发现, α -磺基棕榈酸戊酯磺酸钠是磺化产品中最好的润湿剂。

2.4 泡沫

表 1^[9]为部分二钠盐和单钠盐的泡沫性能。研究表明, 在所研究的实验条件下, 除了 2 种表面活性剂瞬间泡沫可达到 200 mm 外, 其余泡沫性能都不是很好; 而 α -磺基月桂酸二钠盐、单钠盐和肉豆蔻酸二钠盐在该实验条件下, 基本没有泡沫。

表 1 泡沫
Fig.1 Foam height

	温度 / °C			
	30		60	
	浓度 / %			
	0.125	0.25	0.125	0.25
α -磺基棕榈酸二钠盐	10	60	20	150
α -磺基硬脂酸二钠盐	—	—	20	—
α -磺基肉豆蔻酸单钠盐	10	10	130	160
α -磺基棕榈酸单钠盐	—	—	10	—
C ₁₄ H ₁₉ CH(SO ₃ Na)CO ₂ C ₅ H ₁₁	90	70	90	100
C ₁₄ H ₁₉ CH(SO ₃ Na)CONH(C ₂ H ₄ OH) ₃	10	30	10	100

2.5 去污力

表 2^[9]为蒸馏水中的去污力, 表 3^[9]为硬水中的去

污力。从表 2 中数据可知, α -磺基棕榈酸二钠盐的去污力随着浓度的减小而减小, 但是比十二烷基硫酸钠的去污力好。对比表 3 和表 2 的数据, 可以发现 α -磺基棕榈酸二钠盐在硬水中仍有较好的去污力。

表 2 蒸馏水中的去污力

Fig.2 Detergency in distilled water

	ΔR
α -磺基棕榈酸二钠盐 (0.25%)	36.5
α -磺基棕榈酸二钠盐 (0.125%)	18.3
十二烷基硫酸钠 (0.25%)	26.1

表 3 硬水中的去污力

Fig.3 Detergency in hard water

	100 mg·kg ⁻¹	300 mg·kg ⁻¹
	去污力 ΔR	去污力 ΔR
α -磺基棕榈酸二钠盐 (0.25%)	38.1	34.6
α -磺基棕榈酸二钠盐 (0.125%)	31.9	23.2
十二烷基硫酸钠 (0.25%)	23.7	20.0

综上所述, 由于棕榈油价格便宜, 因此生产 α -磺基棕榈酸二钠盐相对成本较低, 且具有优异的表面活性, 在硬水和软水中都具有较好的去污力, 缺点是在室温下溶解度较差 (25 °C, 0.25%); α -磺基月桂酸和肉豆蔻酸二钠盐虽然表面活性不及 α -磺基棕榈酸二钠盐, 但其溶解度较好; α -磺基硬脂酸二钠盐的溶解度则更差。因此可以认为, 这些表面活性剂可以通过与其他表面活性剂复配而得到广泛的应用。

3 二钠盐对洗涤产品中的影响

沈丹丹^[6]详细研究了二钠盐对 MES 溶液体系的影响, 表 4 为 MES / 二钠盐复配体系水溶液的表面活性参数, 表 5 为 MES 与二钠盐不同配比下的应用性能。由表 4 可见, 随着二钠盐的增加, γ_{cmc} 逐渐增加。复配体系在二钠盐的摩尔分数在 20% 以内, C_{cmc} 变化较小, 随着二钠盐的进一步增加, C_{cmc} 增加有较明显的变化。MES 溶液中加入二钠盐后, 降低表面张力的能力和效率均有明显的减弱, 表面活性有所降低。究其原因, 是由于二钠盐的加入与 MES 分子 (离子) 离子头基间的电性产生排斥作用, 在气 / 液表面形成单分子膜较疏松; 阴 / 阴离子表面活性剂混合后在溶液中形成混合胶团后, 尽管两种表面活性剂分子中存在碳氢链间的疏水作用, 电斥力大于疏水作用, 使得形成胶团的能力有所减弱, 使混合后溶液的

表 4 MES / 二钠盐复配体系水溶液的表面活性参数

Fig.4 Surfactant parameters of MES / disodium salt aqueous solution

二钠盐 / %	$C_{cmc} / \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\gamma_{cmc} / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
0	0.98	36.72
10	1.86	37.66
20	1.32	38.08
30	2.57	38.58
50	4.67	40.59
70	8.31	41.71
100	10.20	43.25

表 5 MES 与二钠盐不同配比下的应用性能

Fig.5 Application performance of MES and disodium

二钠盐 / %	泡沫高度 h / mm		去污力 / %	LSDR / %	润湿性 / s
	0 min	5 min			
0	152	148	46.07	8	87.3
10	128	121	43.67	9	118.3
20	125	123	43.10	10	120.1
30	107	106	42.00	10	124.8
40	98	94	41.30	11	125.0
50	90	82	41.25	11	157.7
70	77	73	39.39	20	209.3
100	63	62	34.10	80	274.5

cmc 值增加, 但在摩尔分数小于 20% 时, 应用到实际中是可以的。

二钠盐与 MES 的物化性能相差较大。羧酸盐的溶液体系比较复杂, 常温下溶解度不大, 易受大气中 CO₂ 的干扰, 故二钠盐的溶解度远小于 MES, 且二钠盐易与硬水中的钙镁离子结合, 形成羧酸钙、羧酸镁, 影响其泡沫性能 (泡沫高度 h / mm) 和去污性能。从表 5 中可以看出, 二钠盐在水中的溶解度远较 MES 为小, 钙皂分散性、去污能力均差。随着 MES 中二钠盐增加, 洗涤性能随之降低, 当二钠盐的摩尔分数达到 30% 以上时, 泡沫力下降得更快, 但泡沫较稳定, 其他方面也影响较大。

实验结果表明, MES 的各方面性能以二钠盐越少越好, 但从经济角度综合分析, 二钠盐控制在质量分数 20% 左右较佳。

李桂玲^[7]研究了二钠盐含量不同时, 在含磷和无磷的洗涤剂体系中, 含 MES 洗衣粉去污力的变化趋势。结果表明, 二钠盐含量在 0 ~ 20% 的范围内, 对

无磷和含磷 2 种体系洗衣粉的去污力未出现明显的负面影响。

因此,虽然二钠盐的表面活性不及 MES,但是 0~20%的二钠盐的加入对 MES 体系的表面活性影响不大。

4 结语

随着科学技术的发展,二钠盐的测定方法从传统的两相滴定发展到了自动电位滴定法,在精度上得到了很大的提高。

不同碳链的二钠盐具有不同的表面性能,利用自身的利弊,可以通过与其他表面活性剂复配而得到应用。二钠盐的表面活性虽然不及 MES,但是与十二烷基硫酸钠相比,也具有一定的优势,因此不可一概摒弃。

二钠盐的表面活性虽然不及 MES,但是考虑到经济原因,在洗涤产品中添加 0~20%的二钠盐对洗涤效果影响不大。

参考文献:

- [1] George T B, Jeanette L L, Thomas G B, et al. Analytical methods for alpha sulfo methyl tallowate [J]. JAOCS, 1986, 63 (8): 1073-1077.
- [2] 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): 32-34.
- [3] 王侃, 方灵丹, 葛赞, 等. 自动电位滴定法测定脂肪酸甲酯磺酸钠中二钠盐的含量 [J]. 日用化学品科学, 2009, 32 (9): 30-32.
- [4] Yamada K, Matsutani S, Ujiie T, et al. Composition analysis of α -sulfo fatty acid methyl ester by capillary electrophoresis and HPLC [J]. Bunseki Kagaku, 2002, 51 (3): 141-146.
- [5] A. J. Stirton, J. K. Weil, Anna A. Stawitzke, et al. Synthetic detergents from animal fats, disodium α -sulfopalmitate and sodium oleyl sulfate [J]. JAOCS, 1952, 29 (5): 198-201.
- [6] 沈丹丹, 许虎君, 马驰, 等. α -磺基脂肪酸二钠盐对 MES 溶液体系性能的影响 [J]. 日用化学工业, 2009, 32 (2): 101-103.
- [7] 李桂玲. α -磺基脂肪酸甲酯钠盐中二钠盐对洗衣粉去污力的影响 [J]. 中国洗涤用品工业, 2010 (6): 82-84.

Progress in disodium α -sulfonated fatty acid esters

GUO Xia

(Zhejiang Zanyu Technology Co., Ltd., Hangzhou, Zhejiang 310009, China)

Abstract: Disodium salt is the by-product in the production progress of MES. Its content in MES is an important indicator to evaluate both the MES production technology and the level of process control. In this paper, the determination method of disodium salt, the physicochemical behavior, such as solubility, foamability, detergency, and the impact of disodium salt on MES are introduced.

Key words: disodium α -sulfonated fatty acid esters; physical-chemical behavior; MES system

可持续个人与家居护理用品原材料 亚洲研讨会将于 2012 年 6 月召开

本刊讯 可持续个人与家居护理用品原材料亚洲研讨会 (Sustainable Personal & Fabric Care Asia) 将于 2012 年 6 月 21 日—2012 年 6 月 22 日在中国上海召开,会议的主题是“最新原材料趋势——如何制衡成本和可持续发展的冲突以达到高效力和低碳足迹”。

本次会议将会探讨中国及亚洲美容日化洗涤市场的前景与趋势,包括化妆品、皮肤护理、头发护理、口腔清洁、衣物洗涤用品及家居清洁用品的市场潜能以及原材料趋势。与此同时,会议也会关注近期发展卓越的新兴市场的个人与家居护理及洗涤市场趋势。

目前,已经确认的参加会议的演讲嘉宾来自于包括上海家化、拜尔斯道夫、倩彩国际和北京绿伞

等知名的国内外企业。演讲的主题包括:个人与家居护理产品开发和原材料趋势;中国美容日化洗涤行业发展状况及未来趋势预测;亚洲个人与家居护理用品市场分析和展望(包括印度、韩国、日本和泰国);日化及洗涤行业在新兴市场的发展潜能和消费需求(包括越南、印尼和柬埔寨);个人与家居护理用品原材料(包括表面活性剂和油脂化学)的供需状况和前景;特殊化学品、活性原料、有机硅以及中草药原料在日化产品的新技术与科技创新;最新国际及中国个人及家居护理行业法律法规,安全质量管理;个人及家居护理行业可持续发展要点;美容日化洗涤品牌持有者对于原材料采购需求及未来的发展计划等。有关详情,请浏览 www.advantiquegroup.com/spafca.html。