

低泡沫 PO 封端 FMEE 在金属中性脱脂中的应用

王琛

(上海喜赫精细化工有限公司, 上海 201620)

[摘要] 脂肪胺甲酯乙氧基化物 FMEE 具有类似油脂的脂肪酸结构, 对矿物油有良好的乳化作用, 适用于低温条件下矿物油的清洗, 在 FMEE 分子链中引入 PO 基团, 能提高 FMEE 的渗透性, 降低泡沫, 同时具有优异的分散作用, 能够将金属表面清除下来的油脂均匀地分散不发生二次反沾污与沉积, 具有延长脱脂工作液使用寿命作用。将 PO 封端 FMEE 作为脱脂剂的主体成分, 复配乳化剂 OP-10、阴离子型渗透剂伯烷基磺酸钠, 螯合剂乙二胺二邻苯基乙酸钠, 烷基醇酰胺 6501, 通过正交实验确定五种原料脱脂的最佳配比 3 : 1 : 1 : 1 : 1, 并以草酸钠为助洗剂, 在 pH 值中性条件下对润滑油、石蜡、抛光膏有良好的去除能力, 并具有一定的防锈效果。

[关键词] PO 封端; FMEE; 脱脂; 除蜡; 草酸钠

[中图分类号] TQ

[文献标识码] A

[文章编号] 1007-1865(2022)18-0013-03

Application of Low-foaming FMEE End-capped with PO in Neutral Degreasing Process for Metal

Wang Chen

(Shanghai Xihe Fine Chemical Co., Ltd., Shanghai 201620, China)

Abstract: The fatty methyl ester ethoxylates (FMEE) has excellent emulsifying property for mineral oil which has the fatty-acid structure similar to oil. It is suitable for cleaning mineral oil under low temperature, The PO group can be accessed into molecular structure of FMEE, which can reduce the foam and increase dispersion force of FMEE. The PO end-capped FMEE can remove grease from the metal surface and avoid secondary contaminating and depositing. It can also extend the usage time of cleaning agent. The PO end-capped FMEE was used as the main component of degreasing agent, the OP-10, anionic primary-alkyl sulfonate, ethy diaminedehphen acetic sodium and 6501 were compounded with FMEE. The optimal proportion of degreasing was determined by orthogonal experiment as 3 : 1 : 1 : 1 : 1. This degreasing agent can remove lubricating oil, paraffin wax and polishing paste under the neutral condition with the sodium oxalate, which also has the anti-rust effect.

Keywords: end-capping with PO; FME; degrease; wax removal; sodium oxalate

金属零部件在进行磷化、陶化、镀锌、彩涂之前必须经过脱脂处理工艺, 以除去金属表面的加工后残留的润滑油和防锈油、锈垢、灰尘等污垢。脱脂不彻底会导致后续涂料或镀层难以在基体上充分铺展和附着, 严重影响到基材表面的平整度和耐腐蚀性, 导致涂层或镀层起皮、起泡甚至脱落^[1]。

金属零件脱脂一般是在碱性条件下清洗, 过多的使用碱剂不仅会腐蚀金属基体, 引发金属生锈、失光与粗糙, 残留的碱剂也会吸附在金属表面消耗大量清水漂洗^[2]。为了实现金属表面的中性脱脂, 将 PO 嵌段 FMEE、OP-10、阴离子型渗透剂伯烷基磺酸钠、6501、螯合剂乙二胺二邻苯基乙酸钠, 通过正交实验确定脱脂剂的最佳配比, 该脱脂剂与草酸钠协同清洗作用明显, 在中性条件下能获得良好的脱脂效果。

1 实验

1.1 主要试剂与仪器

试剂与材料: PO 封端 FMEE、伯烷基磺酸钠、乙二胺二邻苯基乙酸钠, 均为工业级, 上海喜赫精细化工有限公司; OP-10、1 : 1.5 型 6501, 工业级, 上海清奈实业有限公司; 冷却乳化液, 工业级, 上海恒信化工科技有限公司; 润滑油, 工业级, 南京骏鑫生物科技有限公司; 熔点 55 °C 切片石蜡, 上海懿洋仪器有限公司; 304 不锈钢片 10 cm×10 cm×0.2 cm 粉, 揭阳泰升金属材料有限公司。

仪器: 电子天平 FA-B, 上海仪天科学仪器有限公司; Colour i5 色差仪, 美国 X-rite 公司; 小型高压喷淋清洗机 SL5L, 深圳市三莉科技有限公司, YZBX-II 金属摆洗机, 上海银泽仪器设备有限公司。

1.2 油污试片的制备与测试方法

1.2.1 不锈钢油污的配制

将准备好的不锈钢试片准确称重 m_0 , 浸入 70 °C 的植物油、矿物油或石蜡中静置 1 min, 提起试片并沥干 5 min, 擦掉底部油滴, 取出后垂直悬挂于空气中老化 24 h 并记录其重量 m_1 。

1.2.2 挂灰污垢配制

将 1.2.1 制得不锈钢试片, 放入马弗炉烧制 300 °C 烧制 30 min,

表面油污完全碳化后取出冷却, 沸水中煮沸 2 min, 除去试片表层的黑灰。

1.2.3 除油率

除油后的试片, 80 °C 烘干室温保持 24 h 后称重质量为 m_2 。除油率的计算公式, 除油率 = $[1 - (m_2 - m_0) / (m_1 - m_0)] \times 100\%$

1.2.4 除灰率

除灰前的铝片测试亮度 L^*_0 , 除灰后的铝片测试亮度 L^*_1 。除灰率的计算公式, 除灰率 = $[(L^*_1 - L^*_0) / (L^*_0)] \times 100\%$ 。

1.3 除油工艺

将不锈钢试片平放于小型喷淋试验机清洗区, 喷淋工作液恒温 50 °C, 压力 0.2 Mpa, 前后对喷循环喷淋 2 min, 取出不锈钢片, 在冷水中摆动 10 次用热风吹干。

1.4 除蜡工艺

将不锈钢试片放入摆洗极, 温度 70 °C, 浸渍 5 min 后摆洗 5 min, 摆动距离 5 cm, 摆动频率 45 次/min。

1.5 除挂灰

将挂灰不锈钢试片平放于小型喷淋试验机清洗区, 喷淋工作液恒温 50 °C, 压力 0.4 Mpa, 前后对喷循环喷淋 2 min, 取出不锈钢片, 在冷水中摆动 10 次用热风吹干。

2 实验内容

2.1 FMEE、乳化剂、溶剂、渗透剂正交试验因素水平的确定

PO 封端 FMEE 泡沫低易漂洗, 对切削油、机油石蜡、抛光膏等矿物油脂有良好的去除能力, 分子链结构中有末端甲基和引入的环氧丙烷甲基, 多个极性甲基基团可同步吸附于油剂分子表面, 将油剂更稳定的分散于工作液中, 尤其是针对复杂外形精密零件、盲孔等有显著的除油效果^[3]。伯烷基磺酸钠渗透力强, 能沿油污边缘渗透到油污和金属表面的结合处, 有助于从内部瓦解油污, 伯烷基磺酸钠可以同时吸附于油污和金属表面, 利用同性电荷斥力易于将油污剥离金属表面, 具有明显的油污剥离效果^[4]。乙二胺二邻苯基乙酸钠能有效螯合脱脂液中金属离子, 减少不溶性皂化金属盐的生成, 同时乙二胺二邻苯基乙酸钠也是性能优异的助洗剂, 助洗效果优于柠檬酸钠, 有利于提高中性脱脂的效果^[5]。烷基醇酰胺 6501 对金属

[收稿日期] 2022-03-17

[作者简介] 王琛(1988-), 男, 上海人, 硕士研究生, 主要从事金属表面清洗剂的研发与应用。

有很好的防锈与缓蚀效果,同时也具有悬浮污垢的作用^[6]。OP-10属于酚类聚醚,带长碳链支链,化学性质稳定,虽然生物降解度较差,乳化石蜡的能力明显好于醇醚类产品,在金属清洗中。以FMEE作为金属脱脂剂主体成分,乙二胺二邻苯

基乙酸钠、6501、伯烷基磺酸钠、OP-10为辅,用量为FMEE的10%~30%,确定了正交试验因素水平如表1,试验测试结果与极差分析见表2、表3。

表1 正交试验因素水平表
Tab.1 Design of orthogonal test

水平	因素				
	(A)FMEE用量/(g·L ⁻¹)	(B)OP-10用量/(g·L ⁻¹)	(C)乙二胺二邻苯基乙酸钠/(g·L ⁻¹)	(D)伯烷基磺酸钠用量/(g·L ⁻¹)	(E)6501用量/(g·L ⁻¹)
1	5	2	2	2	2
2	10	4	4	4	4
3	15	6	6	6	6
4	20	8	8	8	8

表2 正交实验结果
Tab.2 Results of orthogonal test

项目	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	除油率(植物油)/%	除油率(矿物油)/%	除油率(石蜡)/%	除灰
1	5	2	2	2	2	37.23	30.36	11.19	8.69
2	5	4	4	4	4	42.66	32.70	13.03	19.15
3	5	6	6	6	6	47.81	36.11	19.68	27.03
4	5	8	8	8	8	65.57	42.83	22.10	36.51
5	10	2	4	6	8	57.49	41.94	12.93	19.77
6	10	4	2	8	6	59.13	44.26	15.99	9.10
7	10	6	8	2	4	55.05	40.03	20.03	37.25
8	10	8	6	4	2	56.91	42.06	23.87	29.03
9	15	2	6	8	4	65.34	41.28	16.60	29.97
10	15	4	8	6	2	63.28	43.55	22.34	36.58
11	15	6	2	4	8	62.04	45.18	24.20	8.01
12	15	8	4	2	6	65.83	46.52	26.37	21.22
13	20	2	8	4	6	67.61	47.73	15.19	37.32
14	20	4	6	2	8	71.93	51.91	17.82	28.75
15	20	6	4	8	2	73.35	45.66	29.55	21.06
16	20	8	2	6	4	70.22	49.08	31.20	9.89

表3 正交试验极差分析
Tab.3 Range Analysis of orthogonal test

项目	A	B	C	D	E	
除油率 (植物油)	均值1	48.317	56.918	57.155	57.510	57.692
	均值2	57.145	59.250	59.833	57.305	58.318
	均值3	64.123	59.563	60.498	59.700	60.095
	均值4	70.778	64.632	62.877	65.847	64.257
	极差	22.461	7.714	5.772	8.542	6.565
除油率 (矿物油)	均值1	35.500	40.328	42.220	42.205	40.407
	均值2	42.072	43.105	41.705	41.917	40.773
	均值3	44.133	41.745	42.840	42.670	43.655
	均值4	48.595	45.123	43.535	43.508	45.465
	极差	13.095	4.795	1.830	1.591	5.058
除油率 (石蜡)	均值1	16.500	13.977	20.645	18.852	21.738
	均值2	18.205	17.295	20.470	19.072	20.215
	均值3	22.378	23.365	19.492	21.538	19.308
	均值4	23.440	25.885	19.915	21.060	19.263
	极差	6.940	11.908	1.153	2.686	2.475
除灰率	均值1	22.845	23.938	8.922	23.977	23.840
	均值2	23.788	23.395	20.300	23.377	24.065
	均值3	23.945	23.338	28.695	23.317	23.668
	均值4	24.255	24.162	36.915	24.160	23.260
	极差	1.410	0.824	27.933	0.843	0.805

2.2 各因素对植物油清洗的影响

由表3可知,对除油率的影响因素排序为FMEE>伯烷基磺酸钠>OP-10>6501>乙二胺二邻苯基乙酸钠。植物油一般由直链的脂肪酸甲酯组成,不含苯等芳烃物质,具有不稳定性,

在高温或碱性条件容易水解,植物油相对于矿物油比较容易清洗,FMEE含有脂肪酸甲酯的结构,与植物油有相似的亚甲基长链-CH₂和碳氢比结构,对植物油有极强的相溶与清洗能力。伯烷基磺酸钠是阴离子表面活性剂,渗透力出众,协助脱脂工作液沿油脂边缘进入油脂与金属表面的结合处,降低油污在金属表面的附着力,对金属表面油污有卷离作用,植物油黏度较小,伯烷基磺酸钠的剥离作用比较明显,对植物油的清洗影响也较大。OP-10乳化力较强,对植物油的清洗也有一定的帮助,6501和螯合剂乙二胺二邻苯基乙酸钠对植物油的清洗作用较小。

2.3 各因素对矿物油清洗的影响

矿物油主要由大分子量碳氢化合物组成,分子结构稳定,只能通过乳化作用将矿物油乳化为水包油的微乳粒,失去与金属表面的附着力,从金属表面脱落进入工作液中。由表3可知,对黄油的除油率的影响因素排序为FMEE>6501>OP-10>乙二胺二邻苯基乙酸钠>伯烷基磺酸钠,FMEE具有多个极性基团,包括末端甲基、环氧丙烷基团和长碳链基团,可以与矿物油形成多点结合,更容易将油脂从金属表面剥离。6501由椰子油制得,是十二烷基酰胺醇,带有长碳链的极性基团,对矿物油乳化力较强,同时也具有类似于溶剂的醇类结构,对矿物油有很好的乳化与增溶性。OP-10、乙二胺二邻苯基乙酸钠和伯烷基磺酸钠对矿物油的清洗影响较小。

2.4 各因素对石蜡清洗的影响

石蜡有类似于矿物油的结构,相对于矿物油,石蜡的碳链更长,碳链一般高于25个碳,碳链越长非极性力越大,由于附着力与非极性成正比,因此石蜡与金属表面之间的粘附力较大,导致蜡更加难以被清洗。由表3可知,对石蜡的除油率的影响因素排序为OP-10>FMEE>伯烷基磺酸钠>6501>乙二胺二邻苯基乙酸钠,OP-10对石蜡的清洗影响最明显,主要是由于OP-10含有非极性基团苯环,更容易吸附于金属表面,有效的阻碍了蜡质与金属的吸附,有利于蜡质脱离金属表面。

FMEE 对蜡质的清洗影响也较大, FMEE 有较强的乳化力, 可以软化蜡质, 形成水包油性乳化蜡与金属表面脱离。伯烷基磺酸钠渗透性强, 可以沿蜡质缝隙渗透入金属与蜡质的结合层, 有效降低金属表面张力, 减弱蜡质与金属的结合力, 有助于提高蜡质清洗的效率。6501 与螯合剂 EDDHA-Na, 对蜡质的去除作用不明显

2.5 各因素对黑灰去除的影响

金属在清洗过程中, 特别是工作温度高于 60 °C 后, 会生成一层粉垢薄膜吸附在表面, 形成挂灰, 主要成分为碳粒、硅粒, 挂灰具有强烈的疏水和疏油性能, 无论是亲油性或清水性清洗剂都很难彻底将挂灰清洗干净。乙二胺二邻苯基乙酸钠具有螯合基团-COO⁻, 与挂灰以范德华力结合形成配位体, 多个配位体聚合形成稳定的八面体, 稳定的分散于工作液中, 乙二胺二邻苯基乙酸钠对纳米级颗粒有很好的分散力, 通过表 3 可知, 乙二胺二邻苯基乙酸钠对挂灰的清洗影响程度最大, 其次是 FMEE, FMEE 具有较强的分散性, 也能起到一定的除灰作用。6501、伯烷基磺酸钠和 TX-10 对挂灰的清洗效果影响不明显, 对挂灰基本没有清洗能力。

通过正交实验分析, PO 嵌段 FMEE 对脱脂剂的除植物油和除矿物油性能影响最明显, OP-10 对除蜡效果影响最大, 乙二胺二邻苯基乙酸钠对除挂灰性能影响最明显, 因此将 FMEE 作为脱脂工作液的主要成分。乳化剂 OP-10 对脱脂剂的除蜡性能影响较大, 但是 OP-10 泡沫较多, 容易吸附在金属表面, 过多的添加 OP-10 会导致泡沫丰富, 漂洗困难。伯烷基磺酸钠对渗透力影响较大, 有助于脱脂工作液渗透入油膜下的工件表面, 缩短除油时间, 提高脱脂效率, 降低非离子化学药品的消耗量。6501 具有一定的清洗和乳化作用, 会在金属表面形成一层亲水膜, 可以起到保护金属作用。螯合剂乙二胺二邻苯基乙酸钠, 可以有效地清洗挂灰和悬浮污垢作用。综合考虑五种原料的特点与性能, 参考正交实验原料的用量与结果, 将 PO 嵌段 FMEE、OP-10、伯烷基磺酸钠、6501、乙二胺二邻苯基乙酸钠按 3:1:1:1:1 的比例复配制脱脂剂, 将脱脂剂应用于电镀厂垂直升降式 Cu-Ni-枪色电镀生产线超声波脱脂工艺, 工作液温度 60~70 °C, 脱脂时间 5 min, 为了提高中性脱脂的效果, 超脱槽中添加草酸钠作为助洗剂, 并与常规碱性脱脂工艺对比。

通过表 4 数据分析, 工艺 1 采用中性脱脂法, 采用工厂挂水法测试, 工件倾斜放置, 滴水润湿后水膜 30 s 内保持完整无水珠生成, 脱脂效果与常规碱性脱脂工艺一致。用干净纸巾擦拭工件表面, 几乎没有黑灰, 除挂灰能力好于常规碱性工艺。

结果表明, 自配脱脂剂和草酸钠组成的脱脂体系脱脂效率高, 可以实现金属工件的中性脱脂, 其中草酸钠是优异的无磷环保型助洗剂, 其助洗效果好于三聚磷酸钠, 缺陷是在铝材清洗过程中, 容易与金属离子生成不可溶于水的草酸镁、草酸铁等沉积物, 自配脱脂剂的成分乙二胺二邻苯基乙酸钠对镁铁等金属离子螯合能力强, 可以有效的屏蔽金属离子, 防止金属与

草酸钠生成沉淀。同时脱脂剂中的成分 FMEE 悬浮污垢能力较强, 也可以有效的避免草酸盐沉积。

表 4 脱脂效果比较
Tab.4 Comparison of degreasing process

	工艺 1	工艺 2
脱脂剂	自配脱脂剂 30 g/L	现用脱脂剂 30 g/L
草酸钠	20 g/L	0
三聚磷酸钠	0	5 g/L
纯碱	0	10 g/L
水玻璃	0	5 g/L
除油效果	水膜完整保持 30 s 以上	水膜完整保持 30 s 以上
除挂灰	纸巾擦拭无黑灰	纸巾擦拭有少量黑灰

3 结论

(1) 在金属脱脂工艺中, PO 嵌段 FMEE 对植物油和除矿物油清洗效果明显, OP-10 对除蜡效果影响最大, 乙二胺二邻苯基乙酸钠可以有效的清洗挂灰, 伯烷基磺酸钠有助于工作液渗透到油污与金属附着面, 6501 具有良好的防锈与清洗矿物油性能。

(2) 将 PO 嵌段 FMEE、OP-10、伯烷基磺酸钠、6501、乙二胺二邻苯基乙酸钠按 3:1:1:1:1 的比例复配制脱脂剂, 与草酸钠有很好的协同脱脂的作用, 将草酸钠与自配脱脂剂组成二元中性脱脂体系并应用于五金件前处理, 除油脱脂等清洗指标与常规碱洗相近, 除挂灰好于碱洗。

参考文献

- [1] 牟建海. 低泡表面活性剂在金属清洗中的应用[J]. 中国洗涤用品工业, 2015, (11): 22-29.
- [2] 高军林, 赵国志. 环保型高效 KM 金属清洗液的研制与应用[J]. 腐蚀与防护, 2008, 29(06): 348-350.
- [3] 徐铭勋. 脂肪酸甲酯乙氧基化物及其磺酸盐的生产技术与应用[J]. 化学工业, 2012, (30): 25-32.
- [4] 袁锐. 芳烃烷基磺酸钠 Gemini 表面活性剂的合成及性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2009.
- [5] 高小妮, 刘芳, 秦广华. 铁螯合剂在原油除铁中的应用[J]. 化工管理, 2021, (22): 142-143.
- [6] 王英. 烷基醇酰胺聚合甘油醚型表面活性剂的合成及性能研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2013.

(本文文献格式: 王琛. 低泡沫 PO 封端 FMEE 在金属中性脱脂中的应用[J]. 广东化工, 2022, 49(18): 13-15)

(上接第 18 页)

- [5] Willcox D R, Nichol G S, Thomas S P. Borane-Catalyzed C(sp³)-F Bond Arylation and Esterification Enabled by Transborylation[J]. ACS Catalysis, 2021, 11(6): 3190-3197.
- [6] 耿晨旭, 孙玉绣, 黄宏亮, 等. 机械化学法合成小尺寸 MOF 填料助力高性能 CO₂ 分离[J]. 化工学报, 2021, 72(09): 4750-4758+4974.
- [7] 张泽, 王春山, 吴浩浩, 等. 机械化学条件下乙酰乙酸乙酯与查尔酮的 Michael 加成反应[J]. 化学研究与应用, 2013, 25(05): 742-747.
- [8] T Frii, C Mottillo, HM Titi. Mechanochemistry for Synthesis[J]. Angewandte Chemie, 2020, 59(3): 1018-1029.
- [9] 谭亚军, 王方建, 李金瑞, 等. 机械化学条件下的无溶剂多组分反应合成 2,4-二苯基喹啉[J]. 安徽工程大学学报, 2014, 29(03): 20-23.
- [10] Chen Guo, Xuyi Yue, Feng-Ling Qing. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Ethyl α -Bromo- α -fluoroacetate with Arylboronic Acids:

- Facile Synthesis of α -Aryl- α -fluoroacetates[J]. Synthesis 2010(11): 1837-1844.
- [11] Anis Fahandeh-Sadi, Rylan J. Lundgren. Copper-Mediated Synthesis of Monofluoro Aryl Acetates via Decarboxylative Cross-Coupling[J]. Synlett, 2017, 28(20): 2886-2890.
- [12] Wu Y, Zhang H R, Cao Y X, et al. Nickel-Catalyzed Monofluoroalkylation of Arylsilanes via Hiyama Cross-Coupling[J]. Organic Letters, 2016: 5564-5567.
- [13] Middleton W J, Bingham E M. α -Fluorination of carbonyl compounds with trifluoromethyl hypofluorite[J]. Journal of the American Chemical Society, 1980, 102(14): 4845-4846.

(本文文献格式: 李昆京, 张舵, 蒋世云. 机械化学法合成 α -氟代苯乙酸酯的研究[J]. 广东化工, 2022, 49(18): 16-18)