

低泡沫无水印金属表面清洗剂配方的优化

郑岩

(上海喜赫精细化工有限公司, 上海 201620)

摘要:为避免金属清洗过程中产生泡沫以及在表面残留水印的困扰,选用具有超级润湿与铺展作用的低泡沫表面活性剂脂肪胺甲酯乙氧基化物 FMEE 作为清洗剂的主体成分,并将柠檬酸钠与无磷螯合剂乙二胺二邻苯基乙酸钠按照质量比 1:1 复配替代磷酸盐三聚磷酸钠作为助洗剂。最终确定了低泡沫无水印金属清洗剂的配方为:喜赫 EO/PO 无规嵌段 FMEE 10%,柠檬酸钠 5%,乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na 5%,耦合剂 M400 5%,杀菌剂 0.1%,纯水 74.9%。

关键词:低泡沫;水印;铺展;润湿;金属清洗剂

中图分类号:TQ649

文献标识码:A

文章编号:1004-7050(2023)06-0023-03

金属工件在加工以及运输过程中表面会黏附各种污垢,如润滑油、稀土粉、冷却液、灰尘等,这些污物若清洗不干净不仅会影响后续的电镀、覆膜等加工工序的顺利进行,而且会降低成品外表面光洁度和美观度,甚至会导致表面发霉与腐蚀^[1]。因此,金属工件在热处理、电镀以及产品封存包装和启封时都要进行彻底的清洗。

传统的水基清洗剂所选用的原料,如脂肪醇聚醚 AEO、十二烷基苯磺酸钠、AES 等,不仅会产生较多的泡沫,在金属表面也容易产生水印^[2]。选用具有超级润湿与铺展作用的脂肪胺甲酯乙氧基化物 FMEE 作为清洗剂的主体成分,通过与无机盐助洗剂合理复配,得到一种低泡沫的无水印金属清洗剂。该清洗剂几乎无泡沫,润湿力强,适用于流水生产线的喷淋清洗工艺,清洗后的金属表面干净、明亮,没有水印与水渍的残留。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

试剂与材料:EO/PO 无规嵌段脂肪胺甲酯乙氧基化物 FMEE、乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na、脂肪胺甲酯二丙酸钠 M400,工业级,上海喜赫精细化工有限公司;99%柠檬酸钠,工业级,淮北玉屏贸易有限公司;306 不锈钢板,规格 60 mm × 60 mm × 1.3 mm,保定齐昂金属材料加工有限公司;氧化铈粉,枣庄卫康稀土材料有限公司。

仪器:SV-P 电子分析天平,泰安柏瑞斯特仪器仪表有限公司;HK-307 恒温磁力搅拌器,烟台凯辉达实业有限公司;BSV500 实验室烘箱,张家港莱宝高科技有限公司。

1.2 不锈钢油污的制备

将抛光蜡 5 份、润滑油脂 4 份、大豆油 1 份、机油 1 份、氧化铈 0.2 份,在 70 °C ± 2 °C 条件下混合搅拌

均匀。将准备好的不锈钢片,彻底洗净,准确称其质量,记为 m_0 ,将不锈钢片浸入自制油污浸泡约 5 s,确保自制油污充分黏附在不锈钢片的两面,在 80 °C ± 2 °C 下干燥 2~4 h 后,准确称其质量记为 m_1 。

1.3 不锈钢片的清洗实验

将不锈钢试片置于恒温搅拌的清洗剂工作液中,准确称量清洗前后的不锈钢试片的质量,并按照式(1)计算清洁率。

$$p = [1 - (m_2 - m_0) / (m_1 - m_0)] \times 100\% \quad (1)$$

式中: p 为不锈钢清洁率,%; m_0 为不锈钢试片初始质量,mg; m_1 为附着油污后不锈钢试片的质量,mg; m_2 为清洗后不锈钢试片的质量,mg。

2 结果与讨论

2.1 EO/PO 无规嵌段 FMEE 的清洗性能

EO/PO 无规嵌段 FMEE 具有良好的硬表面铺展性能,在金属表面不聚集,可以快速地湿润和铺展金属表面,有效杜绝清洗后硬表面残留的竖条流痕、水印白点等痕迹,从而改善最终外观^[3]。

EO/PO 无规嵌段 FMEE 不仅具有很强的净洗力,而且乙氧基化后进一步丙氧基化,分子结构式中同时具有亲水乙氧基和亲油丙氧基,这种亲油亲水结构交错混合排列,导致空间相互阻碍并在液膜之间形成大量的空隙,减弱了液膜的强度与厚度,使 EO/PO 无规嵌段 FMEE 具有低泡和抑泡特性,易于漂洗^[4]。EO/PO 无规嵌段 FMEE 的主要性能见表 1。

表 1 EO/PO 无规嵌段 FMEE 的性能指标

| 名称 | 表面张力 / (mN·m ⁻¹) | 界面张力 / (mN·m ⁻¹) | 接触角 / (°) | 泡沫体积 / mL |
|------|------------------------------|------------------------------|-----------|-----------|
| FMEE | 25.7~26 | <0.2 | 33~37 | 10~15 |

EO/PO 无规嵌段 FMEE 具有良好的润湿性与铺展性,其表面张力和润湿角都较低,在金属表面被油污覆盖时,能迅速沿金属表面扩散进入油污和金属表

收稿日期:2022-11-09

作者简介:郑岩,男,1990 年出生,毕业于华东理工大学,硕士学位,主要从事工业清洗剂的研发与应用工作。

面形成吸附层,快速卷离金属表面的油污,同时保持金属清洗后光亮的外观。

2.2 FMEE 清洗效果的影响因素

2.2.1 温度对 FMEE 清洗效果的影响

将清洗剂的用量设定为 2%,参照实验 1.3,分析了不同清洗温度对清洗效果的影响,实验结果见图 1。

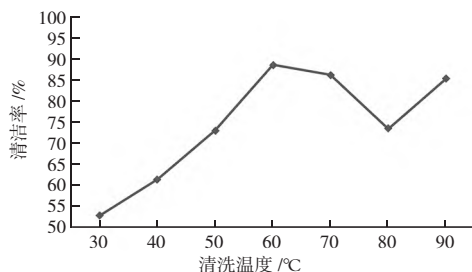


图 1 温度对 FMEE 清洗效果的影响

通过图 1 可知,当清洗温度在 30~60 °C 时,清洁率随温度的升高相应提升,清洁率由 52.17% 提高至 87.58%;当温度超过 60 °C 后,清洁率开始下降,原因是 EO/PO 无规嵌段的 FMEE 浊点较低,为 50~55 °C,当清洗温度超出浊点太多,会导致非离子表面活性剂发生水解,其乳化和增溶油脂的能力开始下降^[5];当清洗温度超过 80 °C,清洁率下降明显;温度升至 90 °C,清洗率再次提高至 85.19%,原因应该是高温条件下,热水本身也有很好的清洗能力。最终确定了 FMEE 的最佳使用温度为 50~60 °C。

2.2.2 FMEE 用量对清洗效果的影响

将清洗温度设定在 50 °C,参照实验 1.3,分析了不同用量 FMEE 对洁净率的影响,实验结果见图 2。

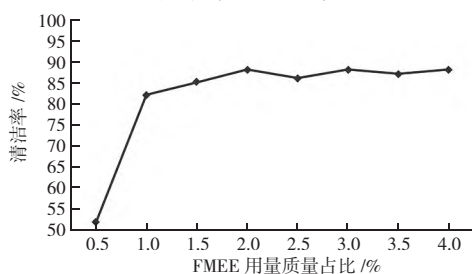


图 2 FMEE 用量对清洗效果的影响

通过图 2 可知,随着 FMEE 用量的提升,清洁率逐渐升高,当 FMEE 用量质量占比超过 2% 之后,清洁率基本维持在 88%~90%,几乎没有提升。这说明当 FMEE 溶液的浓度达到了其临界胶束浓度 CMC 后,继续提高 FMEE 的浓度,对清洁率提升不明显。另一方面,金属表面的也会有一些顽固的难以去除的油污,如硬质的氧化后的油污、缝隙盲孔的油污,对于此类污垢,仅靠提高工作液的浓度不能完全解决问题^[6]。最终确定了 FMEE 的最佳用量质量占比为 1.5%~2%。

2.2.3 清洗时间对 FMEE 清洗效果的影响

将清洗温度设定在 50 °C,清洗剂用量设定为 2%,参照实验 1.3,分析了不同用量的 FMEE 对清洗

洁净率的影响,实验结果见图 3。

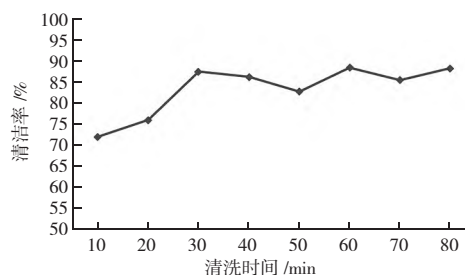


图 3 时间对清洗效果的影响

通过图 3 可知,清洁率与清洗时间成正比,随着清洗时间的延长,清洁率不断提高,清洗时间超过 10 min 后,提升幅度变缓慢,清洗时间超过 20 min 后,清洁率的提升幅度几乎没有变化。在实际的生产工艺中,在保证清洁率的前提下,尽可能降低清洗时间,提高生产加工的效率,并能降低生产的成本,最终确定了 FMEE 的最佳清洗时间为 10 min。

2.2.4 助洗剂对 FMEE 清洗效果的影响

在清洗剂中加入一些无机盐助洗剂可以提高清洗剂的去污能力,无机盐助洗剂与表面活性剂产生协同效应,可起到降低水中钙、镁离子浓度,分散污垢,稳定清洗液 pH 值等作用^[7]。其中氢氧化钠、纯碱和无水偏硅酸钠是目前最常用助洗剂,这类助洗剂虽然效果显著,但会在金属表面明显的水印或白点,焦磷酸钠、柠檬酸钠、乙二胺二邻苯基乙酸钠在金属表面成膜透明度高,几乎不会留下可见的水印,属于无水印花助洗剂^[8]。在 FMEE 的最佳应用条件下,将 FMEE 与几种不会产生水印的助洗剂共同应用于不锈钢片的清洗,并评价助洗剂对表面活性剂的助洗作用,清洗结果见表 2。

表 2 几种助洗剂对清洗效果的影响

| 清洗剂用量质量占比 / % | 助洗剂用量质量占比 / % | | | 清洁率 / % |
|---------------|---------------|------|----------|---------|
| | 焦磷酸钠 | 柠檬酸钠 | EDDHA-Na | |
| 2 | 0 | 0 | 0 | 85.33 |
| 2 | 2 | 0 | 0 | 96.27 |
| 2 | 0 | 2 | 0 | 91.10 |
| 2 | 0 | 0 | 2 | 89.37 |
| 2 | 0 | 1 | 1 | 95.22 |

焦磷酸钠具有强的皂化能力,能够将油污皂化为可溶性的皂,焦磷酸钠对清洗工作液还具有一定的碱性缓冲作用^[9]。由表 2 可知,当焦磷酸钠用量质量占比 2% 时对清洗剂的助洗效果最为明显,清洗率由 85.33% 提升至 96.27%。柠檬酸钠也有一定的助洗性能,清洗率为 91.10%,差于焦磷酸钠,原因是柠檬酸钠螯合性和分散性不如焦磷酸钠,对清洗剂的助洗效果提升不明显。

当柠檬酸钠与乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na 按照质量比 1:1 复配后,其助洗效果提升明显,清洁率提高至 95.22%,清洗效率与焦磷酸钠相近,原因是 EDDHA-Na 在水中可水解形成多元酰胺键和羧基等基团高聚物,而具有极强的整合、吸附和分散能力,将油污、皂垢等分散到溶液中,可以清洗水垢和难溶脂肪酸盐,EDDHA-Na 和柠檬酸钠配合使用,能弥补柠檬酸钠螯合力和分散力差的缺陷^[10],两者按照质量比 1:1 复配后助洗性能接近于焦磷酸钠。

考虑到含有磷酸盐的废水会引起水体富营养化、藻类过度繁殖等环境问题,特别是水面漂浮的藻类会阻挡光和氧气的进入影响其他水生生物存活^[11],达不到环保法规要求的排放标准,因此选择柠檬酸钠与 EDDHA-Na 按照质量比 1:1 代替焦磷酸钠作为助洗剂,实现配方的无磷化。根据实验得出的几种原料的最佳用量,确定了低泡沫无水印金属表面清洗剂的配方,清洗剂配方见表 3。

表 3 低泡沫无水印金属表面清洗剂配方

| 类别 | 名称 | 质量占比 /% |
|-------|-------------|---------|
| 表面活性剂 | 喜赫 FMEE | 10 |
| 助洗剂 | 柠檬酸钠 | 5 |
| 助洗剂 | 喜赫 EDDHA-Na | 5 |
| 耦合剂 | TEXZO M400 | 5 |
| 杀菌剂 | 卡松 | 0.1 |
| 其他 | 去离子水 | 74.9 |

3 结论

1) 非离子表面活性剂 EO/PO 无规嵌段脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 在金属表面能够快速铺展并且不留痕迹,在表面成膜透明,并具有低泡沫、低表面张力的特点,可以应用于金属低温喷淋清洗,通过实验

可知,FMEE 的最佳用量质量占比为 2%,最佳清洗温度为 50~60 °C,最佳的清洗时间为 10 min。

2) 比较了 3 种无水印助洗剂焦磷酸钠、乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na、柠檬酸钠的助洗效果,结果表明,含磷的焦磷酸钠的助洗效果最理想,当柠檬酸钠与 EDDHA-Na 以质量比 1:1 复配后其性能接近焦磷酸钠。

3) 最终得到低泡沫无水印金属表面清洗剂配方(质量占比)为:喜赫 FMEE 10%,助洗剂柠檬酸钠 5%,乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na 5%,体系耦合剂 TEXZO M400 5%,杀菌剂卡松 0.1%,纯净水补足 100%。

参考文献

- [1] 唐兆明.金属清洗剂的研究进展[J].清洗世界,2022,38(8):36-38.
- [2] 韩梓健.环保型无磷防锈金属清洗剂制备及性能研究[D].哈尔滨:黑龙江大学,2020.
- [3] 徐军.FMEE 与 FMES 的合成及在除蜡水配方中的应用[J].四川化工,2022,25(4):6-9.
- [4] 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.
- [5] 贾路航.表面活性剂的复配及其在除油清洗中的应用[J].安徽化工,2013,39(6):37-40.
- [6] 林凯.高铁列车中性清洗剂的配方设计与优化[J].清洗世界,2022(7):29-32.
- [7] 王成信.酒店布草清洗剂的研发与配方设计[J].中国洗涤用品工业,2022(7):34-39.
- [8] 林凯.洗衣凝珠配方的研发与优化[J].精细与专用化学品,2022,30(8):6-9.
- [9] 张毅,高金霞,郁崇文.大麻/黄麻纺织物的焦磷酸钠与复合酶联合处理工艺[J].纺织学报,2022,43(6):121-126.
- [10] 于凯凯,卫杰刚.乙二胺二邻苯基乙酸钠的合成及其在麦草浆漂白中的应用[J].纸和造纸,2022,41(5):30-33.
- [11] 谢经朝,赵秀兰,何丙辉,等.汉丰流域农业面源污染氮磷排放特征分析[J].环境科学,2019,40(4):1760-1769.

Optimization of Low foam Watermark free Metal Surface Cleaner Formula

Zheng Yan

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

Abstract: In order to avoid the foam and the water-stain on the metal surface in the cleaning process, the low-foam surfactant fatty acid methyl ester ethoxylated FMEE with super wetting and spreading properties was selected as the main component of the metal cleaning agent, the sodium citrate was mixed with a non-phosphate ethylenediamine diphenylacetate as the ratio of 1:1, which can replace the phosphate sodium tripolyphosphate as the detergent aid. The formulation of low foam and waterstain-free metal cleaning agent was determined as follows: EO-PO blocked FMEE 10%, sodium citrate 5%, EDDHA-Na 5%, coupling agent M400 5%, fungicide 0.1%, pure water 74.9%.

Key words: low foam; water stain; spreading performance; wetting ability; metal cleaning agent