

文章编号:1001-4934(2022)04-0050-05

# 水基橡胶模具清洗剂的研发与配方优化

刘明东

(上海喜赫精细化工有限公司,上海 201620)

**摘要:**为了获得一种环保的水基模具清洗剂,通过正交实验和单因素实验分析了几种原料对硅油、石蜡、矿物油、橡胶等污垢的清洗效果,最终确定了水基清洗剂的配方(质量分数)为:脂肪酸甲酯乙氧基化物(FMEE)6%,羧乙基硫代丁二酸(CETSA)5%,200#溶剂油3%,伯烷基磺酸钠 PAS-80 4%,环己酮3%,脂肪酸甲酯二丙酸钠6%,偏硅酸钠3%,氢氧化钠5%,三乙醇胺1%,六亚甲基四胺1%,杀菌剂0.5%,纯水62.5%。

**关键词:**模具清洗剂;水基;羧乙基硫代丁二酸(CETSA);环己酮

**中图分类号:** TQ 330.1 **文献标识码:** A

## Development and optimization of water-based rubber mold cleaner

LIU Mingdong

**Abstract:** In order to obtain an environment-friendly water-based mold cleaner, the influence of several raw materials on the cleaning effect of silicone oil, paraffin, mineral oil and rubber was analyzed by orthogonal test and single factor test, the formulation (mass fraction) of the water-based detergent was determined as fatty acid methyl ester ethoxylated (FMEE) 6%, carboxyethylthiosuccinic acid (CETSA) 5%, 200 # solvent oil 3%, PAS - 80 4%, cyclohexanone 3%, fatty acid methyl ester dipropionatesodium 6%, sodium metasilicate 3%, sodium hydroxide 5%, triethanolamine 1%, hexamethylenetetramine 1%, fungicide 0.5%, and pure water 62.5%.

**Key words:** mold cleaner; water-based; carboxyethylthiosuccinic acid (CETSA); cyclohexanone

## 0 引言

橡胶制品在生产过程中,需要用到模具定型,模具在重复使用过程中会受到脱模剂、原料橡胶以及其他添加剂的污染,特别是高温加热

的过程中,各种污染物会紧贴在金属模具的表面,污染物积聚较多会严重影响橡胶成品尺寸的精准度,导致成品表面出现凹凸不平,产生麻点、凹穴等缺陷<sup>[1]</sup>。

污染物在模具附着后会严重影响后续生产加工,需要对模具定期进行清洗。模具表面的

来稿日期:2022-08-20

作者简介:刘明东,硕士,主要从事工业清洗剂的研发与应用方面的研究。

主要污染物是熔化的原料橡胶、残留的脱模剂,主要成分包括氨基硅油、蜡、矿物油等<sup>[2]</sup>。为了获得一种水基模具清洗剂,以对矿物油脂和蜡去除能力较强的脂肪酸甲酯乙氧基化物(FMEE)、羧乙基硫代丁二酸(CETSA)、200#溶剂油、伯烷基磺酸钠 PAS-80 为主要成分,并复配对橡胶溶解力较强的溶剂,最终获得性能优异的水基橡胶模具清洗剂。

## 1 实验

### 1.1 主要试剂与仪器

试剂与材料:环氧丙烷封端脂肪酸甲酯聚氧乙烯醚 FMEE; CETSA; 伯烷基磺酸钠 PAS-80; 脂肪酸甲酯二丙酸钠 M400, 工业级, 上海喜赫精细化工有限公司; 200# 溶剂油, 工业级, 镇海石化工程股份有限公司; 丙酮、环己酮、乙酸丁酯、吡咯烷酮、N,N 二甲基乙酰胺, 分析级, 上海清奈实业有限公司; 304 不锈钢片, 规格 180 mm×200 mm×55 mm, 昆山创兴五金制品有限公司。

仪器:RHBX 型金属摆洗机, 东莞市精工仪器有限公司; ED-400 型电热恒温干燥箱, 连云港鸿科电器制造有限公司; EX202 型电子天平, 厦门莱斯德实验室仪器有限公司。

### 1.2 模拟模具的清洗实验

#### 1.2.1 污垢试片的制备

将不锈钢试片在石油醚中浸泡 2 h, 取出后用酒精擦洗干净, 吹风机吹干后准确称量不锈钢试片的质量  $m_0$ , 称取约 1 g 氨基硅油、润滑油、石蜡, 均匀涂抹于不锈钢试片, 干燥箱 160℃ 烘干 30 min, 取出不锈钢试片室温湿平衡 24 h 后准确称量质量, 记为  $m_1$ 。

#### 1.2.2 污垢试片的清洗

将自制沾有不同类型污垢的不锈钢试片悬挂浸入温度为 90℃ 的清洗工作液中, 摆动 20 次。将清洗后的不锈钢试片晾干后称量质量, 记为  $m_2$ , 并计算污垢清洗率

$$W_0 = [1 - (m_2 - m_0) / (m_1 - m_0)] \times 100\% \quad (1)$$

#### 1.2.3 橡胶溶解率

准确称量轮胎橡胶质量, 记为  $m_3$ , 放入溶剂中室温静置 6 h 后, 取出橡胶, 热风烘干后, 准确称量质量, 记为  $m_4$ , 计算橡胶溶解率

$$W_R = [1 - (m_3 - m_4) / m_3] \times 100\% \quad (2)$$

#### 1.2.4 模具清洗

使用沾有各种污垢的模具, 清水冲洗后烘干, 准确称量质量, 记为  $m_5$ , 放入模具清洗剂的工作液中, 温度保持 90℃, 超声波浸泡 20 min 后, 清水冲洗干净, 热风烘干后准确称量质量, 记为  $m_6$ , 计算模具的清洗率

$$W = [1 - (m_5 - m_6) / m_5] \times 100\% \quad (3)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 正交实验的设计

橡胶模具残留的污垢大部分是脱模剂, 主要成分为氨基硅油、石蜡和矿物油, 降温后粘附在模具表面, 形成老化的氧化膜, 难以清洗。另外在脱模过程中, 一些橡胶也会在高温硫化与定型过程粘附在模具表面<sup>[3]</sup>。FMEE 对氨基硅油有较强的降黏与乳化作用, FMEE 具有多个亲油基团, HLB 值为 12.5, 有利于降低硅油的界面能, 将硅油乳化为亲水的水包油乳液, 从而使硅油更容易脱离模具表面<sup>[4]</sup>。CETSA 具有硫基, 有类似于二硫化碳的结构, 极性与带支链的长链烷烃相似, 对石蜡软化效果明显, 溶蜡速率快, 对蜡去除效果理想<sup>[5]</sup>。200# 溶剂油沸点高, 使用安全, 主要成分是类似于矿物油的芳烃和环烷烃, 不仅在低温条件下对矿物油清洗性能好, 对橡胶、树脂也有很好的溶解作用<sup>[6]</sup>。伯烷基磺酸钠 PAS 分子质量小、渗透力强, 可以渗透入污垢与模具的表面, 降低其表面张力, 减弱污垢与模具表面的结合力, 对于沟槽角落、缝隙处污垢去除效果明显。选择以 FMEE、CETSA、200# 溶剂油、伯烷基磺酸钠 PAS-80 为模具清洗剂的主要成分, 确定了正交实验因素水平如表 1, 按照 1.2.2 清洗实验测试不同组合的清洗效果, 各因素的极差分析见表 2, 3。

表 1 正交实验因素水平表

水平	质量浓度/(g·L <sup>-1</sup> )			
	FMEE (A)	CETSA <sup>1</sup> (B)	200# 溶剂 油(C)	PAS80 (D)
1	2	2	2	2
2	4	4	4	4
3	6	6	6	6

表 2 正交实验结果

项目	质量浓度/(g·L <sup>-1</sup> )				硅油清 洗率/%	矿物油清 洗率/%	石蜡清 洗率/%
	(A)	(B)	(C)	(D)			
1	2	2	2	2	43.73	77.91	54.50
2	2	4	4	4	45.35	80.20	55.57
3	2	6	6	6	48.19	83.55	58.23
4	4	2	4	6	49.61	78.93	55.97
5	4	4	6	2	49.60	81.39	56.73
6	4	6	2	4	50.75	79.14	59.85
7	6	2	6	4	49.32	81.76	57.92
8	6	4	2	6	51.55	80.22	59.29
9	6	6	4	2	52.10	81.75	59.52

表 3 正交实验极差分析

项目		(A)	(B)	(C)	(D)
硅油 清洗 率/%	均值 1	45.757	47.553	48.577	48.477
	均值 2	49.987	48.833	49.020	48.473
	均值 3	50.990	50.347	49.037	49.783
	极差	5.233	2.794	0.360	1.310
矿物 油清 洗率 /%	均值 1	80.553	79.533	79.090	80.350
	均值 2	79.820	80.603	80.293	80.367
	均值 3	81.243	81.480	82.233	80.900
	极差	1.423	1.947	3.143	0.550
石蜡 清洗 率/%	均值 1	56.100	56.130	57.880	56.917
	均值 2	57.517	57.197	57.020	57.780
	均值 3	58.910	59.200	57.627	57.830
	极差	2.810	3.070	0.860	0.913

## 2.2 各因素对硅油清洗率的影响

由表 3 可知,对硅油清洗率的影响因素排序为 FMEE>CETSA>伯烷基磺酸钠>200# 溶剂油。硅油具有较高的表面活性,对金属表

面的吸附力较强,并具有较高的化学稳定性,因此模具表面残留的硅油难以清除。一般具有较强分散力的表面活性剂对硅油有明显的剥离和清洗效果。FMEE 分子结构中,具有交互存在的环氧丙烷与环氧乙烷结构,形成立体的空间结构,从而提高了 FMEE 的分散性能,分散性能优异的 FMEE 对硅油的清洗力度最大<sup>[7]</sup>。CETSA 具有较强的乳化作用,有利于硅油的乳化,可以将模具表面剥离下来的硅油乳化在工作液中,因此对硅油的清洗效果也较明显。伯烷基磺酸钠和 200# 溶剂油分散和乳化力都较弱,对硅油的清洗效果不明显。

## 2.3 各因素对矿物油清洗率的影响

由表 3 可知,对矿物油清洗率的影响因素排序为 200# 溶剂油>CETSA>FMEE>伯烷基磺酸钠。一般脱模剂用到的矿物油主要成分是沸点高、黏度低的直链烷烃。在高温加工过程中,容易发生热氧化,在模具表面形成坚硬的固化膜。200# 溶剂油是原油在 160℃ 蒸馏出的产物,沸点高,与矿物油结构类似,根据相似相容的机理,200# 溶剂油可以高效溶解被氧化的矿物油,因此对矿物油的清洗力度最大。CETSA 乳化力好于 FMEE 与伯烷基磺酸钠,可以沿着矿物油膜表面的裂缝进入油膜与模具的结合面,通过乳化降低矿物油在模具表面的附着力<sup>[8]</sup>,对矿物油的清洗力度也较大。FMEE 和伯烷基磺酸钠对矿物油的清洗力度较小。

## 2.4 各因素对去石蜡清洗率的影响

由表 3 可知,对石蜡清洗率的影响因素排序为 CETSA>FMEE>伯烷基磺酸钠>200# 溶剂油。石蜡价格低廉,高温条件下化学稳定性高,在硬表面容易成膜,覆盖性高,适用于橡胶模具定型后脱模使用,但是石蜡类脱模剂难以清洗,特别是形成的蜡斑很难清洗彻底。CETSA 是专门用于乳化石蜡的乳化剂,在清洗过程中可以软化蜡斑,将蜡垢乳化为水包油(O/W)型分散体系的乳液,易于脱离模具表面<sup>[9]</sup>。FMEE 具有十八碳的脂肪酸结构,极性高,在工作液中与蜡分子形成空间阻碍,防止蜡分子相

互聚集,使蜡质更均匀地分散在清洗工作液中<sup>[10]</sup>。

根据正交实验各因素对硅油、矿物油、石蜡清洗的影响因素,并参考对硅油、矿物油、石蜡清洗效果较好的 8 号和 9 号实验,将 FMEE、CETSA、200# 溶剂油、伯烷基磺酸钠 PAS-80 4 种原料的质量浓度分别为 6, 5, 3, 4 g · L<sup>-1</sup> 作为模具清洗剂的最佳配比。

### 2.5 溶剂对橡胶的溶解速率

橡胶在模具硫化定型过程中,会有少量的原料橡胶粘附在模具表面,为了更有效地清洗粘附在模具表面的橡胶,按照实验 1.2.3,筛选出溶解橡胶效果较好的溶剂并应用于模具清洗,进一步提高模具的清洗效果。几种不同类型的溶剂溶解橡胶的效果见表 4。

表 4 不同溶剂溶解橡胶的速率

溶剂	丙酮	丁酮	碳酸二甲酯	乙酸丁酯	环己酮	二甲基乙酰胺	吡咯烷酮
沸点/°C	56	80	90	126	155	152	202
溶解率/%	56.27	47.55	33.04	42.73	45.68	37.10	31.52

通过表 4 可知,酮类溶剂对橡胶溶解效果最好,丙酮 6 h 橡胶溶解率为 56.27%,考虑到模具在高温条件下清洗效率会更高,为了适应高温清洗模具的工艺,最终选择以沸点较高的环己酮作为模具清洗剂的溶剂组分。

### 2.6 环己酮的用量对模具清洗效果的影响

将 FMEE、CETSA、200# 溶剂油、伯烷基磺酸钠 PAS-80 4 种原料分别以 6, 5, 3, 4 g/L<sup>-1</sup> 的质量浓度配制成模具清洗工作液,添加不同质量的环己酮,按照 1.2.4 试样方法,测试模具的清洗效果,分析环己酮的质量浓度对清洗效果的影响。

由图 1 可知,随着环己酮质量浓度增加,清洗率相应提高,当环己酮质量浓度超过 3 g · L<sup>-1</sup>,清洗率提升不明显,最终确定环己酮的最佳质量浓度为 3 g · L<sup>-1</sup>,根据几种原料在工作液中的质量浓度,确定了橡胶模具清洗剂

的配方,并且为了适用于强碱性的清洗工艺,通过复配耐碱提升剂脂肪酸甲酯二丙酸钠,提高了清洗剂的耐碱性,清洗剂配方见表 5。

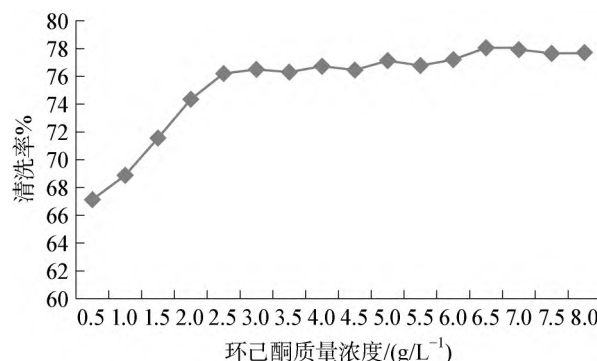


图 1 环己酮的质量浓度对清洗率的影响

表 5 模具清洗剂配方

类别	名称	配方比例/%
主要表面活性剂	FMEE	6.0
主要表面活性剂	CETSA	5.0
渗透剂	伯烷基磺酸 PAS-80	4.0
溶剂	200# 溶剂油	3.0
溶剂	环己酮	3.0
耐碱提升剂	肪酸甲酯二丙酸钠	6.0
碱剂	偏硅酸钠	3.0
碱剂	氢氧化钠	5.0
杀菌剂	BIT	0.5
模具缓蚀剂	三乙醇胺	1.0
模具缓蚀剂	六亚甲基四胺	1.0
其他	纯净水	62.5

### 2.7 模具清洗剂的应用

将模具清洗剂在苏州昆山汽车零部件公司进行生产实际应用,该公司年产汽车用减震器防尘罩 400 万件,模具为不锈钢材质,模具内部有大量圆环形凹槽,主要污垢为废机油、灰尘、脱模液、橡胶硫化物等。模具清洗设备为超声波清洗机,总共水洗 8 槽,第 1、2 槽用二氯甲烷清洗,第 3 槽用清洗剂碱洗,清洗槽体积 0.8 m<sup>3</sup>,清洗剂质量分数为 2%,氢氧化钠质量分数 8%,温度保持 80 °C,每隔 4 h 补充 2 kg 清洗剂与 5 kg 片碱。清洗后的模具各个角落无可见残留物,光亮如新,符合车间生产的要求。

### 3 结 论

通过正交实验和单因素实验分析发现 FMEE 对硅油的清洗效果最明显, CETSA 对石蜡有很好的软化与清洗作用, 200 # 溶剂油对矿物油的清洗效果较好。酮类结构的溶剂对橡胶溶解速率快, 其中丙酮效果最好, 其次是丁酮和环己酮, 环己酮沸点高, 为 155 °C, 适用于模具的高温清洗。最终确定的橡胶模具清洗剂配方(质量分数)为脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 6%、羧乙基硫代丁二酸 CETSA 5%、200 # 溶剂油 3%、伯烷基磺酸钠 PAS-80 4%、环己酮 3%、脂肪酸甲酯二丙酸钠 6%、偏硅酸钠 3%、氢氧化钠 3%、三乙醇胺 1%、六亚甲基四胺 1%、杀菌剂 0.5%、纯水 62.5%。

### 参考文献:

[1] 魏引焕, 张晓燕, 曹博涛. 模具制造影响因素的分析

及解决措施[J]. 模具技术, 2008(3): 36-39.

- [2] 尹秀招. 一种高折射率光学树脂单体的合成及模具清洗剂的制备[D]. 上海: 上海师范大学, 2019.
- [3] 蒋忠新, 江国防. 精密模具清洗剂的制备[J]. 今日科苑, 2010(10): 74.
- [4] 唐安喜. 低泡沫环氧丙烷封端 FMEE 的合成与性能研究[J]. 精细与专用化学品, 2022, 30(3): 38-42.
- [5] 彭勃, 李勇. 利用加氢精制焦化汽柴油装置生产 200 号溶剂油[J]. 石油商技, 1997(4): 57-59.
- [6] 李海洋, 刘满辉. 羧乙基硫代丁二酸的合成及其在皂洗中的应[J]. 针织工业, 2013(3): 44-47.
- [7] 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): 30-32.
- [8] 唐安喜. 二元催化剂在脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 合成中的应用[J]. 中国洗涤用品工业, 2022(2): 34-39.
- [9] 李海洋, 刘满辉. 羧乙基硫代丁二酸的合成以及在酸性皂洗工艺中的应用[J]. 国际纺织导报, 2012, 40(7): 43-47.
- [10] 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.