

低泡沫环氧丙烷封端脂肪酸甲酯乙氧基化物在铝材低温除油中的应用

王琛

上海喜赫精细化工有限公司, 上海 201620

摘要: 以环氧丙烷(PO)封端脂肪酸甲酯乙氧基化物(FMEE)为主成分, TX-10 为乳化剂, 乙二胺二邻苯基乙酸钠(EDDHA-Na)为螯合剂, 伯烷基磺酸钠(PAS-80)为渗透剂, 获得适用于铝材的低温乳化、除灰、防回沾三种性能均衡的除油剂。通过正交试验确定了 PO 封端 FMEE、TX-10、PAS-80、EDDHA-Na 的较佳质量比为 3:2:1:1。将 30 g/L 该除油剂与 10 g/L 硫酸复配使用时, 不仅可获得良好的除油效果, 还能降低硫酸的使用量。

关键词: 铝材; 除油; 脂肪酸甲酯乙氧基化物; 环氧丙烷封端; 除灰; 防回沾

中图分类号: TG178

文献标志码: A

文章编号: 1004-227X(2023)03-0062-04

Application of low-foaming propylene oxide terminated fatty acid methyl ester ethoxylate to degreasing of aluminum at low temperature

WANG Chen

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

Abstract: A degreaser having the functions of low-temperature emulsifying, desmutting, and anti-staining for aluminum was prepared based on propylene oxide (PO) terminated fatty acid methyl ester ethoxylate (FMEE) with TX-10 as emulsifier, sodium ethylenediamine-di-*o*-hydroxyphenylacetate (EDDHA-Na) as chelator, and sodium primary alkane sulfonate (PAS-80) as permeating agent. The mass ratio of PO-terminated FMEE to TX-10 to EDDHA-Na to PAS-80 was optimized as 3:2:1:1 by orthogonal test. The degreaser had excellent degreasing effectiveness if being used at a mass concentration of 30 g/L in combination with 10 g/L of sulfuric acid, reducing the amount of sulfuric acid.

Keywords: aluminum; degreasing; fatty acid methyl ester ethoxylate; termination with propylene oxide; desmutting; anti-staining

铝材经过冷轧、拉伸、冲压等工序后, 可以采用硫酸洗去表面残留的轧制油、铝粉及挂灰。硫酸成本低, 与铝基体反应生成的气体能够促使油污从基体剥离, 也可以松化或去除表面的自然氧化膜^[1], 但大量使用硫酸会危害环境, 并且硫酸清洗时间久、效率低。在硫酸中加入除油剂可显著降低硫酸的用量, 减少铝耗^[2]。

环氧丙烷(PO)封端脂肪酸甲酯乙氧基化物(FMEE)具有低泡、耐强酸的特点, 其分子链中含有酯基和甲基两种亲油性基团, 能够与矿物油形成多点结合, 对油污具有极强的捕捉能力, 对矿物油的清洗能力较强^[3]。本文针对铝材除油, 以 PO 封端 FMEE 为主成分, 并添加 TX-10 作为乳化剂, 乙二胺二邻苯基乙酸钠(EDDHA-Na)作为渗透剂, 以及伯烷基磺酸钠(PAS-80)作为螯合剂, 通过正交试验寻求较优的酸性除油剂配方。TX-10 能够提高体系的乳化力, 将从材料表面脱落的油污乳化成水包油微乳液, 稳定悬浮于除油液中。PAS-80 能够提高体系的耐酸性, 与非离子的 FMEE 和 TX-10 之间有较好的协同作用, 促进除油剂渗入污垢与材料表面的结合处, 对油污起到剥离作用^[4]。EDDHA-Na 对清洗过程中产生的挂灰有明显的去除效果, 可以有效螯合工作液中的铝离子, 延长工作液的使用寿命, 降低工作液的更换频率^[5]。最后将该除油剂与硫酸复配使用, 获得了能够在低温条件下快速清除铝合金表面油污、黑灰、铝灰等杂质的除油工艺。

1 实验

1.1 试剂与仪器

EDDHA-Na、PAS-80、PO 封端 FMEE: 工业级, 上海喜赫精细化工有限公司; TX-10: 工业级, 上海清奈

收稿日期: 2022-03-15 **修回日期:** 2023-01-31

作者简介: 王琛(1986-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为工业清洗剂的研发。

引用格式: 王琛. 低泡沫环氧丙烷封端脂肪酸甲酯乙氧基化物在铝材低温除油中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2023, 42(3): 62-65.

WANG C. Application of low-foaming propylene oxide terminated fatty acid methyl ester ethoxylate to degreasing of aluminum at low temperature [J]. Electroplating & Finishing, 2023, 42(3): 62-65.

实业有限公司；拉伸油、润滑油：浙江联诺油脂股份有限公司；98%硫酸：分析纯，上海试一化学试剂有限公司；铝箔片、铝粉：北京聚光赢创科技有限公司。

CleanoSpector 表面洁度仪：德国 SITA；电子天平 AB 104：梅特勒-托利多；Colour i5 色差仪：美国 X-rite 公司。

1.2 材料制备

1.2.1 油污试片

将工业凡士林、拉伸油、润滑油和铝粉以质量比 3:5:5:1 混合后搅拌均匀得到铝材油污，备用。

用石油醚彻底洗净铝箔片（尺寸：80 mm × 80 mm × 2 mm），烘干后用电子天平称量（记为 m_0 ），浸入铝材油污中 10 min 后取出，垂直悬挂于空气中老化 24 h 并称量（记为 m_1 ）。

1.2.2 挂灰试片

将油污铝箔试片放入 300 °C 马弗炉中烧制 30 min，待表面油污完全碳化后取出冷却，再置于沸水中 2 min，除去试片表面的黑灰，得到挂灰试片。

1.3 除油

将油污铝箔试片悬挂浸入温度为 30 °C 的除油工作液中，5 min 后取出，在常温（30 °C，下同）水中摆动 10 次，取出后沥干。

1.4 除灰

将挂灰铝箔试片悬挂浸入温度为 30 °C 的除油工作液中，5 min 后取出，在常温水中摆动 10 次后用热风吹干。

1.5 油污反沾

称取不同用量的 PO 封端 FMEE、TX-10、EDDHA-Na、PAS-80 与 1 g 铝材油污配制成 5% 的水溶液。

用石油醚将 80 mm × 80 mm × 2 mm 大小的铝箔试片清洗后烘干，用电子天平称量（记为 m' ），悬挂浸入溶液中静置 30 min，取出后沥干，再置于 60 °C 烘箱中恒温 24 h 后称量（记为 m'' ）。 m'' 与 m' 之差即为油污反沾量 Δm 。

1.6 表征方法

1.6.1 除油率

取除油后的试片，在 80 °C 下烘干后室温保持 24 h，称量（记为 m_2 ）。按式(1)计算除油率 (w_o)。

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

1.6.2 除灰率

采用色差仪检测试片除灰前后的亮度 L_0 和 L_1 ，按式(2)计算除灰率 (w_a)。

$$w_a = [(L_1 - L_0) / L_0] \times 100\% \quad (2)$$

1.6.3 表面清洁度

采用表面洁度仪检测样品表面 20 个不同位置的 RFU（相对荧光单位），以评价样品表面清洁度，读数模式为 Fluolevel。

2 结果与讨论

2.1 除油剂配方的确定

以 PO 封端 FMEE、TX-10、EDDHA-Na 和 PAS-80 的质量浓度为因素，除油率、除灰率和油污反沾量为指标，通过正交试验确定除油剂的配方，试验结果和极差分析分别见表 1 和表 2。

2.1.1 各因素对除油率的影响

由表 2 可知，各因素对除油率的影响顺序为：PO 封端 FMEE 用量 > TX-10 用量 > PAS-80 用量 > EDDHA-Na 用量。铝材表面油污的主成分是长碳链矿物油，PO 封端 FMEE 为十八碳结构，与矿物油的碳链结构相似。根据相似相溶原理，PO 封端 FMEE 对矿物油具有优异的增溶作用，在低温下更容易清洗矿物油，

表 1 正交试验结果
Table 1 Results of orthogonal test

试验号	因素 A	因素 B	因素 C	因素 D	除油率/ %	除灰率/ %	油污反沾量/ g
	ρ (PO 封端 FMEE) / (g·L ⁻¹)	ρ (TX-10) / (g·L ⁻¹)	ρ (PAS-80) / (g·L ⁻¹)	ρ (EDDHA-Na) / (g·L ⁻¹)			
1	5	5	3	3	29.23	3.86	0.337
2	5	10	6	6	32.07	5.39	0.285
3	5	15	9	9	34.51	8.77	0.256
4	10	5	6	9	41.61	9.10	0.189
5	10	10	9	3	43.95	4.51	0.125
6	10	15	3	6	46.20	7.29	0.106
7	15	5	9	6	44.41	6.83	0.088
8	15	10	3	9	47.28	9.57	0.069
9	15	15	6	3	51.83	4.23	0.013

表 2 正交试验极差分析
Table 2 Range analysis of orthogonal test

项目		因素 A	因素 B	因素 C	因素 D
除油率	均值 1	31.937	38.417	40.903	41.670
	均值 2	43.920	41.100	41.837	40.893
	均值 3	47.840	44.180	44.957	41.133
	极差	15.903	5.763	0.934	0.777
除灰率	均值 1	6.01	6.60	6.91	4.20
	均值 2	6.97	6.49	6.24	6.50
	均值 3	6.88	6.76	6.70	9.15
	极差	0.96	0.27	0.67	4.95
油污反沾量	均值 1	0.293	0.205	0.171	0.158
	均值 2	0.140	0.160	0.162	0.160
	均值 3	0.057	0.125	0.156	0.171
	极差	0.236	0.080	0.015	0.013

所以它对除油率的影响最大。TX-10 与 PO 封端 FMEE 有协同增效作用。PAS-80 对铝材表面油污有卷离作用，能够提高除油效率，但对除油率的影响不如 PO 封端 FMEE 和 TX-10。EDDHA-Na 对除油过程虽无直接影响，但在实际生产中由于除油槽内的工作液更换频率较低，有些长达半年才更换一次，工作液中不可避免地存在铝离子污染，严重影响除油效率，而 EDDHA-Na 可以螯合铝离子，有利于延长工作液的使用寿命。

2.1.2 各因素对除灰率的影响

铝材在酸性除油液中，尤其是除油温度偏高时，表面会生成一层黑灰色的薄膜，即形成挂灰，其主要成分为碳粒和硅粒。挂灰具有强烈的疏水和疏油特性，无论是亲油性还是亲水性清洗剂，都很难彻底将挂灰清洗干净^[6]。EDDHA-Na 具有螯合基团—COO—，能够以范德华力与挂灰结合形成配位体，多个配位体聚合可形成牢固的八面体，并稳定地分散于工作液中，因此 EDDHA-Na 对纳米级颗粒有很好的分散作用。由表 3 可知，EDDHA-Na 用量对挂灰清洗效果的影响最大，PO 封端 FMEE、PAS-80 和 TX-10 的用量对挂灰清洗效果的影响都不明显。

2.1.3 各因素对去油污反沾的影响

在浸洗工艺中，随着铝材除油的持续进行，工作液的洗涤效果逐渐变差，液面聚集的油脂越来越多，这些聚集的油脂会反沾于除油槽的四周，日积月累后形成严重的老垢，对除油槽的清洗造成困难。漂浮的油脂还会反沾在铝材表面，并随铝材进入下一道水洗槽，影响除油效果。从表 2 可知，FMEE 和 TX-10 的用量对油污反沾的影响比较大。FMEE 分子中含有多个具有亲油性的甲基，能将油脂稳定地分散在工作液中，而 TX-10 能将油脂乳化为亲水小颗粒，令其不再反沾在金属表面。至于阴离子型 PAS-80 和螯合剂 EDDHA-Na，它们对油污反沾的影响不大。

综上所述,PO封端FMEE对除油率的影响最明显,PO封端FMEE和TX-10对油污反沾现象的影响最大,EDDHA-Na对除挂灰性能的影响最明显。显然,PO封端FMEE可以用作除油工作液的主成分。TX-10虽然可以提高除油剂的乳化作用,但是容易吸附在金属表面,过量时会导致除油工作液中产生大量泡沫,使得漂洗困难。PAS-80有助于除油工作液渗透到油膜下的工件表面,缩短除油时间,提高除油效率,降低非离子化学药品的用量。EDDHA-Na则可有效清除挂灰和悬浮污垢。综合考虑4种原料的特点和成本,确定将PO封端FMEE、TX-10、PAS-80和EDDHA-Na按照质量比为3:2:1:1进行复配制得除油剂。下文将进一步研究该复配除油剂与硫酸配合使用时对铝材除油效果的影响。

2.2 除油剂与硫酸配合使用时对铝材的除油效果

按表3的配方将除油剂与硫酸配合使用,在30℃下对铝箔试片除油3min。除油剂单独使用时的除油效果比单独使用硫酸时的除油效果要差很多,这说明该除油剂的除油效果比较温和,无法有效脱除铝材表面的氧化膜。在30g/L除油剂中加5g/L硫酸后,除油后的铝箔试片表面清洁度与单独使用30g/L硫酸时相近。增大硫酸质量浓度到10g/L时,除油后的铝箔试片表面清洁度显著提高。之后随着硫酸用量的增大,铝箔试片的清洁度提高不明显。因此较优的除油剂配方为30g/L除油剂+10g/L硫酸,与单独使用30g/L硫酸时相比,该配方的硫酸用量减少了约65%。

表3 复配除油剂与硫酸配合使用时的除油效果
Table 3 Degreasing effectiveness when using the composite degreaser with sulfuric acid

除油剂编号	硫酸用量/(g·L ⁻¹)	除油剂用量/(g·L ⁻¹)	RFU
1#	30	0	17.0
2#	0	30	29.0
3#	5	30	17.8
4#	10	30	3.7
5#	15	30	1.9
6#	20	30	0.7

3 结论

1) 通过正交试验得到以PO封端FMEE为主成分的除油剂,将PO封端FMEE、TX-10、PAS-80和EDDHA-Na按质量比3:2:1:1进行复配时除油效果最佳。

2) 将30g/L复配除油剂与10g/L硫酸混合时,能够实现在室温下对铝材的有效除油,除油效果比单独使用30g/L硫酸时好,硫酸的用量降了65%,从而减轻了对铝材的腐蚀和对环境的危害,符合国家碳中和与碳达峰的发展目标。

参考文献:

- [1] 林修洲, 龚敏, 陈天祥. 提高多功能酸洗缓蚀抑雾剂对铝材的缓蚀作用研究[J]. 四川轻化工学院学报, 2001, 14 (1): 10-13.
LIN X Z, GONG M, CHEN T X. Improving the corrosion inhibit effect of multifunctional acid cleaning corrosion and fog inhibitor to aluminum [J]. Journal of Sichuan Institute of Light Industry and Chemical Technology, 2001, 14 (1): 10-13.
- [2] 刘丙春, 赵永武, 王永光. 化学酸洗消除铝材表面机械纹的研究[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29 (1): 41-43.
LIU B C, ZHAO Y W, WANG Y G. Study on chemical pickling for eliminating mechanical streak on the surface of aluminum alloy [J]. Electroplating & Finishing, 2010, 29 (1): 41-43.
- [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 (7): 30-32.
XU M X. Production and application of fatty methyl ester's derivatives [J]. Chemical Industry, 2012, 30 (7): 30-32.
- [4] 夏红兵, 范维玉. 高效渗透剂的合成及应用[J]. 化学工程与装备, 2010 (4): 5-6.
XIA H B, FAN W Y. Synthesis and application of highly efficient penetrant [J]. Chemical Engineering & Equipment, 2010 (4): 5-6.
- [5] 于兴凯, 卫杰刚, 左建民. 乙二胺二邻苯基乙酸钠的合成以及在皂洗中的应用[J]. 染整技术, 2012, 34 (9): 35-38.
YU X K, WEI J G, ZUO J M. Synthesis of EDDHA-Na and its application in reactive dyes soaping progress [J]. Textile Dyeing and Finishing Journal, 2012, 34 (9): 35-38.
- [6] 魏喜昌. 挂灰黑膜专用清洗剂的研制[J]. 材料保护, 1997, 30 (12): 40-41.
WEI X C. Preparation of a special cleaning agent for black smut film [J]. Materials Protection, 1997, 30 (12): 40-41.

【责任编辑:周新莉;助理编辑:潘雅婧】