

润湿与铺展型除虫胶玻璃水配方的优化

郑岩

(上海喜赫精细化工有限公司,上海,201620)

摘要

研发了一种能够在玻璃表面快速润湿与铺展,并对虫胶清洗有明显作用的夏季用汽车玻璃清洗液。选用润湿和铺展性能优异的脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 和伯烷基磺酸钠 PAS 作为玻璃水的主要原料,并通过单因素试验确定了 FMEE 与 PAS 的质量比为 2:3 时有最佳的虫胶清洗效果。最终确定了超级润湿与铺展型除虫胶玻璃水配方为:FMEE 0.4%、PAS80 0.6%、润滑剂脂肪酸甲酯乙氧基化物磷酸酯 FMEP 0.1%、螯合剂乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na 0.01%、色素 0.01%、杀菌剂 0.01%、纯水补足 1000%。

关键词: 润湿 铺展 虫胶 玻璃水

当夏季驾车快速行驶时,时有昆虫撞击汽车前挡风玻璃,形成难以清洗的虫胶污垢,如果不及时清除,这些虫胶污垢随着时间延长会老化变硬并紧紧地附着在玻璃表面。这些污垢呈酸性,不仅会对油漆层、玻璃和金属等材料有很强的的腐蚀作用,残留在前挡风窗玻璃上的虫胶污垢在光线的照射下还会产生眩光现象,影响驾驶者的视野^[1]。

玻璃水清洗挡风玻璃的时间较短,车辆正常设置的清洗流程一般是玻璃水喷射到玻璃后雨刷只经过一个往返的刷洗,这就需要玻璃水有快速的润湿能力^[2],能够在极短的时间内润湿各种污垢并渗透进入污垢的内部;同时也需要玻璃水有较强的铺展性能,能够在喷嘴喷射至玻璃表面后,大面积的覆盖玻璃表面,减少玻璃水在玻璃表面疏水聚集倾向,防止玻璃水快速滑落,降低清洗的效率,避免在玻璃表面产生流痕。

本文选用具有良好的虫胶污垢剥离效果、铺展性能优异的脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 和伯烷基磺酸钠 PAS 作为玻璃水的主要原料,制得虫胶清

洗能力较强的夏季汽车挡风玻璃清洗液,测试了该清洗液的 pH 值、稳定性和对金属、橡胶、塑料的腐蚀性等指标。

1 实验

1.1 主要试剂与仪器

1.1.1 试剂与材料

EO/PO 嵌段型脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE、伯烷基磺酸钠 PAS80、乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na(工业级,上海喜赫精细化工有限公司);杀菌剂 BIT(工业级,上海清奈实业有限公司);无水乙醇、丙酮(分析级,江阴腾达化工科技有限公司);虫胶片(昆明市苏化生物科技有限公司);松香(江西华锦新材料有限公司);硅藻土(嵊州市华力硅藻土制品有限公司);100 mm×60 mm×6 mm 玻璃片(宣城市宣玻玻璃制品有限公司)。

1.1.2 仪器

PHS-3E 数显台式 pH 计(上海仪电科学仪器

通讯作者:郑岩,工程师,主要从事民用与工业清洗剂的研发与应用,邮箱:sales@china-pemex.com

股份有限公司);ESJ-S 型十万分之一分析天平(沈阳龙腾电子有限公司);RHBX-II 硬表面摆洗机(北京中西华大科技有限公司);JYW-200 界面张力仪(承德金和仪器制造有限公司);Biolin Attension 视频光学接触角测试仪(上海大昌洋行有限公司)。

1.2 测试方法

1.2.1 表面张力

采用 JYW-200 型界面张力仪测定 1% 试样水溶液的表面张力。

1.2.2 接触角测试

采用 Biolin Attension 视频光学接触角测试仪,测试清洗液在玻璃上的静态接触角。

1.2.3 泡沫性能测试

将 100 mL 待测清洗液样品置于 500 mL 带塞耐热玻璃量筒中,并在恒温水浴中加热至 30 °C,盖上塞子在室温条件下上下摆动 30 次,观察汽车玻璃清洗液所产生的泡沫(单位:mL)及消泡时间(单位:s),取 3 次结果的平均值作为测定结果。

1.2.4 虫胶污垢的制备与清洗

将尺寸为 100 mm×60 mm×6 mm 玻璃片先用纯净水冲洗干净,再用无水乙醇浸泡清洗后,于 80 °C 烘箱中恒温 60 min 后,取出放在干燥器中冷却至室温,称量玻璃试片质量记为 m_0 。称取 3 份虫胶片、1 份松香、1 份硅藻土,加热至 80 °C,充分搅拌均匀,将玻璃试片浸入热的上述虫胶污垢,沥干后于

阳光下晒干后称量玻璃试片质量 m_1 。

将附着污垢并称量后的玻璃试片固定在硬表面摆动清洗机上,使试片垂直于设备摆动方向,浸入配置好清洗液的摆洗槽内,浸渍 1 min,摆洗 2 min,摆洗频率 30 次/min,摆洗幅度 60 mm。取出试片在 105 °C 的烘箱中烘 15 min,取出放入干燥箱中冷却至室温后称量玻璃试片质量 m_2 ,按照公式(1)计算清洁力 X。

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

1.2.5 玻璃水的外观、pH 值、腐蚀性测试

根据 GB/T23436—2009《汽车风窗玻璃清洗液质量标准》的测试方法,分别测试玻璃水的 pH 值、外观状态、耐热稳定性以及对铝片、天然橡胶、塑料(聚乙烯树脂)和油漆的腐蚀性。

2 结果与讨论

2.1 不同比例 FMEE 与 PAS 的性能测试

玻璃水是通过 2—4 个喷嘴喷射挡风玻璃,首先要求喷射过程不能产生过多泡沫,其次由于喷射覆盖面积有限,要求玻璃水有极佳的铺展作用,尽可能大面积覆盖挡风玻璃,才能更有效地清洗挡风玻璃。清洗挡风玻璃的时间短、步骤简单,雨刷器一般来回几个擦洗就完成对挡风玻璃的清洗^[3],要求玻璃水在极短的时间内快速润湿和溶胀各种污垢。将不同比例的脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 与伯烷基磺酸钠 PAS 配置成 1 g·L⁻¹的工作液,并测试其泡沫、表面张力、接触角和虫胶清洗等性能。

表 1 不同比例 FMEE 与 PAS 的性能测试

序号	FMEE 用量 /g·L ⁻¹	PAS 用量 /g·L ⁻¹	泡沫体积 /mL	消泡时间 /s	表面张力 /mN·m ⁻¹	接触角 /°	清洁率 /%
1	1	0	20.5	1 200	26.3	38.3	30.22
2	0.8	0.2	20.5	1 900	25.2	42.8	36.13
3	0.6	0.4	30	2 800	25.7	42.6	35.23
4	0.4	0.6	30.5	3 500	27.6	44.5	41.90
5	0.2	0.8	40	4 400	27.9	44.9	37.20
6	0	1	50	4 800	28.7	47.7	37.55

玻璃清洗剂的泡沫性能对使用影响较大,玻璃水经喷嘴喷出后产生过多的泡沫会挂在车窗表面,短暂的影响玻璃的透视性,模糊驾驶员的视野,具有一定的安全隐患,另外也会在喷嘴处残留过多的泡沫,沾污车体设备,腐蚀喷嘴^[4]。通过表 1 可知,非离子表

面活性剂 FMEE 的泡沫较低,泡沫体积 20.5 mL, PAS 是阴离子表面活性剂,泡沫较高,与 FMEE 复配后泡沫会有所降低。两种表面活性剂产生的泡沫消泡时间均较长,1 g·L⁻¹的 FMEE 工作液产生的泡沫完全消失的时间长达 1200 s,相对于泡沫产生的量

多与少,泡沫持续时间对雨刷清洗挡风玻璃的影响并不大。脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 和伯烷基磺酸钠 PAS 都属于低表面张力的一类表面活性剂^[5], FMEE 的表面张力为 $26 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 较低的表面张力有助于工作液沿玻璃表面虫胶污垢的边缘, 渗透于污垢内部, 从内部溶胀虫胶, 减弱了污垢与玻璃表面的结合力, 从而更迅速地清除虫胶^[6]。接触角表征溶液在玻璃表面铺展的程度, 接触角越小, 清洗剂工作液在玻璃表面更容易铺展而不相互聚集成水滴^[7]。在汽车玻璃水工作过程中, 玻璃水喷射到车窗玻璃, 如果清洗液的铺展性能差, 大部分玻璃水会凝成液流沿挡风玻璃滑落, 不仅浪费玻璃水, 还会形成明显的流痕^[8], 铺展性能好的玻璃水会增加清洗剂与玻璃的接触面积, 提高清洗效率。由表 1 可知, FMEE 的静态接触角较小, 为 38.3° , PAS80 的接触角为 47.7° , 两种原料复配后接触角介于 38.3° — 47.7° 之间, 具有优异的铺展性能。从清洁率分析, 伯烷基磺酸钠 PAS80 对虫胶的清洗效果比脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 更明显, 其中 4 号实验 FMEE 用量 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, PAS80 用量 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 并有最高的清洁率 41.90%。

2.2 玻璃水的配方

玻璃水不仅需要良好的清洗效果, 还需要有一定的润滑作用, 雨刷启动后在往返运动时, 特别是对虫胶、树胶、鸟粪等凸起的硬质污垢产生严重的相互摩擦力, 会损伤橡胶材质的雨刷, 并且一些鸟粪等污垢也会含有一些直径不等的砂砾, 在雨刷的压力下会导致玻璃表面产生明显划痕。脂肪酸甲酯乙氧基化物的磷酸酯 FMEP 具有磷酸单双酯结构, 有很强的润滑作用, 会在玻璃表面形成一层润滑膜, 减缓雨刷与玻璃之间的摩擦阻力^[9]。同时 FMEP 也是一种性能优异的抗静电剂和缓蚀剂, 能防止干燥条件下雨刷在玻璃表面集聚正电荷, 吸收带有负电荷灰尘, 同时对铝合金、不锈钢也有极佳的缓蚀作用^[10]。根据 2.1 的实验结果, 将 FMEE 用量 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, PAS80 用量 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 作为玻璃水的表面活性剂的用量, 并复配润滑剂 FMEP、螯合剂乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na、色素等制得夏季用除虫胶超级润湿与铺展性能玻璃水, 各组分见表 2。

表 2 玻璃水配方

类别	名称	配比/%
非离子表面活性剂	脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE	0.4
阴离子表面活性剂	伯烷基磺酸钠 PAS80	0.6
润滑剂	FMEP	0.1
螯合剂	EDDHA-Na	0.01
染料	直接耐晒蓝 NR	0.01
杀菌剂	Bit	0.01
其它	纯净水	998.87

2.3 玻璃水的制备工艺流程(以生产一吨玻璃水为例)

按照比例先将 1000 kg 去离子水加入到反应釜中, 加入螯合剂乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na、杀菌剂、染料各 0.01kg 并搅拌均匀, 再依次加入 0.4 kg 表面活性剂脂肪酸乙氧基化物 FMEE、0.6 kg 伯烷基磺酸钠 PAS80、0.1 kg 脂肪酸甲酯乙氧基化物的磷酸酯 FMEP, 全部投料完成后在室温下均匀搅拌 0.5 h 使料液混合均匀, 经检测合格后便可进入生产灌装。每瓶净重 1000 mL, 根据 GB/T23436—2009《汽车风窗玻璃清洗液质量标准》的测试方法, 分别测试玻璃水成品的 pH 值、稳定性, 对铝片、天然橡胶和塑料(聚乙烯树脂)的腐蚀性, 测试相关性能测试数据如表 3。

表 3 玻璃水指标

	低活性物	标准要求
冰点	-1°C	$\leq 0^\circ\text{C}$
pH 值(1%水溶液)	7.45	6.5—10.0
pH 值(原液)	6.7	6.5—10.0
外观	不分层	无分层无沉淀
金属腐蚀(铝片)	$-0.10 \text{ mg} \cdot \text{cm}^2$	$\pm 0.30 \text{ mg} \cdot \text{cm}^2$
橡胶腐蚀(天然橡胶)	$+0.44 \text{ mg} \cdot \text{cm}^2$	$\pm 0.15 \text{ mg} \cdot \text{cm}^2$
塑料腐蚀(聚乙烯树脂)	$+0.28 \text{ mg} \cdot \text{cm}^2$	$\pm 1.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^2$
油漆腐蚀(烤漆)	$\geq \text{HB}$	$\geq \text{HB}$
热稳定性	无沉淀	无沉淀无结晶

3 结论

(1) 脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 和伯烷基磺酸钠 PAS 均具有较低的表面张力和接触角, 表面张力分别为 $26.3 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $28.7 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 接触角分别为 38.3° 和 47.7° , 两种表面活性剂均具有优异的硬表面润湿和表面铺展作用。

(2) 伯烷基磺酸钠 PAS 对虫胶的清洗效果要好于脂肪酸甲酯乙氧基化物, 将 FMEE 与 PAS 按照 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的用量复配后, 能获得最佳的虫胶清洗效果, 也能

(下转第 30 页)

Energy Saving Design of Fine Chemical Project

Gao Binpeng, Wang Qingqing, Xue Wuping, He Jie, Ji Guoting

(CAC Nantong Chemical Co., Ltd., Nantong 226400, Jiangsu, China)

Abstract: With the increasingly strict national and industrial energy policies, energy-saving design is becoming more and more important in the design of fine chemical projects. Based on the development characteristics of the industry, this paper dissects the energy-saving opportunities in the design of fine chemical projects from the perspectives of energy-saving process development, engineering design, equipment selection and design, and other energy-saving measures, and puts forward relevant energy-saving measures. The results of the paper show that a good design can save 13.8%—64.7% in different production processes.

Key words: fine chemical; design; energy; chemical process; energy saving measures

(上接第 17 页)

进一步提高 PAS 的润湿性与铺展性。

(3) 最终制得超级润湿与铺展型除虫胶玻璃水配方为(以生产一吨玻璃水为例): 脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 0.4 kg、伯烷基磺酸钠 PAS80 0.6 kg、润滑剂脂肪酸甲酯乙氧基化物磷酸酯 FMPEP 0.1 kg、螯合剂乙二胺二邻苯基乙酸钠 ED-DHA-Na 0.01 kg、染料直接耐晒蓝 0.01 kg、杀菌剂 Bit 0.01 kg、纯净水 1000 kg。

参考文献

- [1] 张昕宇, 徐璐, 姜国杰, 等. 虫胶清理技术国内外研究进展及在直升机上的应用[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(3): 47—52.
[2] 吴曲波. 浅谈车用玻璃水市场现状及发展趋势[J]. 中国洗涤用品工业, 2015, 11: 12—15.

- [3] 张丹译. 基于挡风玻璃清洗试验的喷嘴工装夹具设计[J]. 内燃机与配件, 2020, 13: 54—55.
[4] 林军. 车用玻璃水的生产及市场分析[J]. 内燃机与配件, 2016, 11: 105—107.
[5] 王琛. 环氧丙烷封端脂肪酸甲酯乙氧基化物的除油应用[J]. 合成纤维, 2022, 3: 50—53.
[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, 38(7): 29—32.
[7] 倪冰选, 魏纯香, 方方. 接触角表征医用纺织品表面润湿性试验研究[J]. 天津纺织科技, 2012, 8: 1—3.
[8] 王成信. 太阳能硅片清洗剂的研究与配方设计[J]. 浙江化工, 2022, 53(8): 9—12.
[9] 徐星喜. 阴离子表面活性剂的应用与创新[J]. 中国洗涤用品工业, 2012, 8: 46—50.
[10] 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.

Optimization of Wetting and Spreading Formula of Shellac-removing Glass Water

Zheng Yan

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

Abstract: A kind of automobile glass cleaning agent which can rapidly wet and spread on the surface of glass and has obvious effect of shellac-removing was developed. The Fatty acid methyl ester ethoxylates FMEE and sodium primary alkyl sulfonate PAS80 has excellent wetting and spreading properties which were selected as the main raw materials for glass water, the result of single factor test shows that the ratio of FMEE to PAS with 2:3, which has the best cleaning effect for shellac, the formula of super wetting and spreading glass water was FMEE 0.4%, PAS80 0.6%, FMPEP 0.1%, EDDHA-Na 0.01%, pigment 0.01%, bactericide 0.01% and pure water to 1000%.

Key words: wettability; spreading; shellac; glass water