doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.10.002

脂肪酸甲酯乙氧基化物在铝材中性脱脂中的应用

王琛*

(上海喜赫精细化工有限公司,上海 201620)

摘要:以PO封端脂肪酸甲酯乙氧基化物(FMEE)为主体成分,通过复配乳化剂脂肪酸甲酯与马来酸共聚物(M800)、无磷螯合剂乙二胺二邻苯基乙酸钠(EDDHA-Na)、渗透剂伯烷基磺酸钠(PAS80),获得了低温乳化、除灰、防回沾3种性能均衡的除油剂。采用正交试验确定了FMEE、M800、PAS80、EDDHA-Na的比例为3:2:1:1,所得脱脂剂具备低温、快速脱脂的性能,将复配的脱脂剂与草酸钠组成二元脱脂体系应用于铝材中性脱脂工艺,可以获得良好的脱脂效果。

关键词: PO封端; FMEE; 脱脂; 草酸钠; 除灰中图分类号: TQ153.2 文献标识码: A

Application of fatty acid methyl ester ethoxylates in neutral degreasing process for aluminum materials

Wang Chen*

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

Abstract: The PO end-capped fatty acid methyl ester ethoxylate (FMEE) was used as the main component of degreasing agent, the emulsifier of fatty acid methyl ester with the maleic acid copolymer (M800), the phosphorus-free chelating agent (EDDHA-Na), the anionic primary-alkyl sulfonate (PAS80) were compounded with FMEE to obtain three kinds of degreasers with balanced properties of low temperature emulsification, ash removal and anti-back-staining ability. The ratio of FMEE, M800, PAS80 and EDDHA-Na is 3:2:1:1 by orthogonal test. The degreaser has the properties of low temperature and rapid degreasing ability, the binary system composed with the composite degreaser and sodium oxalate is applied to the neutral degreasing process of aluminum materials, which can get the satisfied degreasing effect.

Keywords: end-capping with PO; FMEE; degreasing; sodium oxalate; ash removal

铝型材经过模具拉伸、挤压成型后,一般在酸性或碱性条件下对铝材进行表面处理,清洗铝材表面的各种油污。酸洗成本低,但是酸洗过程中铝材损耗大,大量使用硫酸等无机酸也会产生酸雾危害环境^[1]。碱性清洗对铝材腐蚀小,但是容易吸附于铝材表面,不仅耗费大量清水漂洗,而且由于铝材表面油脂多为不可皂化油脂,导致脱脂效率较差^[2]。相

对于酸洗或碱洗,中性脱脂工艺不仅能减少酸碱废液的排放,也有利于保护铝材,缺点是脱脂效果难以符合生产的要求,为了实现中性脱脂需要复配一种强力的脱脂剂。

PO封端脂肪酸甲酯乙氧基化物(FMEE)具有 泡沫低、低温条件下剥离油脂效果好的特点[3]。为 了进一步提高 FMEE 的清洗挂灰和铝粉的能力,通

收稿日期: 2022-03-15 修回日期: 2022-06-08

^{*}通信作者: 王琛(1986—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事金属表面清洗剂的研发与应用, email: 138651@qq.com

过复配乳化剂脂肪酸甲酯与马来酸共聚物(M800)、无磷螯合剂乙二胺二邻苯基乙酸钠(EDDHA-Na)、渗透剂伯烷基磺酸钠(PAS80)制得高效除油剂,该脱脂剂可以实现低温条件下快速清洗铝合金表面的油污、黑灰以及附着在轧制油上的铝粉等杂质,将该脱脂剂与几种弱碱性助洗剂同时应用于脱脂工艺,采用正交试验研究了各因素对除油效果的影响。

1 实验

1.1 主要试剂与仪器

试剂与材料:无磷乙二胺二邻苯基乙酸钠、伯烷基磺酸钠、PO封端FMEE、乳化剂脂肪酸甲酯与马来酸共聚物M800,均为工业级,上海喜赫精细化工有限公司;铝合金拉伸油KP500、高效全能润滑油,湖南高辉新材料科技有限公司;片状氢氧化钠,工业级,山东滨化化工有限公司;柠檬酸钠、硅酸钠、三聚磷酸钠、葡萄糖酸钠、草酸钠、小苏打,均为分析纯,东莞德高化工贸易有限公司;4.0 cm×4.0 cm×0.2 cm 铝片,沭阳斯福泽瑞金属制品有限公司。

仪器: SITA CleanoSpector表面洁度仪,湖北航 勇科技有限公司; SDR-ST型天平,桐乡司德瑞精密 仪器制造有限公司; Colour i5色差仪,杭州喜得宝国 际贸易有限公司。

1.2 油污铝片制备与测试方法

1.2.1 铝材油污的配制

将工业凡士林、矿物油和铝粉按照质量比 30:65:5 加热并搅拌均匀。铝片分别用乙二醇丁醚 与丙酮擦拭,去离子水漂洗干净烘干,称重 (m_0) ,将铝片浸泡油污,紫外线照射烘干并称重 (m_1) 。

1.2.2 挂灰油污铝片制备

将1.2.1制得油污铝片,放入马弗炉高温条件下烧制,直至铝片表面的油污炭化呈黑膜状。

1.2.3 除油率

在常温条件下,将沾满油污的铝片在配制好的工作液中往返摆动 10 次,取出烘干后称重为 m_2 ,计算除油率。除油率= $[1-(m_2-m_0)/(m_1-m_0)]$ × 100 %

1.2.4 除灰率

在常温条件下,将挂灰铝片悬挂浸入脱脂工作

液中浸泡 $5 \min$,在去离子水中摆动 10次烘干,色差 仪测试除灰前后的铝片亮度 L^*_0 与 L^*_1 。除灰率= $[(L^*_1-L^*_0)/(L^*_0)]\times 100\%$ 。

1.2.5 表面洁度

SITA表面清洁度仪荧光测试,在不同位置选30个点测量铝片清洁度,读数模式Fluolevel。

1.2.6 油污反沾试验

不同用量 FMEE、M800、EDDHA-Na、PAS80 与 1 g 自制油污乳化均匀配制成工作液,将铝片分别用 乙二醇丁醚与丙酮擦拭,去离子水漂洗干净烘干,称 其重量 m_3 ,将称重后的试片放至油污与脱脂剂混合溶液中浸泡 15 min,取出烘干称其重量 m_4 ,油污反沾量= m_4 - m_3 ,单位为 g。

2 结果与讨论

2.1 正交试验因素水平的确定

PO封端FMEE可以明显降低油水界面张力,低 温条件下容易在金属表面铺展,减少油污与金属的 接触面积,使油污易于脱离金属表面,FMEE分子结 构中含有亲油的甲基基团,可以锚固在油剂分子表 面,将油剂更稳定地分散于工作液中,能防止铝材出 槽时被脱落的油污反沾。乳化剂 M800 是强力乳化 剂,对油污乳化需要的剪切力小,具有自乳化的作 用,M800可以将铝材表面脱落的油污乳化成水包 油微乳液,并赋予颗粒负电荷,使污垢颗粒相互排斥 稳定悬浮于脱脂液中。PAS80和非离子FMEE有较 好的协同增效作用,能帮助工作液渗透入铝材表面 和污垢的结合处[4]。EDDHA-Na对清洗过程中产生 的挂灰有明显的去除率。以FMEE作为脱脂剂的主 体成分, M800、PAS-80、EDDHA-Na 为辅助成分进 行正交试验,正交试验因素水平表见表1所示,测试 结果见表2、3所示。

表 1 正交试验设计表
Tab.1 Design of orthogonal test

	因素					
水平	(A) FMEE	(A) FMEE (B) M800 (C) PAS80		(D)ED-		
水平	用量/	用量/ 用量/ 用量/		DHA-Na用		
	(g•L ⁻¹)	(g•L ⁻¹)	(g•L ⁻¹)	量/(g•L ⁻¹)		
1	5	5	3	3		
2	10	10	6	6		
3	15	15	9	9		

表 2 正交试验结果

Tab.2 Results of orthogonal test

项目	A	В	С	D	除油	除灰	油污反
					率/%	率/%	沾/g
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3 正交试验极差分析

Tab.3 Range analysis of orthogonal test

性能	项目	A	В	С	D
	均值1	31.937	38.417	40.903	41.670
 除油率/%	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 ⊱口处表/0/	均值1	0.293	0.205	0.171	0.158
	均值2	0.140	0.160	0.162	0.160
油污反沾率/%	均值3	0.057	0.125	0.156	0.171
	极差	0.236	0.080	0.015	0.013

2.2 各因素对除油率的影响

由表3可知,影响除油率的因素排序为FMEE>M800>PAS80>EDDHA-Na。铝材表面油污主要是具有碳烃结构的矿物油,FMEE与矿物油有相似的C—C结构,对矿物油增溶效果明显,这种增溶作用不受温度的影响,在低温条件下也有很强的矿物油清洗力,所以FMEE对矿物油的清洗影响最大^[5]。M800的乳化力强,能够将矿物油乳化为水包油微乳液,使油污乳化均匀地分散在脱脂液中,与FMEE有协同增效作用。PAS80渗透力出众,能协助工作液沿油脂边缘渗透入油污与铝材的接触面,提高脱脂工作液的脱脂效率。EDDHA-Na是金属螯合剂,对脱脂没有直接影响,在工厂脱脂工艺中,工作液中存在铝离子污染现象,使得工作液脱脂效率大打折

扣, EDDHA-Na 在中性条件下对 Al³⁺的螯合值为 47 mg/g, 可以螯合金属铝离子, 延长脱脂工作液的使用寿命^[6]。

2.3 各因素对去除挂灰的影响

铝材在脱脂过程中,会生成一层黑灰薄膜吸附在铝材表面,无论是油性或水性清洗剂都很难彻底清洗干净^[7]。EDDHA-Na含有强非极性苯环结构,容易吸附在黑灰颗粒表面,使黑灰带有负电荷,相互排斥易于剥离。通过表3可知,EDDHA-Na对挂灰的清洗影响程度最大,FMEE、伯烷基磺酸钠和M800对挂灰的清洗效果不明显。

2.4 各因素对去油污反沾的影响

铝型材清洗过程中,脱落的油污会黏附在脱脂槽的四周^[8],漂浮的油脂也会反沾上挂的铝材,导致除油率下降。通过表3可知,FMEE和M800对油污反沾影响比较大,FMEE引入PO基团后,增强了其亲油性,对油脂的吸附力更强。M800的乳化力出众,能将油脂包裹为亲水胶束,稳定地存在于工作液中^[9]。阴离子型PAS80和螯合剂EDDHA-Na含有一COO,可以赋予油污一定的负电势,与金属表面产生排斥力,也有助于防止油污的聚集。

通过正交试验分析,将PO封端FMEE、M800、PAS80、EDDHA-Na四种原料按照质量比3:2:1:1的用量应用于铝材脱脂工艺,并比较了柠檬酸钠、硅酸钠等几种无机盐助洗剂对脱脂效果的影响,见表4所示。

通过色差仪对处理过的铝材测量清洁度,助洗效果最好的是草酸钠,其次是三聚磷酸钠和硅酸钠, 纯碱对油脂的清洗效果不理想,说明矿物油在碱性 条件下不会被皂化,矿物油的清洗与碱的用量影响 不大。葡萄糖酸钠和柠檬酸钠主要起到螯合作用, 其助洗效果最差。

表4表明,自配脱脂剂和草酸钠组成的脱脂体系脱脂效果明显,其中草酸钠是优异的无磷环保型助洗剂,缺陷是容易与工作液中的钙、镁、铝离子生成不溶于水的沉积物,附着在铝材表面,形成一层灰膜^[10]。EDDHA-Na对镁、铝离子螯合能力强,生成的螯合盐溶于水,可以有效地防止金属与草酸钠生成草酸盐沉积,因此在含有EDDHA-Na的脱脂体系

中使用草酸钠作为助洗剂,在获得优异助洗效果的 同时也能防止草酸盐的沉积。

表 4 脱脂效果比较

Tab.4 Comparison of degreasing process

项目	1#工艺	2#工艺	3 [#] 工艺	4"工艺	5#工艺	6"工艺
碱剂种类	柠檬酸钠	硅酸钠	三聚磷酸钠	葡萄糖酸钠	纯碱	草酸钠
碱剂用量/(g•L ⁻¹)	10	10	10	10	10	10
脱脂剂用量/(g•L-1)	30	30	30	30	30	30
pH	8.0	12.0	9.5	8.5	11.2	7.0
温度/℃	30	30	30	30	30	30
时间/min	3	3	3	3	3	3
RFU值	9.6	4.9	2.2	11.8	8.2	1.7

3 结论

- (1)在铝片脱脂工艺中PO封端FMEE对除油和油污防沾的影响效果最明显,螯合剂EDDHA-Na对除挂灰的影响效果最明显,综合考虑,将PO封端FMEE、乳化剂M800、PAS80、EDDHA-Na四种原料按照3:2:1:1复配制得铝材脱脂剂。
- (2)自制脱脂剂与草酸钠的协同脱脂效果最为明显,当脱脂剂用量30 g/L,草酸钠用量10 g/L,可以获得优异的脱脂效果,工作液pH为7.0,对铝材几乎没有腐蚀。

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, 2021, 14(1): 10-13.
- [2] 王奋善, 路瑞林, 杨小杰, 等. 铝材表面脱脂除油清洗剂的研究[J]. 清洗世界, 2011, 27(11): 18-21.

- [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): 5-32.
- [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] 郑岩. 脂肪酸甲酯乙氧基化物在带钢弱碱脱脂中的应用[J]. 云南化工, 2023, 50(1): 125-128.
- [6] 于兴凯,卫杰刚. EDDHA-Na 与 MgSO₄二元体系在柞蚕丝绵漂白中的应用[J]. 轻纺工业与技术, 2022, 51(6): 30-32.
- [8] 王洪奎. 提超声波清洗在镀前处理中的应用[J]. 电镀与精饰, 2009, 31(7): 31-33.
- [9] 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.
- [10] 房辉, 杨保平, 宋玉来. 草酸钠对细晶种沉降性能的影响[J]. 中国有色冶金, 2018, 47(5): 66-69.