

新型氟碳表面活性剂的合成及 在灭火剂中的应用

俞雪兴,谈龙妹,吴京峰,邹兵,姜素霞,肖安山

(中国石油化工股份有限公司青岛安全工程研究院,山东 青岛 266071)

摘要:以全氟辛基磺酰氟、乙二胺和丙烯酸甲酯为主要原料,合成了 N' -(N -全氟辛基磺酰胺基)乙基亚氨基- β , β -二丙酸二钠氨基酸型氟碳表面活性剂。该表面活性剂具有良好的表面活性,其临界表面张力为 16.5 mN/m(20℃),临界胶束浓度为 1.0×10^{-4} mol/L;与两性和非离子碳氢表面活性剂的配伍性良好。在水成膜泡沫灭火剂中,能显著提高泡沫灭火剂的灭火性能和抗烧性能,灭火时间由 45.8 s 降到 24.6 s,抗烧时间由 4.7 min 提高到 7.8 min。

关键词:氨基酸表面活性剂;氟碳表面活性剂;泡沫灭火剂

中图分类号:TQ569

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)04-0051-03

Synthesis of amino acid type amphoteric fluorocarbon surfactant and its application in extinguishing agent

YU Xue-xing, TAN Long-mei, WU Jing-feng, ZOU Bing, JIANG Su-xia, XIAO An-shan

(Qingdao Safety Engineering Institute, SINOPEC, Qingdao 266071, China)

Abstract: N' -(N -perfluoro-octanesulfonyl imide), acetimidoyl- β , β -sodium dipropionate is synthesized using perfluoro-octanesulfonyl fluoride, ethylenediamine, methyl acrylate as the raw materials. Its properties in aqueous solution are determined as follows: 16.5 mN/m(20℃) of the lowest surface tension, 1.0×10^{-4} mol/L of critical micelle concentration; and it has good ability to cooperate with the amphoteric and non-ionic hydrocarbon surfactant. It can greatly enhance the burn back time and shorten extinguish time as fire extinguishing agents: the burn back time can be prolonged from 4.7 min to 7.8 min and the extinguishing time shortened from 45.8 s to 24.6 s.

Key words: amino acid type amphoteric surfactant; fluorocarbon surfactant; foam extinguishing agent

氨基酸型两性表面活性剂一般用于日用化学、纤维、医药、皮革和消防等行业^[1-4],而氟碳表面活性剂以其“三高”、“两憎”特性得到广泛应用^[5-7]。在石化工业领域中,常用的消防泡沫灭火剂是蛋白和水成膜泡沫灭火剂。蛋白泡沫灭火剂主要是含有氨基、羧基的两性离子型高分子表面活性剂,泡沫稳定、抗烧性好。水成膜泡沫灭火剂在烃类表面上能够形成一层水膜,靠泡沫和水膜双重作用灭火,具有灭火速度快、效力高、封闭性能好等特点。要使泡沫液在油面上铺展成膜,其扩散系数必须为正值,表面张力一般在 20 mN/m 以下,这只有氟碳表面活性剂才能达到。常用的氟碳表面活性剂一般为甜菜碱型和非离子型,为了提高灭火剂的抗烧性还需添加其他的化学组分。为了得到既具有良好铺展性和具有较好抗烧性的氟碳表面活性剂,笔者合成了含有氨基酸基团和氟碳链的氨基酸型氟碳表面活性剂。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

全氟辛基磺酰氟,工业级,武汉德孚科技发展有限公司;乙二胺、丙烯酸甲酯、氢氧化钠、异丙醇,均为 AR 纯。JYW-200A 表面张力仪,承德试验机有限公司;标准泡沫枪,5L/min,公安部天津消防研究所。

1.2 氨基酸型氟碳表面活性剂的合成

在装有冷凝管、温度计以及滴液漏斗的三口烧瓶中加入异丙醇 50 mL、乙二胺 6.1 g(0.10 mol)和含 NaOH 质量分数 50% 的氢氧化钠水溶液 8.5 g(0.105 mol),搅拌、混匀。从滴液漏斗中缓慢滴加全氟辛基磺酰氟 50.2 g(0.10 mol),控制滴加速度,使反应温度保持在 35℃ 以下,加毕,在室温下继续搅拌 0.5 h。然后,继续搅拌加入氢氧化钠溶液 8.5 g(0.105 mol),缓慢滴加丙烯酸甲酯 17.2 g(0.20 mol),反应温度控制在 55~65℃,加完保温搅拌 2.5 h。再加入

氢氧化钠溶液 44 g (0.22 mol), 加热回流 2.0 h 得粗产品, 静置分层。上层有机相旋蒸除去溶剂, 得红棕色黏稠固体, 用冰水洗涤 3 次, 烘干得白色晶状粉末, 收率为 90.5%。

1.3 与碳氢表面活性剂的配伍实验

将不同浓度的氨基酸型氟碳表面活性剂分别与不同种类的碳氢表面活性剂进行复配, 测定其复配体系的表面张力。

1.4 灭火剂的灭火性能实验

调节实验室自制的泡沫灭火枪的空气开关和泡沫液开关, 使其发泡倍数与标准泡沫枪的一致, 泡沫溶液供给强度为 25 ~ 30 g/min。

在面积为 0.014 m² 的圆形燃烧盘中, 加入 150 mL 汽油、200 mL 水, 预燃 1 min。立即将实验室泡沫灭火枪移于燃烧盘边缘上方约 1 cm 处, 使泡沫恰好沿壁流入燃烧盘中, 记时至火焰全部熄灭, 此即灭火时间。观察并记录灭火现象。

在面积为 0.014 m² 的圆形燃烧盘中, 加入 100 mL 汽油、100 mL 水, 立即加入 20 g 标准泡沫管枪新产生的泡沫。将一只几乎装满汽油的 20 mL 瓷坩埚放入燃烧盘中央, 点燃, 记时至燃烧盘火焰的激烈程度与自由燃烧相当, 此即抗烧时间。

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂的表面张力和临界胶束浓度

采用拉起液膜法^[8]测定该表面活性剂在不同浓度下的表面张力(γ), 测量时环充分被溶液润湿, 表

(上接第 50 页)

的浓度可以控制金纳米棒的长径比^[10], 研究表明通过控制种子溶液的量也可以合成不同长径比的金纳米棒。

参考文献

- [1] Hu Min, Chen Jingyi, Li Zhi-Yuan, *et al.* Gold nanostructures: Engineering their plasmonic properties for biomedical applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2006, 35: 1084 - 1094.
- [2] Durr N J, Larson T, Smith D K, *et al.* Two-photon luminescence imaging of cancer cells using molecularly targeted gold nanorods[J]. *Nano Lett*, 2007, 7(4): 941 - 945.
- [3] Huang X, El-Sayed I H, Qian W, *et al.* Cancer cells assemble and align gold nanorods conjugated to antibodies to produce highly enhanced, sharp, and polarized surface Raman spectra: A potential cancer diagnostic marker[J]. *Nano Lett*, 2007, 7(6): 1591 - 1597.
- [4] Niidome T, Yamagata M, Okamoto Y, *et al.* PEG-modified gold nanorods with a stealth character for in vivo applications[J]. *J Control Release*, 2006, 114(3): 343 - 347.

面张力数据为测量 3 次的平均值, 得到产物的表面张力随浓度对数的变化曲线, 如图 1 所示。随着表面活性剂浓度的逐渐增加, 溶液的表面张力显著降低, 当浓度增加到一定浓度时, 表面张力达到较低值, 当浓度继续增加时表面张力变化逐渐趋于平缓。合成氨基酸型氟碳表面活性剂水溶液的临界胶束浓度为 1.0×10^{-4} mol/L, 临界表面张力为 15.5 mN/m。

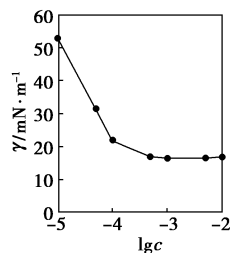


图 1 产物的表面张力-浓度对数曲线(20℃)

2.2 表面活性剂的酸碱中和曲线

取 2 g 产物, 加 $\varphi(i-C_3H_7OH) = 20\%$ 的异丙醇 50 mL, 溶解, 用 NaOH 调 pH 至强碱性, 再用浓度为 0.1 mol/L 的盐酸滴定。pH-V 曲线分别在 pH 8.0、6.0、3.5 处出现了 3 个拐点, 对应着第 1 和第 2 个 -COO⁻ 及胺基被中和成羧酸和铵离子。

2.3 与碳氢表面活性剂的配伍性能

将不同浓度的该氨基酸氟碳表面活性剂分别与质量浓度为 5 g/L 的阴离子表面活性剂如十二烷基硫酸钠(K12)、十二烷基聚氧乙烯醚硫酸钠(AES)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、两性碳氢表面活性剂如十二烷基甜菜碱(BS-12)、椰油酰丙基甜菜碱(CAB)、

- [5] Huff T B, Hansen M N, Zhao Y, *et al.* Controlling the cellular uptake of gold nanorods[J]. *Langmuir*, 2007, 23(4): 1596 - 1599.
- [6] Sun Y, Xia Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles[J]. *Science*, 2002, 297(5601): 2176 - 2179.
- [7] 李巧铃, Brügi Thomas. 金纳米粒子的合成和应用[J]. *现代化工*, 2007, 27(S1): 378 - 381.
- [8] Jana N R, Gearheart L, Murphy C J. Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13: 1389 - 1391.
- [9] Nikoobakht B, El-Sayed M A. Preparation and growth mechanism of gold nanorods(NRs) using seed-mediated growth method[J]. *Chem Mater*, 2003, 15: 1957 - 1962.
- [10] Pierrat S, Zins I, Breivogel A, *et al.* Self-assembly of small gold colloids with functionalized gold nanorods[J]. *Nano Lett*, 2007, 7(2): 259 - 263.
- [11] 潘碧峰, 崔大祥, 徐萍, 等. 种子生长法制备长径比为 2 - 5 的金纳米棒[J]. *材料科学与工程学报*, 2007, 25(3): 333 - 335.
- [12] Jinxin Gao, Bender C M, Murphy C J. Dependence of the gold nanorod aspect ratio on the nature of the directing surfactant in aqueous solution[J]. *Langmuir*, 2003, 19: 9065 - 9070. ■

十二烷基氧化胺(OB-2)及APG复配,测定复配溶液的表面张力,结果见表1。该氨基酸型表面活性剂与阴离子碳氢表面活性剂的复配后体系的表面张力降低不明显,与两性碳氢表面活性剂复配后体系的表面张力降低显著,特别是与CAB复配后其体系的表面张力可降至15.5 mN/m。

表1 氨基酸氟碳表面活性剂与碳氢表面活性剂的复配体系的表面张力

复配体系的表面 张力/mN·m ⁻¹	质量浓度/g·L ⁻¹				
	0	0.1	0.2	0.3	0.4
K12	26.5	25.8	25.2	24.5	24.2
AES	33.3	24.7	23.4	22.0	21.8
SDBS	25.9	20.1	18.8	18.1	18.1
CAB	29.6	15.6	15.2	15.5	—
BS-12	27.9	19.5	18.7	18.5	18.5
OB-2	26.4	19.0	18.3	18.3	—
APG	25.7	17.7	17.6	17.1	17.5

2.4 在泡沫灭火剂中的应用

水成膜泡沫灭火剂主要有成膜剂、发泡剂、匀泡剂、保水剂、助溶剂等组成,在水成膜泡沫灭火剂的基础配方中,加入不同量的氨基酸型氟碳表面活性剂,配制新型水成膜泡沫灭火剂,在实验室测定其灭火时间和抗烧时间,其结果见表2。

表2 对灭火剂性能的影响

表面活性剂的含量/ g·kg ⁻¹	0	0.50	0.75	1.00	1.50	2.00
表面张力/mN·m ⁻¹	18.6	18.3	17.7	16.4	16.5	16.5
发泡倍数	8.9	8.8	9.1	8.9	9.1	9.1
灭火时间/s	45.8	24.7	22.8	24.6	27.3	44.5
抗烧时间/min	4.7	5.9	7.1	7.8	7.9	8.2

由表2可知,随着氨基酸型氟碳表面活性剂的含量增加,泡沫灭火剂的发泡倍数基本不变;抗烧时间延长至8.2 min;灭火时间先缩短后增加,最短灭火时间(22.8 s)所对应的表面活性剂的浓度是0.75 g/kg。实验证明合成的氨基酸型氟碳表面活性剂在添加量为1.0 g/kg时,能显著提高泡沫灭火剂的灭火

性能,足以用于水成膜泡沫灭火剂中。由该表面活性剂作为抗烧剂所制得的中试产品,经国家固定灭火系统和耐火构件质量监督检验中心检测,灭火性能达到IA级别,能显著提高灭火剂的抗烧性能。

氟原子的强吸电子作用使氟碳表面活性剂的氟碳链具有强烈的吸电子性,与相反离子类型的表面活性剂混合,不会像碳氢表面活性剂混合体系因电性中和而产生沉淀。此体系中阴阳离子之间的强烈电吸引,大大促进了表面吸附和胶团的形成,增加了表面膜的黏度和机械强度,使泡沫受外力作用时不易破裂,泡沫内液体流失速度变慢,气体通透性降低,延长了泡沫的寿命,增加了泡沫的抗烧性。

3 结语

合成的N'-(N-全氟辛磺酰胺基)乙基亚氨基-β,β-二丙酸二钠氨基酸型氟碳表面活性剂具有很高的表面活性,其临界表面张力为15.5 mN/m(20℃),临界胶束浓度为1.0 × 10⁻⁴ mol/L,与两性及非离子碳氢表面活性剂的复配能显著降低体系的表面张力。该表面活性剂在水成膜泡沫灭火剂中,可作成膜剂、抗烧剂使用,加入1.0 g/kg即可显著提高泡沫灭火剂的灭火性能和抗烧性能。

参考文献

- [1] 方云.两性表面活性剂[M].北京:中国轻工业出版社,2001:293-297.
- [2] 刘玲红,赵剑曦.N-十二烷基亚氨基二乙酸钠水溶液性质的研究[J].日用化学工业,2005,35(6):343-346.
- [3] 李晓东等.N-烷基-β-氨基丙酸型两性表面活性剂的合成及其泡沫性能研究[J].日用化学工业,1998(6):9-11.
- [4] 徐亮,郭义,杨建洲.氨基酸型两性表面活性剂的合成及其在皮革工业中的应用[J].西部皮革,2006(4):33-36.
- [5] 钱诚,贵大勇.碳氟碳氢表面活性剂表面活性及灭火性能[J].安全与环境学报,2005,5(1):101-103.
- [6] 赵春霞,等.氟碳表面活性剂及其在消防领域中的应用[J].日用化学工业,2004,34(6):377-380.
- [7] 曾毓华.氟碳表面活性剂[M].北京:化学工业出版社,2001:159-164.
- [8] GB 5549-1990.表面活性剂用拉起液膜法测定表面张力[S].

《现代化工》“海外纵横”栏目征稿启事

《现代化工》“海外纵横”主要介绍国外某一国家或地区热点科研领域的开发应用状况、开发方向,或某一行业的发展现状、发展方向和问题探讨,以及有突出表现的国外公司的科研动态和研发经验等。

为了突出重点报道内容,加强该栏目建设,2008年本刊“海外纵横”栏目拟征集以下领域的稿件:新材料(纳米材

料、功能材料等);替代能源;微反应工程;生物技术工业生产中的应用;环保与节能;可再生资源的开发。

如有其他选题,也可以和栏目编辑沟通!有意投稿的作者,请与“海外纵横”栏目编辑童志勇联系,以确定合适的主题和格式。联系电话:010-64444105-839,Email:tongzy@cheminfo.gov.cn。(本刊编辑部)