

文章编号:1008-1534(2009)01-0044-06

氟碳表面活性剂的合成及应用

马清润,韩菊,魏福祥

(河北科技大学环境科学与工程学院,河北石家庄 050018)

摘要:氟碳表面活性剂属于特种表面活性剂,具有“三高”、“两憎”的独特性能。介绍了氟碳表面活性剂的性能、合成技术以及国内外的研究进展,综述了它在工业、消防等领域的应用以及发展趋势。

关键词:氟碳表面活性剂;合成;应用;研究进展

中图分类号:O622.5 **文献标识码:**A

Synthesis and application of fluorocarbon surfactant

MA Qing-run, HAN Ju, WEI Fu-xiang

(College of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: As a special surfactant, fluorocarbon surfactant has some unique properties of "three-high" and "two-loathe". This paper introduced the properties, synthesis techniques of fluorocarbon surfactant and its research progress at home and abroad. Finally, the applications of fluorocarbon surfactant in industry, fire and many other fields and its development trends were reviewed.

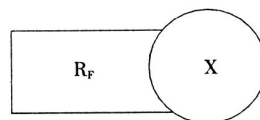
Key words: fluorocarbon surfactant; synthesis; application; research progress

表面活性剂是 20 世纪 50 年代随着石油化工业的飞速发展而兴起的一种新型化学品,是精细化工的重要产品。表面活性剂具有润湿、乳化、分散、增溶、起泡消泡、渗透洗涤、抗静电、润滑和杀菌等一系列优越性能,享有“工业味精”的美称^[1]。目前,表面活性剂在化工行业,乃至整个工业经济中扮演着越来越重要的角色^[2]。

普通碳氢表面活性剂疏水基中的氢原子部分或全部被氟原子取代就成为氟碳表面活性剂。它是特种表面活性剂中最重要的品种,具有“三高”、“两憎”的特性,即高表面活性、高耐热稳定性及高化学稳定性,它的含氟烃基既憎水又憎油,此外还具有优良的复配性能。这些独特的性能,使氟碳表面活性剂有

着广泛的用途,特别是在一些特殊的应用领域,有着其他表面活性剂无法替代的作用^[3]。

一般表面活性剂的结构由 2 部分组成,一部分为油性基团或叫疏水基,另一部分为水性基团或叫亲水基。油性基团中的氢原子被氟原子取代,就成为氟碳表面活性剂,记为



其中, R_F 为一个既憎水又憎油的氟碳链(可以是直链或支链),在降低表面张力上起决定性作用;同时可根据需求改变它的结构和长度,以满足对热和化学稳定性的要求。直链的氟碳表面活性剂在相对高的浓度下使用表现出最低的表面张力,而支链的氟碳表面活性剂在相对低的浓度下使用,对降低表面张力却更为有效。端头 X 是一个可溶性的基团,根据 X 的变化可得到阴离子型、阳离子型、两性

收稿日期:2008-09-10;修回日期:2008-10-21

责任编辑:王海云

作者简介:马清润(1983-),女,河北廊坊人,硕士研究生,主要从事绿色化学方面的研究。

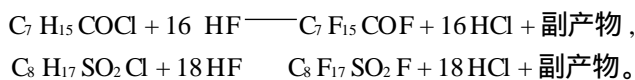
离子型和非离子型的氟碳表面活性剂,如: $R_fSO_3^- K^+$, $R_fN^+ H_3Cl^-$, $R_fN^+ H(CH_2CH_2COO^-)$, $R_f(CH_2CH_2O)_4 H$ 。由于氟碳表面活性剂在结构上的特殊性,相对于普通表面活性剂而言,具有更为特殊的性能。

1 氟碳表面活性剂的合成方法

氟碳表面活性剂的合成一般分为 3 个步骤: 1) 合成含有 6~10 个碳原子的碳氟化合物; 2) 制成易于引进各种亲水基团的含氟中间体; 3) 引进各种亲水基团制成各类氟碳表面活性剂, 其中全氟烷基(或多氟烷基)的合成是制备氟碳表面活性剂的关键。目前高氟代有机物的工业生产方法主要有电解氟化法、氟烯烃调聚法和氟烯烃齐聚法 3 种。

1.1 电解氟化法(electro-chemical fluorination)

电解氟化法是 20 世纪 40 年代由美国 SIMONS J H 研制成功的。该方法是以相应的碳氢羧酸或碳氢磺酸通过电解产生的活泼氟原子直接置换碳氢羧酸或磺酸分子中的氢原子而完成氟化反应。将辛酰氟或辛基磺酰氟溶于无水氢氟酸液体中,以镍板为阳极(极间电压一般在 4~15 V)进行电化学氟化。原料中的氢与氟全被氟所取代,生成全氟化的化合物。典型反应如下:

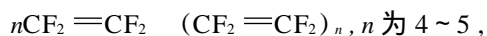


郭祥峰等报道通过电解氟化法产生的全氟辛酰氟及全氟辛基磺酰氟,经水解、中和可得相应的酸和盐,进一步反应可得全氟辛酰氟或全氟辛基磺酰氟衍生物——阳离子或非离子表面活性剂^[4]。这种合成方法操作简单,反应速度快,但是成本高,且易产生副产物,所以目前采用此方法的生产商都已不同程度减产^[5]。

1.2 齐聚法(oligomerization)

齐聚法是 20 世纪 70 年代发展起来的,它是利用氟烯烃在非质子性溶剂中发生齐聚反应得到高支链、低聚合度的全氟烯烃齐聚物。最常用的氟烯烃包括有四氟乙烯、六氟丙烯和六氟环丙烯烷,所用的催化剂是 KF, CsF 和氟化季胺盐,溶剂为极性质子溶剂。

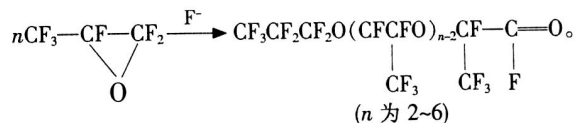
1) 四氟乙烯、六氟丙烯齐聚



这些齐聚物都是多支链的丙烯烷,利用连接双键碳原子上氟的活性,易与含氮、氧、硫的亲核试剂发生亲核反应生成支链型的含氟表面活性剂和防水防油剂。尽管这种多支叉氟碳基制成的氟碳表面活

性剂的某些性能不及直链型氟碳表面活性剂,但它生产工艺简单,成本比较低廉。

2) 六氟丙烯环氧化物齐聚



因为含有羧酰氟官能团,反应活性强,可进一步合成氟碳表面活性剂。与通常的氟碳表面活性剂不同,它除了具有一般氟碳表面活性剂的特性外,因氟憎水基醚键上氧的柔软性和分支链,使所有的氟碳表面活性剂的克拉夫点大都低于 0,从而大大改善了它在应用时的溶解性能。

1.3 调聚法(telomerization)

调聚法是指聚合物在催化剂作用下,端基物(调聚剂)与含不饱和双键的单体($CF_2=CF_2$)的加聚反应^[6]。调聚剂和调聚单体各有一系列各种化学结构的化合物,有含氟的也有非含氟的,关于各种类型的调聚反应 AME 和 BOUTEVIN 有过详尽的报道^[7]。这里要分别讨论阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂和非离子表面活性剂的调聚反应。

1.3.1 阴离子氟碳表面活性剂的合成

杨谦等人在室温下以全氟辛基磺酰氟 100 g 滴入装有异丙醚 160 g,乙胺 27 g 的反应瓶中,滴加时间 0.5 h,然后升温至 40,搅拌反应 5 h,冷却至室温^[8]。用稀盐酸水溶液洗涤,分出醚层,用无水硫酸钠干燥过夜,减压蒸去异丙醚,残物重结晶,得淡黄色 N-乙基全氟辛基磺酰胺固体。再将此磺酰胺固体与乙醇、NaOH、氯乙酸乙酯回流 4 h,蒸去乙醇,加入质量分数为 10% 的 NaOH 水溶液,于 80 下搅拌皂化 1 h,用浓盐酸酸化,冷却,过滤,真空干燥重,结晶后得到白色 N-乙基全氟辛基磺酰基甘氨酸固体(见图 1)。

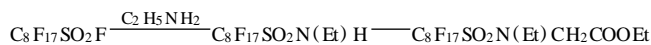


图 1 N-乙基全氟辛基磺酰基甘氨酸的制备

Fig. 1 Preparation of N-ethyl-wide octyl sulfonyl fluoride glycine

全氟烷基碘代乙烷还可以由某些金属盐催化水解成相应醇。含氟醇通过普通的有机反应即可进一步氧化成为全氟烷基羧酸型表面活性剂。例如图 2 中 a) 反应可将含氟醇氧化成为相应的羧酸^[9],或通过 b) 反应转化成为含氟羧酸。

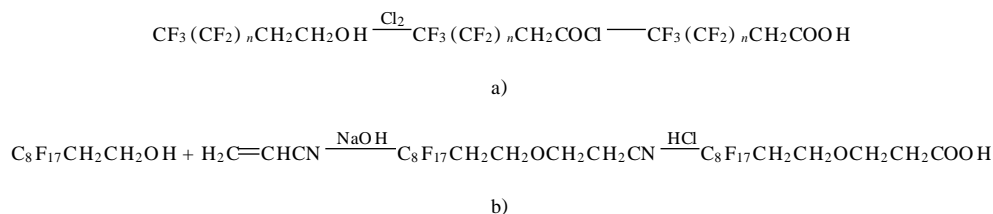


图2 含氟醇氧化为羧酸的反应式

Fig. 2 Containing fluoride alcohol for carboxylic acid oxidation reactions

1.3.2 阳离子氟碳表面活性剂的合成

KISSA E 报道将全氟辛基磺酰氟与 N,N-二甲基-1,3-二氨基丙烷反应生成含有全氟烷基的叔胺,最后经季铵化得到阳离子表面活性剂(见图3)^[10]。

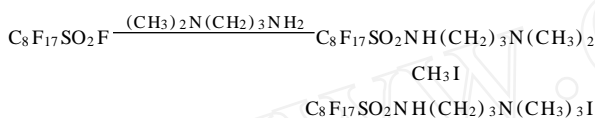


图3 全氟辛基磺酰氟与 N,N-二甲基-1,3-二氨基丙烷的反应

Fig. 3 Reaction of alkylperfluorooctanesulfonamide and N,N-dimethyl-1,3-diaminopropane

1.3.3 两性氟碳表面活性剂的合成

梁梦兰以多胺和脂肪酸为起始原料,经两步法合成得到咪唑啉衍生物两性氟碳表面活性剂^[11]。这种活性剂是两性活性剂中产量和商品种类最多、应用最广的一种,具有很高的商业价值。

1.3.4 非离子氟碳表面活性剂的合成

有报道全氟羧酸甲酯与 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}$ 缩合可制备类似的氟碳非离子表面活性剂,其制备过程见图4^[12]。该方法反应条件温和,操作简便,产率高,反应时间短,副产物少。



图4 氟碳非离子表面活性剂的制备

Fig. 4 Preparation of fluorocarbon nonionic surfactant

2 氟碳表面活性剂的研究进展

国外对氟碳表面活性剂的研究开发较早,目前仍然非常活跃,新品种的表面活性剂不断开发,新的应用领域也在不断扩大。

1997年, YU KISINGE O 等人由马来酸酐、甲基苯磺酸、具有全氟烷基链的醇、亚硫酸氢钠等合成了3类阴离子表面活性剂,并且通过引入氧乙基来增强表面活性剂的亲水性能和胶束形成能力^[13],这些表面活性剂具有高度的水溶性,临界胶束浓度范围极低,25℃时表面张力达到12.8 mN/m,克拉

夫点均低于0。结果表明,氧乙基的引入增加了这类表面活性剂的亲水能力,改进了水溶性,减小了临界胶束浓度。

1998年, NORIO Y 等人合成了具有2个含氟烷基链双酯类磺酸盐的阴离子表面活性剂,其中每个烷基链段含有1个三氟甲基^[14]。他们测定了这类表面活性剂对水中磁性粒子的絮凝-分散能力,考察了烷基链长对接触角、表面张力、克拉夫点等性质的影响,并与其他含氟表面活性剂进行比较。研究表明,随着烷基链长的增加,接触角变大,克拉夫点升高,表面张力降低。

2000年, HIDEO S 发现氟碳烷基链羟基过氧化物能够很方便地制备各种以氟碳烷基链为端头的低聚体,这些新的低聚物通过它们的表面活性、生物学和凝胶性能,对新型功能性氟化材料的发展提供了新的思路和发展空间^[15]。在此基础上, HIDEO S 等人合成了一系列以氟碳烷基链羟基过氧化物为基础的聚合物^[16,17],并研究证实了它们不但具有良好的表面活性,而且具有很强的杀菌性能,促进了医学上对新型抗艾滋病药物的研究。

2001年, CARLOS R 等研制出一种含胆碱磷酸基团的表面活性剂,它不仅在水中有很高的活性而且在有机溶剂(如间二甲苯、甲醇)中也一样,尤其在低pH值下更有效,它对降低水和氢碳油的界面张力也很有效^[18]。JULIAN E 等合成出4种非离子表面活性剂 $\text{X}-(\text{CF}_2)_m\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3-\text{CH}_3$, (X=F或H, m=4或6),研究其吸收和胶束化性质后发现,在结构和活性间存在着强烈的相关性,将端基由 HCF_2- 换成 CF_3- ,临界胶束浓度可降低1/4,临界胶束时的表面张力可降低9 mN/m^[19]。

2006年, STEBE M J 等人以均苯四酸酐等为原料合成了一系列不同链长的具有2个亲水链和疏水链的星状非离子表面活性剂,并通过表面压力仪来测定单分子吸附层,由此作为分析表面活性剂不同浓度下单分子吸附层随时间的变化关系^[20]。研究表明,降低氟碳链的长度能够导致单分子层稳定性的降低。NEAL O B 等人运用核磁共振光谱对含有全氟烷基单链及双链的多种有机物及体系进行

理论上的研究^[21]。

与国外相比,国内氟碳表面活性剂的研究还比较落后,但近几年也取得了很大进展。

1998年,李惠芳等以全氟辛酸和全氟辛基磺酰氟为原料,合成了6种含氟丙烯酸酯单体,并进行了溶液聚合和乳液聚合,且研究了聚合反应中各种产品性能的影响,测定了产品的防水和防油性^[22]。与国外同类产品进行了性能比较,提出了含氟单体与非氟单体共聚时,降低含氟单体用量,从而降低了其在复配过程中的成本。

2003年,潘阳等人以全氟辛基磺酰氟为原料,与乙胺在异丙醚中加热反应制得N-乙基全氟辛基磺酰胺,再与2-氯乙醇在加热回流下反应,得到N-乙基-N-乙醇全氟辛基磺酰胺,随后在碱性条件下,加热和带压下与环氧乙烷进行聚合反应得到表面活性剂 $C_8F_{17}SO_2(C_2H_5)C_2H_4(OC_2H_4)_nOH$, n 为8~9^[23]。

2003年,杜定准测定了全氟庚酸(PFHA)和全氟辛酸(PFOA)在三氟三氯乙烷或正戊醇溶液中的不同浓度的¹⁹F NMR化学位移并归属了谱图,研究了活性剂浓度对化学位移影响的机理和对不同核的不同影响^[24]。李焰等人以国产全氟辛基磺酰氟为原料,制备了N-丙基-N-全氟辛基磺酰基甘氨酸,并改进了该合成方法^[25]。他们发现用三乙胺作碱吸收反应生成的氟化氢能缩短反应时间,提高产率;水解时加入少量乙醇作助剂,使酯的溶解性能更好,皂化反应容易进行,并且他们由磺酰氟、三乙胺和线性烷醇合成了6种在同一分子中含有全氟辛基磺酸阴离子和铵阳离子的离子型表面活性剂,并对其性能进行了考察。

2006年,姚钱君等以全氟辛基磺酰氟、N,N-二甲基-1,3-丙二胺等为原料,合成出了磷酸酯为亲水基团的氟碳两性表面活性剂^[26]。其最低表面张力为24.0 mN/m,临界胶束浓度为 1.99×10^{-3} mol/L,等电点为pH值为3.5~7.5。并将合成的氟碳两性磷酸酯表面活性剂的性能与常用表面活性剂十二烷基磺酸钠进行比较,证实了该氟碳表面活性剂具有优越的表面活性。刘振营等研究了一种新型非离子氟碳表面活性剂Intechem-1的溶液性能,其最低表面张力可达16.8 mN/m,临界胶束浓度为 $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ mol/L,同时具有良好的发泡性及泡沫稳定性^[27]。以Intechem-1氟碳表面活性剂为主剂的轻水泡沫灭火剂,显示出优异的灭火效果。

3 氟碳表面活性剂的应用

由于氟碳表面活性剂具有优越的表面活性,使其具有极为重要的用途,可以用于条件苛刻和一般碳氢表面活性剂不适用的场合。目前,氟表面活性剂已广泛应用于消防、纺织、皮革、造纸、选矿、农药、化工等各个领域,显示出其强大的生命力^[28]。

3.1 氟碳表面活性剂在工业中的应用

工业生产中,氟碳表面活性剂被普遍应用于化工、机械、冶金、石油等领域。

3.1.1 乳化剂

含氟单体进行自由基乳液聚合时,必须使用氟碳表面活性剂。因为在此类反应中若使用碳氢表面活性剂作乳化剂,会引起自由基链转移副反应,或对聚合反应起抑制作用,且乳液稳定性差。而氟碳表面活性剂不仅对含氟单体的乳化性能好,而且乳液稳定。因此,氟碳表面活性剂是四氟乙烯、六氟丙烯、一氟氯乙烯等含氟单体制备氟树脂、氟橡胶时必用的乳化剂。

3.1.2 电镀添加剂

在电镀液中添加氟碳表面活性剂有提高电镀质量的作用,不仅在镀铬中如此,在镀其他金属时同样有效。在镀铜、镀镍的电镀液中加入少量氟碳表面活性剂作添加剂,有利于提高镀层强度,消除电镀过程中常见的针孔、裂纹等弊病,提高了镀层质量^[29]。在碱性电解除油槽中,电解液含有 $w(NaOH) = 0.5\%$, $w(Na_3PO_4) = 8\%$, $w(Na_2CO_3) = 5\%$,加入质量分数为0.15%~0.20%的全氟烷基氧杂苯磺酸钠,在电流密度为5~10 A/dm²条件下,电解1 min即可除去黄铜表面的油污及抛光膏,而且在电解液表面形成稳定的泡沫层,抑制碱雾逸出。经过此工艺处理的电镀镍、铬件,结合力好,经反复曲折试验直至折断,镀层仍不剥落。

3.1.3 纸张防水防油整理剂^[30]

聚苯乙烯、聚氯乙烯等传统包装材料造成的白色污染已严重地影响了人们的生活,解决的出路之一就是使用纸质材料。由于氟碳表面活性剂既耐水又憎油,是较理想的纸张防水防油整理剂。通过将氟碳表面活性剂加入纸浆中,加工成型;将含有氟碳表面活性剂的防油整理剂直接敷于纸张表面,进行表面施胶;将氟碳表面活性剂加在涂料中,与涂料一起施于纸张表面,使纸张具有耐水、耐油和耐污染的性能,特别适用于食品包装纸、快餐包装盒及耐油容器包装方面,也适于非包装纸的生产,如标签、无碳复写纸等。

3.1.4 原油破乳剂^[31]

随着原油开采进入中后期,不论从经济角度,还是从环境保护角度,均需对原油进行破乳脱水和污

水除油。原油破乳的关键是改变油水界面的性质,降低界面张力和膜的强度。界面活性越高、降低油水界面张力和膜强度能力越强的破乳剂,其破乳效果越好。由于氟碳表面活性剂具有很高的表面活性,它与碳氢表面活性剂复配,可以显著降低油水界面张力,达到比普通表面活性剂更优良的破乳效果。目前,随着破乳剂技术的发展,复配型的破乳剂越来越受到重视,氟碳表面活性剂也发挥着越来越重要的作用。

3.2 氟碳表面活性剂在消防中的应用

随着工业的高速发展,发生火灾的频率迅速增加,使用常规的泡沫灭火剂难以扑灭大火,而氟碳表面活性剂在灭火剂研制中正日益受到高度的重视。

3.2.1 轻水泡沫灭火剂

此灭火剂也称为 AFFF (aqueous film forming foaming, 水成膜泡沫灭火剂), 它的特点在于起灭火作用的是泡沫和在水面上形成的水膜。虽然水膜的相对密度较油大, 却可漂浮于油面之上, 故被称为轻水泡沫灭火剂。这里的“轻水”并非水的密度变小了, 而是氟碳表面活性剂的加入, 大大降低了水的表面张力。

轻水泡沫灭火剂具有成本低, 原料易得, 性能稳定, 抗硬水性强, 可与普通灭火设备配套使用等优点。可用于扑灭包括各种油在内的非溶液可燃易燃液的火灾。由于 1211 等卤代烷灭火剂的明令取消, 本产品将有广阔的市场前景。而且本灭火剂价格低廉, 可装入通用泡沫灭火器扩展到民用, 市场潜力极大。

轻水泡沫灭火剂由于其特殊而高效的灭火能力, 近年来得到国内外普遍重视, 至今已有很多专利, 已经商品化的主要有美国 3M 公司、英国 ICI 公司等。中国从 1977 年开始研究轻水泡沫灭火剂, 于 1979 年完成了第一代产品的研制工作。其中使用的氟碳表面活性剂主要有阴离子型和两性型, 也有部分阳离子型, 如中国科学院上海有机化学研究所研制的 FC-3 氟碳表面活性剂, 上海瀛正科技有限公司生产的 Intechem 系列氟碳表面活性剂等, 现已广泛应用于消防中。

3.2.2 氟蛋白泡沫灭火剂

在普通蛋白泡沫灭火剂中加入质量分数为 0.005% ~ 0.05% 的阴离子或非离子型氟碳表面活性剂, 即可制得氟蛋白泡沫灭火剂。由于氟碳表面活性剂的加入, 降低了蛋白泡沫体系的表面张力和泡沫在液面上流动的剪切力, 提高了泡沫的流动性及耐复燃性, 因而其灭火速度比普通蛋白泡沫灭火剂提高 3 ~ 4 倍。将蛋白泡沫喷射在燃烧的有油类

液体上时, 泡沫能覆盖在液体上, 封闭燃烧表面, 防止可燃液体蒸发, 从而达到灭火效果。可以有效扑灭原油、汽油、柴油等油类火灾, 已经被油库、炼油厂、加油站等处广泛应用。

3.2.3 凝胶型抗溶剂泡沫灭火剂

凝胶型抗溶剂泡沫灭火剂是以天然高分子材料海藻酸钠、尿素和甲酸铵为基料, 或以多糖类物质为基料, 加入氟碳表面活性剂和碳氢表面活性剂组成。形成的泡沫在亲水溶剂表面形成不溶于水又不溶于有机溶剂的高分子液膜, 能够延缓泡沫收缩, 增加泡沫抗热能力, 抵抗极性溶剂的消泡作用。这种灭火剂适合扑灭由醇、醚、酮、醛、酯、胺等极性有机溶剂引起的火灾。

3.3 氟碳表面活性剂在其他方面的应用

氟碳表面活性剂不仅应用于工业和消防, 还广泛用于其他行业。在日用品中, 氟碳表面活性剂可用于化妆品、家庭用品防污剂、地板上光蜡; 在农业中可用作除草剂、杀虫剂、灭菌剂等; 在医药方面可作为血液替代品催化剂等。

此外, 氟碳表面活性剂还应用于油墨、涂料中, 可使产品具有良好的防水和接受性, 能快速固定油墨, 防止渗延, 使印刷效果清晰精美, 同时降低油墨的涂污性; 在航空航天工业中用于密封和固体推动剂的助剂; 在金属防腐及电子行业可作金属表面腐蚀抑制剂; 此外, 它也应用于文物保护等方面。

4 结 语

随着世界经济的发展以及科学技术领域的开拓, 氟表面活性剂的品种在逐年增加, 应用领域也不断扩大, 相关的基础与应用研究也越来越深入。它可以应用于条件比较苛刻的情况, 如高温、强酸、强碱等, 具有良好的复配性能和环境相容性, 弥补了普通表面活性剂的不足, 所以对氟表面活性剂的研究既具有一定的学术价值, 又蕴藏着巨大的社会效益和经济效益。

参考文献:

- [1] 曾毓华. 氟碳表面活性剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [2] 沈 钟, 王果庭. 胶体与表面化学[M]. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 1997. 314-316.
- [3] 蒋文贤. 特种表面活性剂[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1995.
- [4] 郭祥峰, 陈华群, 贾丽华. 甘氨酸酯衍生物低聚季铵盐阳离子表面活性剂的研究[J]. 精细化工, 2002, 19(7): 376-377.
- [5] 肖进新, 江 洪. 碳氟表面活性剂[J]. 日用化学工业, 2001, (5): 24-27.
- [6] 王 伟, 李宝华, 张 丽. 表面活性剂对镀层质量的影响[J]. 化

- 学学报,1973,31:209.
- [7] 《化学发展简史》编写组. 化学发展简史[M]. 北京:科学出版社,1980.
- [8] 杨 谦,李慧芳. 含氟表面活性剂的合成与氟碳表面活性剂的研究[J]. 有机氟工业,2001,(24):555-556.
- [9] 王正烈,李文斌. 物理化学[M]. 北京:高等教育出版社,1993.
- [10] 毛明富,毛培坤,封学军. 功能性表面活性剂 MA 的合成[J]. 印染,1999,(3):10-11.
- [11] 梁梦兰. 两性咪唑啉表面活性剂的合成与应用[J]. 精细石油化工,1996,15(1):25-29.
- [12] 王一尘. 非离子表面活性剂的合成[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998.
- [13] YU KISINGE O, EIICHIRO Y. Syntheses of fluorocarbon surfactants with oxyethylene group [J]. J Fluorine Chem, 1998,91(2):147-151.
- [14] NORIO Y, MUNETOSHI M. Surfactants having polyfluoroalkyl chains():Syntheses of anionic surfactants having two polyfluoroalkyl chains including a trifluoromethyl group at each tail and their flocculation-redispersion ability for dispersed magnetite particles in water[J]. Journal of Fluorine Chemistry,1995,70(2):187-191.
- [15] HIDEO S. Chemistry of fluoroalkanoil peroxides [J]. J Fluorine Chem,2000,105:219-220.
- [16] HIDEO S. Novel self-assembled molecular aggregates formed by fluoroalkyl end-capped oligomers and their application[J]. J Fluorine Chem, 2003,121:111-130.
- [17] HIDEO S, KENTA Y. Synthesis and antibacterial activity of novel fluoroalkyl endcapped cooligomers containing dimethyl (octyl)-ammonium segments [J]. Eur Polym J,2004,37:1433-1439.
- [18] CARLOS R, HIRONOBU K, YU KINORIN, et al. Surface-tension properties of novel phosphocholine-based fluorinated surfactants[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2001,242:255-258.
- [19] JULIAN E, ALISON P, ALEX R, et al. Fluorinated nonionic surfactants bearing either CF₃- or HCF₂- terminal groups: Adsorption at the surface of aqueous solutions [J]. Langmuir,2001,17:873-878.
- [20] STEBE M J, ISTRATOV V. Syntheses and properties of novel nonionic fluorinated multichains "star-like" surfactants [J]. J Fluorine Chem,2006,119:191-205.
- [21] BRACENO, MULLSG. "Sinjletail" and "twintail" 3-(perfluoroalkylethanthia) alkyl-succinic anhydrides give RF segmented diacids, amicacids, imides, esters, and salts unusual 1H NMR of the succinamic acids [J]. J Fluorine Chem,2006,121:33-50.
- [22] 李惠芳,任建纲,戴荣继,等. 含氟聚丙烯酸酯防水防油剂的合成及性能研究[J]. 精细化工,1998,12(5):21-24.
- [23] 潘 阳,韦亚兵,陈洪龄,等. 氟表面活性剂 C₈F₁₇SO₂-(C₂H₅)₂C₂H₄(OC₂H₄)_nOH 的合成与性能[J]. 材料开发与应用,2003,19(3):16-19.
- [24] 杜定准. 表面活性剂全氟庚酸和全氟辛酸的¹⁹F NMR 研究[J]. 波谱学杂志,2003,20(1):29-36.
- [25] 李 焰,田 娟,陈志启,等. N-丙基-N-全氟辛基磺酰基甘氨酸盐类表面活性剂的合成方法改进及性能[J]. 精细化工,2003,20(1):14-15,21.
- [26] 姚钱君,陈洪龄. 全氟辛基两性磷酸酯表面活性剂的合成与性能[J]. 日用化学工业,2006,36(4):205-208.
- [27] 刘振营,郭亚军,沈明欢,等. 新型氟碳表面活性剂在轻水泡沫灭火剂中的应用研究[J]. 化工时刊,2007,21(1):45-47.
- [28] 陈柏洲. 全氟正辛基磺酰基制备技术进展[J]. 有机氟工业,1998,(4):3-5.
- [29] 王 伟,李宝华. 表面活性剂对镀层质量的影响[J]. 化学学报,1999,31(2):209.
- [30] 于学春. 氟表面活性剂在造纸中的应用[J]. 天津造纸,2000,(1):22-23.
- [31] 牟建海,姜 标,解德良. 氟表面活性剂在石油和消防领域的应用[J]. 化工科技市场,2003,26(2):5-9.

向本期载文的审稿专家致谢

本期《河北工业科技》共发表论文 18 篇。这些论文的发表,是与有关专家的认真审读、细查资料、推敲分析、中肯评价分不开的。他们的评价(有的给予了客观的肯定,有的给出了修改意见,有的指出了问题的存在,有的阐述了否定的原因)使作者和编者都受益匪浅。对此,本编辑部特向这些专家表示敬意,对他们的辛勤劳动表示感谢。

本期载文的审稿专家名单如下(按姓名的汉语拼音顺序排列):

高文志	郭 斌	黄 鹏	李小云	李中华	林齐宁
刘庆明	罗 岚	马子川	任爱玲	孙士平	孙晓云
王志田	萧泛舟	于新奇	岳俊峰	张明路	张文斌

(本刊编辑部)