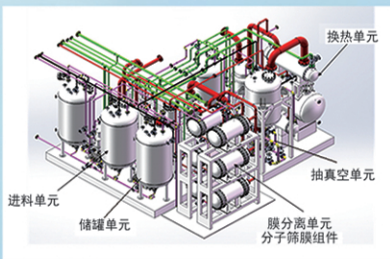




浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

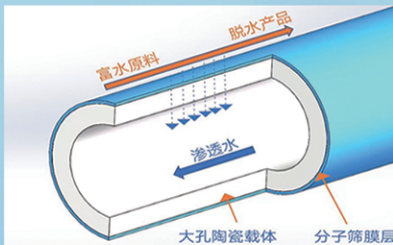


国家自然科学基金二等奖 成果转化

IChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



网址: www.hymater.com

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

泡沫灭火剂中关键表面活性剂组分的 结构与研究进展

郭科宇¹, 王钧奇², 李翔宇¹, 潘煜², 冯亚青^{1,3}, 张宝^{1,3*}

(1. 天津大学 化工学院, 天津 300355; 2. 江苏锁龙消防科技股份有限公司, 江苏 兴化 225753; 3. 天津化工协同创新中心, 天津 300072)

摘要: 泡沫灭火剂通过阻隔氧气、降低燃料温度和阻止燃料蒸汽释放与空气接触等方式来有效控制或扑灭火灾, 其关键组分为降低水与油品界面张力的表面活性剂。目前, 泡沫灭火剂中采用的表面活性剂主要是全氟辛烷磺酸 (PFOS), 即含氟泡沫灭火剂。然而, 因 PFOS 对环境与健康的危害而受到严格管控, 因此亟需开发其替代物。该文简述了含氟泡沫灭火剂中 PFOS 的危害性, 重点探讨了 PFOS 的替代物, 即 C₄ 短链全氟烷基磺酸表面活性剂、含 CF₃CF₂CF₂C(CF₃)₂ 基团支链的氟表面活性剂、引入醚键的氟碳表面活性剂以及有机硅表面活性剂的结构特点与开发现状, 最后对上述表面活性剂的应用前景进行了展望, 通过对分子结构进行调整或改良, 有望提高表面活性和应用效果, 实现对 PFOS 的替代, 进而制备出新型高效泡沫灭火剂。

关键词: 泡沫灭火剂; 全氟辛烷磺酸; 结构特点; 有机硅表面活性剂; 绿色环保

中图分类号: TQ630 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 01-0062-07

Structure and research progress of key surfactant components in foam fire extinguishing agents

GUO Keyu¹, WANG Junqi², LI Xiangyu¹, PAN Yu², FENG Yaqing^{1,3}, ZHANG Bao^{1,3*}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300355, China; 2. Jiangsu Suolong Fire Science and Technology Co., Ltd., Xinghua 225753, Jiangsu, China; 3. Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, Tianjin 300072, China)

Abstract: Foam extinguishing agents, with key components of surfactants that reduce the interfacial tension between water and oil, can effectively control or extinguish fires by oxygen blockage, fuel temperature reduction, and prevention of fuel vapor from releasing into contact with air. At present, the surfactant used in foam extinguishing agents is mainly perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), that is, fluorinated foam extinguishing agents, which is strictly regulated due to its environmental and health hazards. Therefore, development of alternatives to PFOS is in great urgency. Herein, the hazards of PFOS in fluorine-containing foam fire extinguishing agents were briefly discussed. The structural characteristics and development status of the alternatives to PFOS, namely C₄ short-chain perfluoroalkyl sulfonic acid surfactants, fluorosurfactants containing CF₃CF₂CF₂C(CF₃)₂ group branched chains, and fluorocarbon surfactants containing ether bonds and organosilicon surfactants, were then introduced. Finally, the application prospect of the above-mentioned surfactants was discussed. Adjusting or improving the molecular structure will enhance the surface activity and application effect, and achieve the replacement of PFOS, so as to prepare a new high-efficiency foam fire extinguishing agents.

Key words: foam fire extinguishing agents; perfluorooctane sulfonic acid; structural characteristics; organosilicon surfactants; green and environmental protection

泡沫灭火剂主要是由水、发泡剂、稳泡剂和其他辅助剂组成, 在扑救可燃液体火灾方面表现出独特的优势, 已经被广泛应用于石油化工、仓储物流、航空航天、森林保护等多个领域。常见的泡沫灭火剂有蛋白泡沫、水成膜泡沫和抗溶性泡沫等。其中, 水成膜泡沫灭火剂常以碳氢表面活性剂和氟碳表面活性剂为基料, 在特定烃类液体表面形成一层水膜, 又被称为“轻水”泡沫灭火剂^[1]。氟碳表面活性剂是碳上的氢被氟原子部分或全部取代后形成氟碳链作为疏水端, 能显著降低液体表面张力, 使水迅速在烃类液体表面铺展形成水膜, 从而有效阻止火势蔓延。因此, 含氟碳表面活性剂的泡沫灭火剂, 即含氟泡沫灭火剂是扑灭易燃液体火灾最有效的灭火产品, 在 4~7 级石油化工产品中得到了广泛的应用^[2-5]。

含氟泡沫灭火剂中最常用的氟碳表面活性剂为全氟辛烷磺酸 (PFOS), 其结构式如图 1 所示。其中 C—F 键的键能高达 486 kJ/mol, 与氢原子相比, 氟原子的半径更大, 因此对碳原子的屏蔽能力更强, 提高了 C—C 键的稳定性。此外, 这种化合物在特殊应用体系中表现出极强的稳定性, 不会与酸、碱、氧化剂等物质发生化学反应或分解, 能够长期有效地发挥作用, 并且能与不同类型的表面活性剂发挥协同作用。另外, 氟是具有最高电负性的元素, 它的原子核外价电子的电子云分布非常稳定, 几乎不会受到外界环境的影响, 因此, 氟原子的极化率极低, 容易吸收化学键中的电子。PFOS 的独特结构特征赋予了它“三高两憎”的特性, 即表面活性高、耐热稳定性高、化学稳定性高, 同时对水和油有很强的排斥性^[6-7]。PFOS 可以显著降低水的表面张力, 使其在很低浓度下能够快速地在油面上形成一层水膜, 阻止油污与空气接触, 同时在燃烧物表面形成连续的泡沫层, 这些泡沫本身和所析出的混合液能够冷却燃烧物表面, 从而达到灭火效果。此外, 当泡沫被加热并蒸发时, 会产生大量的水蒸气, 稀释了氧气的浓度。三因素共同协作, 可以实现显著的灭火效果^[8]。

然而, PFOS 的抗酸碱和氧化还原性使其难以被水解、光解和生物降解, 并且可以在生物体内积累和环境中远距离迁移, 具有较高的生物毒性, 最重要的是, 在环境中具有持久的毒性^[9-13], 是新型持久性的有机污染物 (POPs)^[14]。研究表明, 将含氟泡沫灭火剂的泡沫残液排入环境后, 会导致大量的 PFOS 聚集在土壤中, 造成严重的土壤污染, 通过土壤扩散到地下水和地表水体^[15-16], 在水中的积聚会对水生生物造成不利的影 响^[17-19]。由于 PFOS 的生物积累性和毒性, 其应用将全面禁止, 因此, 开发新型环保泡沫灭火剂是未来发展的趋势。基于

前期综述对当前 PFOS 的生物毒性及管控行为的详细介绍^[20-24], 本文将着重从结构角度对近年替代 PFOS 的表面活性剂进行分析, 期望对未来新型泡沫灭火剂中高效表面活性剂的结构设计及开发提供指导。

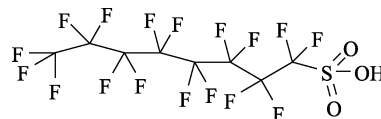


图 1 PFOS 的结构式

Fig. 1 Structural formula of PFOS

1 C₄短链全氟烷基磺酸表面活性剂的结构特点及开发现状

当氟取代碳链中碳的个数降低到 4 时, 对环境污染的持久性会减轻^[25], 因此, 以全氟丁基 (—C₄F₉) 为基质合成氟碳表面活性剂, 通过复配得到环保型泡沫灭火剂, 是替代 PFOS 为基础的泡沫灭火剂的有效手段。其中短链氟碳表面活性剂按照分子结构主要分为 4 种类型, 分别是阳离子、阴离子、两性离子和非离子表面活性剂。

陈勇刚等^[26]以二甲氨基丙胺、全氟丁基磺酰氟和溴乙醇为原料合成了短碳链阳离子氟碳表面活性剂 *N*-(2-溴乙基)-1,1,2,2,3,3,3,4,4,4-全氟丁基-1-磺酰胺 (图 2), 并将其用作环保型泡沫灭火剂的核心成分。该灭火剂抗烧能力长达 14 min, 发泡倍数超过 7 倍, 铺展系数达到 3.1, 并能迅速地在油面上铺展开, 是一种有效的可替代 PFOS 的环保表面活性剂。丁奕等^[27]采用全氟丁基磺酰氟作为原料, 成功合成了性能卓越的短碳链阳离子表面活性剂 *N*-(2-氨基-2-氧代乙基)-*N,N*-二甲基-3-[(全氟丁基)磺酰胺基]丙基-1-氨基溴化铵 (图 3), 其水溶液表面张力可以降低至 20.1 mN/m, 同时与阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠复配使用, 也展示出卓越的性能, 阴阳离子表面活性剂按照物质的量比 1:1 混合后, 溶液表面张力可降至 22.0 mN/m。此外, 氟表面活性剂用量也可显著减少, 降低成本。杨百勤等^[28]使用全氟丁基磺酰氟和 *N,N*-二甲基-1,3-丙二胺为原料, 成功合成了有机铵盐型的阳离子氟表面活性剂 *N,N*-二甲基-2-[(全氟丁基)磺酰胺基]乙基-1-氯化铵 (图 4), 其水溶液表面张力可降至 19.8 mN/m。王乾有^[29]以全氟丁基磺酰氟和全氟己基磺酰氟为原料, 制备了一系列含氟季铵盐型双季型阳离子表面活性剂。这些季铵盐型和胺型含氟表面活性剂均可将水的表面张力降低到约 20 mN/m。尽管基于 C₄短氟碳链表面活性剂的泡沫灭火剂在扑灭火灾的同时减少了生物积累对环境的影响, 但因其使用周期相对较短, 目

前尚无直接证据证明其是否对环境具有长期友好性。

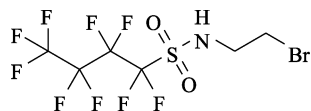


图 2 短碳链氟碳阳离子表面活性剂^[26]

Fig. 2 Short carbon chain cationic fluorocarbon surfactant^[26]

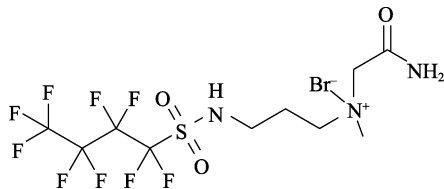


图 3 氟碳阳离子表面活性剂^[27]

Fig. 3 New fluorocarbon cationic surfactant^[27]

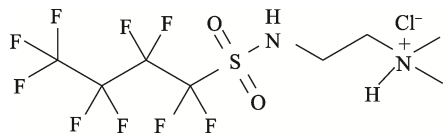


图 4 有机铵盐型的氟碳阳离子表面活性剂^[28]

Fig. 4 Organoammonium type cationic fluorine surfactant^[28]

C₄短链全氟烷基磺酸表面活性剂的碳链长度较短，通常只有 4 个碳原子，有利于在泡沫灭火剂中更快地扩散和渗透到燃烧物表面。同时含有全氟烷基磺酸结构，具有极强的疏水性，能显著降低液体表面张力，为泡沫灭火剂提供较好的防火性能。未来通过进一步研究优化 C₄短链全氟烷基磺酸表面活性剂的配方和生产工艺，探索其与其他添加剂的组合，提高泡沫灭火剂的灭火效果，增加扑救火灾的成功率。同时，专注开发更环保的生产工艺和材料，减少 C₄短链全氟烷基磺酸表面活性剂对环境的影响，并进行降解性能和毒性评估等方面的研究。

2 含 CF₃CF₂CF₂C(CF₃)₂ 基团支链的氟碳表面活性剂和引入醚键的氟碳表面活性剂的结构特点及开发现状

氟碳支链结构是指分子中存在着碳原子和氟原子通过共价键连接构成的支链形式。这种结构让氟碳支链表面活性剂在界面上具有很强的吸附能力和稳定性，对水和油脂的界面活性也很好。与常规直链表面活性剂相比，超支化烃表面活性剂具有类似氟碳的低表面能，而支化氟碳表面活性剂在较低的浓度下表现出比常见的线型含氟表面活性剂更高的表面活性^[30]；醚键的引入可在提高其表面活性的同时降低对环境的污染。因此，引入 CF₃CF₂CF₂C(CF₃)₂基团支链型的氟碳表面活性剂和增加醚键的氟碳表面活性剂都是开发高性能表面活性剂的有效策略。

通过综合考虑碳氟支链和醚键的引入对表面活性剂性能的影响，可以更好地设计和改进表面活性剂，以满足不同应用领域的需求，并提高其性能和效率。

SHA 等^[31]以全氟-2-甲基-2-戊烯为起始原料，合成了含 CF₃CF₂CF₂C(CF₃)₂基团的支化含氟阳离子表面活性剂 2-[(2-{4-[3,3,4,4,5,5,5-七氟-2,2-双(三氟甲基)戊基]苯甲酰胺基}乙基)二甲基铵]乙酸钠氯化物 (FCS)、双子表面活性剂 N,N'-[(1,1'-联苯)-4,4'-二基双(亚甲基)]双(2-{4-[3,3,4,4,5,5,5-七氟-2,2-双(三氟甲基)戊基]苯甲酰胺基}-N,N-二甲基乙基-1-铵)二氯化物 (FGS) 和两性表面活性剂 N-乙基-2-{4-[3,3,4,4,5,5,5-七氟-2,2-双(三氟甲基)戊基]苯甲酰胺基}-N,N-二甲基乙烷-1-铵碘化物 (FAS)，结构式如图 5 所示。新型含氟阳离子表面活性剂是以短氟碳支链为疏水基团，以卤化铵为极性基团，尤其是结构中引入苯环作为空间间隔单元，可以促进胶束在水溶液中的形成和在空气-水界面的堆积，因此所得化合物表现出优异的表面活性。表 1 是 25 °C 下不同表面活性剂水溶液的表面活性。由表 1 可以看出，3 种表面活性剂均可将水的表面张力降至 20 mN/m，其中，FCS 在临界胶束浓度 (CMC) 下表面张力为 19.68 mN/m，3 种表面活性剂均可作为 PFOS 的替代品。

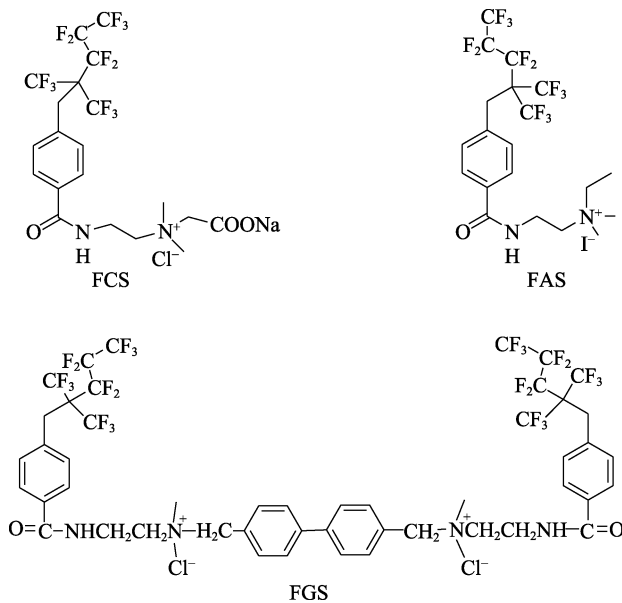


图 5 FCS、FAS 和 FGS 的结构式^[31]

Fig. 5 Structure formula of FCS, FAS and FGS^[31]

LIN 等^[32]以全氟-2-甲基-2-戊烯为起始原料，合成了化合物 2-[4-(3,3,4,4,5,5,5-七氟-2,2-双三氟甲基戊基)苯甲酰胺基]-N,N-二甲基乙烷胺氧化物 (FOS) (图 6)，其水溶液表面张力为 19.31 mN/m，FOS 进一步与十二烷基硫酸钠 (SDS)、α-烯基磺酸钠 (AOS) 或烷基糖苷 (APG) 复配，3 种混合体系

焦金庆等^[42]以聚醚改性的聚二甲基硅氧烷有机硅表面活性剂为原料, 研制了一类基于完全无氟表面活性剂的有机硅泡沫灭火剂。该环保泡沫灭火剂的表面张力为 22.4 mN/m, 当其与环己烷接触时, S 为正值, 发泡倍数可达 7.2 倍, 25% 的析液时间 (自泡沫中析出其液体质量 25% 所需时间) 为 4.0 min。这类泡沫灭火剂具有出色的表面活性、发泡性能以及卓越的灭火性能。此外, JIAO 等^[43]以含羟基聚醚改性的聚硅氧烷 (HPMS) 和马来酸酐 (MA) 为原料, 通过酯化反应合成了具有高表面活性的羧基改性聚醚聚硅氧烷表面活性剂 (CMPS), 其结构式如图 8 所示。将 CMPS、脲、十二烷基磺酸钠、烷基糖苷、去离子水、稳泡剂黄原胶、柠檬酸、苯甲酸钠等多种成分混合可配制成无氟泡沫灭火剂。结果表明, CMPS 溶液的表面张力降至 18.46 mN/m, 并且 25% 回烧时间 (材料开始燃烧至损失其总质量 25% 所需时间) 为 15.6 min。此外, 泡沫的生物降解性可达 86.0%, 表现出较高的表面活性、优异的泡沫性能、防火性能和阻燃性能, 以及良好的生物降解性。因此, CMPS 溶液被认为是氟碳表面活性剂的良好替代品。

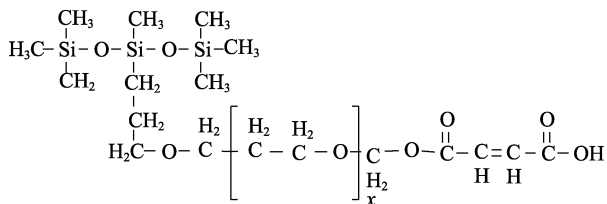


图 8 羧基改性的聚醚聚硅氧烷表面活性剂^[43]

Fig. 8 Carboxyl-modified polyether polysiloxane surfactant^[43]

在 CMPS 中, 用于灭火的有机硅表面活性剂的

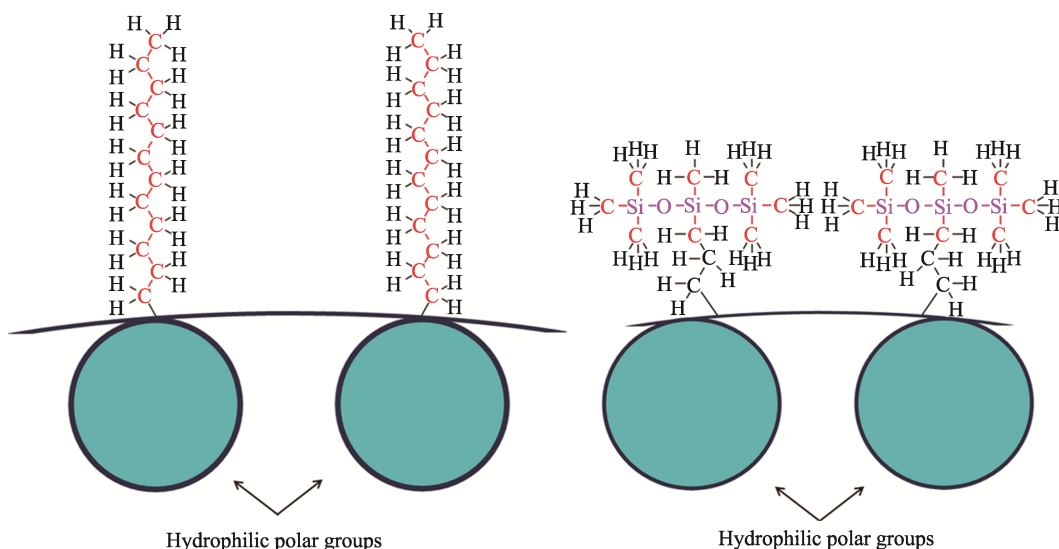


图 10 有机硅表面活性剂和碳氢表面活性剂的界面吸附状态^[44]

Fig. 10 Interfacial adsorption state of organosilicon surfactant and hydrocarbon surfactants^[44]

经过实验验证, 在泡沫密度分别为 20、25 和 30 kg/m³ 的 3 个阻燃配方体系中 AK6650 在泡沫的

疏水链主要由三硅氧烷构成, 亲水链用 R 表示。它具有 2 种主要结构, 其化学结构式如图 9 所示。

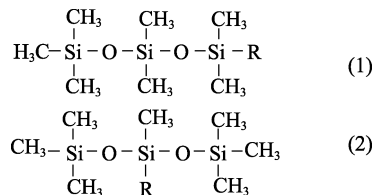


图 9 三硅氧烷的 2 种主要结构^[44]

Fig. 9 Two main structures of trisiloxanes^[44]

两种有机硅表面活性剂的疏水基团都是由烷基硅氧烷构成。第 1 种硅原子以四面体结构存在。第 2 种硅原子周围被氧原子环绕, 形成了一种三维排列结构, 在界面上呈现出“伞状”形态。其中柔软的 Si—O—Si 骨架仅起支撑作用, 而 Si—C 键的键长较长, 甲基上的氢原子能够展开。因此, 多个甲基结构可以在空气和水界面上紧密排列, 有效地覆盖水溶液表面, 隔离空气, 并能够显著降低表面张力, 在低能憎水表面迅速展开, 表现出超润湿性和超铺展性^[44-45]。有机硅表面活性剂和碳氢表面活性剂的界面吸附状态如图 10 所示。

另外, 使用阻燃型有机硅表面活性剂可以使有阻燃性能的基团在泡沫中均匀分散, 从而降低阻燃剂的使用量, 提高阻燃剂的使用效率^[46]。李丰富等^[47]采用分子结构设计的方法, 利用不同相对分子质量的封端聚醚与含氢聚硅氧烷进行硅氢加成制备出聚硅氧烷-聚氧化烯共聚物类型的阻燃型有机硅表面活性剂 AK6650。

透气率、密度、压陷硬度、回弹率、泡孔结构等物理性能方面与工业化产品 CA1、CA2 的性能相似,

同时还能够降低阻燃剂的使用量达到 30%^[47]。

目前, 在欧美地区, 有机硅表面活性剂已经全面替代了含氟泡沫灭火剂, 但是其价格仍然相对较高, 实际灭火效果与含氟泡沫灭火剂仍存在一定差距, 因此, 有机硅表面活性剂的灭火性能还需要进一步提高。此外, 为了解决当前基于有机硅表面活性剂灭火剂在灭火效果上不及氟碳灭火剂的问题, 研究人员对有机硅表面活性剂的分子结构进行了改良, 有望显著提高灭火效果, 并能够完全取代氟碳表面活性剂, 从根本上解决环境污染问题。

3.2 有机硅表面活性剂复配体系

在实际应用中, 将不同种类和功能的多种表面活性剂进行混合, 可以获得更加优异的性能, 而非依赖于单一表面活性剂所能达到的效果。有机硅表面活性剂复配体系具有良好的界面活性。因其分子结构中含有亲水基和亲油基, 能够在不同介质中形成稳定的界面吸附层, 增强表面活性, 使复配体系在各种介质中具有出色的渗透和润湿效果, 增强了表面活性剂的适用范围和性能。另一方面, 有机硅表面活性剂具有良好的耐热性和耐寒性, 使复配体系能在不同温度下保持良好的稳定性和使用效果。当有机硅表面活性剂与特定碳氢表面活性剂混合时, 不仅可显著降低碳氢表面活性剂水溶液的表面张力, 还能够产生更强的泡沫效果。

段佳林^[48]通过将有机硅与 3 种碳氢表面活性剂 (十二烷基硫酸钠、十二烷基三甲基溴化铵、烷基糖苷) 进行二元混合, 成功制备了 3 种复合体系。研究表明, 当有机硅表面活性剂与碳氢表面活性剂复配时, 不仅能降低表面活性剂的表面张力, 还能增强表面活性剂的起泡性能和泡沫稳定性, 混合体系展现出显著的协同增效特性。吴楠等^[49]使用有机硅表面活性剂、十二烷基二甲基甜菜碱 (BS-12) 和双性型碳氢表面活性剂椰油酰胺丙基甜菜 (CAB) 进行复配, 得到的泡沫液界面张力最低为 22.4 mN/m, 25% 析液时间最长为 58.9 s, 灭火时间最短为 4.11 s。贾海林等^[50]也通过碳氢、有机硅和低碳醇三元复配得到泡沫灭火剂。结果表明, 该泡沫灭火剂的发泡倍数高达 52.5 倍, 其 25% 析液时间达到 210 s, 对于熄灭煤自燃具有良好的效果。

未来研究将专注于开发创新结构、更高效的有机硅表面活性剂, 以降低水合物的表面张力、提升泡沫性能的稳定性、增强其生物降解性, 并减少对环境的不良影响。此外, 重点开发具备特殊功能的有机硅表面活性剂, 包括提高抗溶剂性、抗极端温度性和抗微生物侵袭性等, 以扩大其在消防领域的应用范围。同时, 探索有机硅表面活性剂与其他类型的阻燃剂、冷却剂或增效剂的复合使用, 以提升

其综合性能, 为不同类型的火灾提供更有效的解决方案。

4 结束语与展望

本文从结构角度对 PFOS 表面活性剂替代物进行分析和评述, 总结了当前存在的问题以及未来的研究方向如下:

(1) 含氟泡沫灭火剂其主要成分 PFOS 是一种持久性有机污染物, 对环境造成很大危害; 通过结构设计开发替代 PFOS 的高效绿色表面活性剂, 制备对环境友好的新型泡沫灭火剂, 是从根本上解决含氟泡沫灭火剂的环境污染问题的有效方案。

(2) 目前, PFOS 表面活性剂替代物的开发研究, 从结构上主要有 3 类: 一是 C₄ 短链全氟烷基磺酸表面活性剂, 虽然其在扑灭液体火灾的同时减少了生物积累性, 但目前无法直接证明其是否对环境具有长期友好性; 二是含 CF₃CF₂CF₂C(CF₃)₂ 基团支链的氟表面活性剂和引入醚键的氟碳表面活性剂; 三是有机硅表面活性剂, 以及其与碳氢表面活性剂、氨基酸表面活性剂等复配体系。

(3) 基于 C₄ 结构短链全氟烷基磺酸表面活性剂的泡沫灭火剂, 通过在磺酸基团或烷基末端引入特定的功能团, 如氨基、羟基等, 可以改变表面活性剂分子的极性和亲水性, 进而影响其在泡沫中的分散性和稳定性。其次, 调整分子中醚键的数量可以调节表面活性剂的整体结构和性质, 增加适量的醚键可提高其润湿性和分散性, 有助于提高泡沫的稳定性和润湿性。

(4) 基于有机硅表面活性剂的新型泡沫灭火剂是最佳的替代品。目前, 这类泡沫灭火剂应用于灭火的研究依旧有限, 但通过对其分子结构进行改良, 有望显著提高其应用效果, 实现完全取代氟碳表面活性剂, 制备高效泡沫灭火剂, 为解决环境污染奠定基础。研究表明, 有机硅表面活性剂的亲水端为聚醚时, 其环氧乙烷 (EO)/环氧丙烷 (PO) 链的长度对其表面活性影响很大, 可作为重点方向进一步开发高效有机硅表面活性剂。

参考文献:

- [1] WANG B N (王宝宁), WANG Y W (王怡文). Study on extinguishing effect of AFFF[J]. Journal of Shandong Technology (山东工业技术), 2021, 5: 116-122.
- [2] WANG W M (王文明). Application of foam fire extinguishing agent in petrochemical fire fighting[J]. Fire Services: Electronic Version (消防界: 电子版), 2021, 7(23): 70, 72.
- [3] WANG B (王博). Analysis of the application of foam fire extinguishing agents in the petrochemical industry[J]. Fire Services: Electronic Version (消防界: 电子版), 2018, 4(2): 117.
- [4] TIAN Q P (田秋平), GAO X Y (高献英), LI Z H (李中华). Research and application progress in fluorocarbon surfactants[J]. Technology & Development of Chemical (化工技术与开发), 2007, 35(11):

- 34-37.
- [5] SCHRÖDER H. Determination of fluorinated surfactants and their metabolites in sewage sludge samples by liquid chromatography with mass spectrometry and tandem mass spectrometry after pressurised liquid extraction and separation on fluorine-modified reversed-phase sorbents[J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1020(1): 131-151.
- [6] CHEN T W (陈天文). Preparation of fluorocarbon surfactant and its application in aqueous film-forming foam fire extinguishing agent[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology (南京理工大学), 2022.
- [7] LI Y X (李远翔), AN N (安娜), QIAO J J (乔建江). Mixed system of fluorocarbon-hydrocarbon surfactants and its fire extinguishing performance[J]. *Journal of East China University of Science and Technology* (华东理工大学学报: 自然科学版), 2015, 41(4): 502.
- [8] DOU Z P (窦增培), GE F (葛峰), JIANG H H (姜红红), *et al.* Fluorinated surfactants and fluoropolymers (Ⅻ) Fluorocarbon-containing fire extinguishing agent[J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics* (日用化学工业), 2016, 46(12): 677-683, 717.
- [9] SHANG Z Z (尚祖政). Research on the fire extinguishing performance of different foam mixtures[J]. *Safety Health & Environment* (安全、健康和环境), 2019, 19(10): 6-9.
- [10] LIU D P (刘大鹏), WANG X J (王焯军), XIA B L (夏本立), *et al.* Development and application of water-forming foam fire extinguishing agent[J]. *Chemical Engineering & Equipment* (化学工程与装备), 2013, 2: 139-142.
- [11] HONG W X (洪文秀), FEI L (费磊), ZUO S P (左胜鹏), *et al.* Pollution mechanism and toxicological effects of perfluorinated compounds as a novel POPs[J]. *Environmental Science & Technology* (环境科学与技术), 2017, 40(9): 75-82.
- [12] ZHANG Y Q (张雨晴), MENG C (孟晨), CUI Y Y (崔勇勇), *et al.* In research progress on environmental problems and treatment technologies of organic fluorides[C]//2019 Annual Conference on Science and Technology, Chinese Society for Environmental Sciences (2019 中国环境科学学会科学技术年会), 2019: 7.
- [13] WANG X (王欣). Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) exposures interfere behaviors and transcriptions of genes on Wnt signaling pathway and neuromuscular system in zebrafish larvae[D]. Shantou: Shantou University (汕头大学), 2023.
- [14] WANG L (王龙), CHEN W J (陈文静), ZHANG Y (张扬), *et al.* Current situation of environmental management for PFOS/PFOA and the countermeasure on pollution prevention and control for PFOS/PFOA-containing wastes[J]. *Environmental Protection Science* (环境保护科学), 2023, 50: 1-13.
- [15] GENG H (耿红), YAO C T (姚晨婷), LI Y (李屹), *et al.* In study on environment risks of the aqueous film forming foam extinguishing agent[C]// Session 17 of the 14th Annual Conference of China Association for Science and Technology: Seminar on Environmental Hazards and Health Protection (第十四届中国科协年会第 17 分会场: 环境危害与健康防护研讨会), 2012: 6.
- [16] LI Y (李屹), ZHU J (朱江), GENG H (耿红), *et al.* Health risks of aqueous film forming foam extinguishing agent in a polluted soil site[J]. *Journal of Environment and Health* (环境与健康杂志), 2012, 29(12): 1096-1100.
- [17] MOJIR A, NAZARI M, ANSARI H K, *et al.* Toxicity effects of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) on two green microalgae species[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, 24(3): 2446.
- [18] ZAREITALABAD P, SIEMENS J, HAMER M, *et al.* Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater-A review on concentrations and distribution coefficients[J]. *Chemosphere* 2013, 91(6): 725-732.
- [19] CHEN H B (陈海滨), HUA W Z (华炜桢), HUANG Q Y (黄清育). Proteomics reveals the molecular mechanism of low-dose PFOS exposure-induced testicularsteroidogenesis disturbance[J]. *China Environmental Science* (中国环境科学), 2023, 43(8): 4326-4333.
- [20] LI J J (李津津), XIAO S (肖山), XIAO X (肖鑫), *et al.* Review on the restrictions of PFOA at home and abroad[J]. *Organo-Fluorine Industry* (有机氟工业), 2021, 3: 56-59.
- [21] WANG P. Application of green surfactants developing environment friendly foam extinguishing agent[J]. *Fire Technology*, 2014, 51(3): 503-511.
- [22] YU W (余威), WANG P X (王鹏翔), TIAN L (田亮), *et al.* The latest information of the stockholm convention and an introduction of the using of PFOS in China fire industry[J]. *Fire Science and Technology* (消防科学与技术), 2010, 29(6): 513-515.
- [23] LI W T (李维彤). Exposure and health evaluation of PFOS, PFOA, and their precursors and substitutes in typical environmental media and in maternal and infant populations[D]. Shanghai: Donghua University (东华大学), 2023.
- [24] ILIEVA Z, HANIA P, SUEHRING R, *et al.* Impact of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) on secondary sludge microorganisms: Removal, potential toxicity, and their implications on existing wastewater treatment regulations in Canada[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2023, 25(10): 1604-1614.
- [25] HU X Y (胡笑妍), FENG Y Q (冯元群), WANG W (王伟), *et al.* Analysis and countermeasure of monitoring error in surface water[J]. *Environmental Monitoring in China* (中国环境监测), 2019, 35(2): 104-110.
- [26] CHEN Y G (陈勇刚), BO H D (薄海东), JIA X H (贾旭宏), *et al.* Application of ecofriendly fluorocarbon surfactant in fire extinguishing agent[J]. *Fire Science and Technology* (消防科学与技术), 2019, 38(4): 538-541.
- [27] DING Y (丁奕), YANG Y (杨艳), CHEN K (陈锴), *et al.* Synthesis of a novel fluorocarbon surfactant with short carbon chains and its application in fire extinguishing agent[J]. *Chemistry & Bioengineering* (化学与生物工程), 2022, 39(11): 59-63, 67.
- [28] YANG B Q (杨百勤), CHEN X H (陈邢航), XIAO J X (肖进新). Perfluorobutyl-based fluorinated surfactant with high surface activity[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2009, 25(12): 2409-2412.
- [29] WANG Q Y (王乾有). Syntheses and properties of organic compounds bearing short perfluoroalkyl chains[D]. Wuhan: Central China Normal University (华中师范大学), 2020.
- [30] SAGISAKA M, NARUMI T, NIWASE M, *et al.* Hyperbranched hydrocarbon surfactants give fluorocarbon-like low surface energies[J]. *Langmuir* 2014, 30(21): 6057-6063.
- [31] SHA M, PAN R M, XING P, *et al.* Synthesis and surface activity study of branched fluorinated cationic (FCS), gemini (FGS) and amphoteric (FAS) surfactants with $CF_3CF_2CF_2C(CF_3)_2$ group[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2015, 169: 61-65.
- [32] LIN C, PAN R M, XING P, *et al.* Synthesis and combined properties of novel fluorinated cationic surfactants derived from hexafluoropropylene dimer[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2018, 29(11): 1613-1616.
- [33] WANG X, HUANG M W, SU Z B, *et al.* Surface activity of a series of fluoroether betaine amphoteric surfactants: Oxygen roles[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(3): 107961.
- [34] QI L (齐磊), JIAO J Q (焦金庆), XIONG J (熊靖), *et al.* Research status of environmental foam extinguishing agent for liquid fire[J]. *Materials Reports* (材料导报), 2022, 36(20): 33-39.
- [35] JIANG Y R (姜宇嵘), WANG H J (王浩军), SAN Z X (伞振鑫), *et al.* Synthesis and research progress of organosilicon surfactants[J]. *Silicone Materials* (有机硅材料), 2017, 31(1): 56-59.
- [36] XU C T (徐春涛), JI H B (纪红兵), OU C F (欧春凤). Application of silicone surfactants in daily chemicals[J]. *Fragrances, Flavors, Cosmetics* (香料香精化妆品), 2016, 4: 62-66.
- [37] LI C X (李成孝). Preparation performance and explosive fire extinguishing mechanism of dry water fire extinguishing agent[D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology (安徽理工大学), 2020.
- [38] ZHU W J (朱文静). Flame retardant organosilicon surfactant and its application[J]. *Chemical Engineering Design Communications* (化工设计通讯), 2020, 46(3): 233-234.
- [39] ZHANG Y C (张玉才), AILIJANG T R D (艾力江·吐尔地), SUN Y M (孙艳美), *et al.* Preparation of polyether organosilicon surfactant and its cleaning effect on oil stain[J]. *China Adhesives* (中国胶粘剂), 2020, 29(11): 26-30.
- [40] FAN Q (樊强). Study on the synthesis and properties of polyether modified organic siliconsurfactant[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学), 2012.