

REACH法规与印染助剂中的高度关注物质(四)

陈荣圻

(上海纺织职工大学,上海 200080)

关键词: REACH; SVHC; 纺织印染助剂

中图分类号: TS190

文献标识码: A

文章编号: 1000-4017(2009)08-0044-03

7 全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)

7.1 PFOS的危害性和禁令

(1) PFOS的危害性

全氟辛烷磺酰基化合物(Perfluorooctane Sulfonate,简称PFOS)是全氟化合物的代表,也是全氟化整理剂和全氟化表面活性剂的原料。自20世纪60年代以来,已开发了上百种含全氟烷基磺酰基的化合物,其由于具有特殊的化学和物理作用,广泛用于防水、拒油、易去污整理和特殊表面活性剂中。

这类产品的大量使用,使得其以各种途径进入到土壤、水体和大气等环境介质中。近年,有关PFOS的环境行为、毒性及污染现状日益成为环境科研的热点。

PFOS对肝脏、神经、心血管系统、生殖系统和免疫系统等多种器官具有毒性和致癌性。PFOS是拒水拒油性化合物,被生物体摄取后,一般优先吸附在蛋白质上,大部分与血液中血浆蛋白结合,并积累在肝脏组织和肌肉组织中,还会造成呼吸系统病变。动物试验证明,体内积累2 mg/kg的PFOS可导致死亡,尤其是婴幼儿。

一般有毒物可经过尿液和粪便排出体外,但PFOS由于持久性强,一旦被生物体摄取,分布在肝脏和血液中,很可能难以通过新陈代谢而分解。PFOS在不同物种体内的“半排出时间”差异很大,老鼠只需7.5天,而人体需要8.7年,所以对人类的危害更大^[32]。

PFOS不仅持久性强,而且难以分解。即使在浓硫酸中煮沸也不会分解,在其它任何环境下试验也均未出现水解、光解或生物降解。据美国环境保护署(EPA)污染预防和有毒物质管理办公室的研究,在50的水中,pH值调节至1.5~11.0,PFOS未出现任何降解。

PFOS还具有远距离环境迁移能力,污染范围十分宽广。经调查,全世界的地下水和地表水,野生动物和人体中无一例外存在PFOS的足迹^[33-34]。

随着各国对PFOS的毒理学和生态学的深入研究,经济合作与发展组织(OECD)于2002年12月在第34次化学品委员会联合会议上,发出了一项针对PFOS的风险评估报告,将其列为难分解的可在生物体内积累的有毒化学品(Persistent in the environment, bio-accumulative and toxic to mammalian species,简称PBT)。研究表明,PFOS在生物体内积累水平比已知的12种含氯农药和多氯二噁英等持久性有机污染物分别高数百倍和数千倍。

健康与环境风险科学委员会(The Scientific Committee on

Health and Environmental Risks,简称SCHER)对上述评估进行科学复核,于2005年3月18日确认PFOS是一种非常持久,可生物积累和有毒的化学品。

为了确认PFOS的危害性,英国环境食品和农业部门(DE-FRA)对PFOS的危害性进行了独立评估,结果与OECD的评估完全一致^[35]。

(2) 相关禁令

鉴于PFOS的危害性,欧盟于2006年10月25日通过了限制全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)销售和使用的指令建议^[36]。按规定,欧盟成员国18个月内将其列为国家法律,2008年中期正式生效。对于PFOS的限量规定为:

其质量分数达到或超过0.005%(50 mg/kg)时不得用作生产原料及制剂组分。

半制品限量为0.1%(1 000 mg/kg)。

纺织品及涂层材料限量为1 μg/m²(需除以纺织品平方米重后再化为mg/kg)。

欧洲议会于2006年12月12日发布了限制PFOS的2006/122/EC指令^[37],重申了欧洲于2006年10月25日通过的有关PFOS限量规定的建议。但该法令中对PFOS的限制仅针对新产品,对于使用中以及二手市场上的产品不限制。

法令还指出,为逐步淘汰PFOS的使用,当有新情况或安全产品出现时,应对指令中的限制范围进行评估。但有部分情况例外:

根据欧盟SCHER的确认,现在航空业、半导体工业和影像工业中谨慎地使用PFOS,如果有少量PFOS排放到环境中,暴露于车间,不会对环境和人类造成关联性危害,因此光阻材料、照相平板涂层和航空液压品等不适用该指令。

关于消防泡沫问题,SCHER同意,应先对其替代品的危害性进行分析后再作决定。2006年12月27日前已投放市场的消防泡沫可以继续使用至2011年6月27日。2008年12月27日前,各成员国应公布库存中含有PFOS的消防泡沫量。

关于限制PFOS在镀层工业中的应用问题,SCHER同意,如果不能找到有效方法将金属镀层过程中PFOS的排放减少到明显较低水平,则今后将限制其在该工业中的使用;但在现阶段,必须应用最先进的技术,以使电镀工业中PFOS的排放尽量降低。2008年12月27日前,各成员国应公布旨在减少电镀工业使用和排放PFOS的具体措施。

该指令也指出,全氟辛酸(Perfluorooctanoic Acid,简称PFOA)被怀疑有与PFOS相似的危害性,但当时由于对PFOA危险性的分析试验,以及对其替代品的实效性和限制措施的评

估工作仍在进行中,因此其交未被限制使用。

2006/122/ECOF法令与76/769/EC的40个修正指令的不同之处,有以下几点:

后者对化学品的限量都是0.1% (1 000 mg/kg);而前者对PFOS的限量为0.005% (50 mg/kg),显示PFOS的危害性非常大。

后者只对化学品及其制剂有限量规定,因为下游用户太多,所以对下游产品无限量规定,但2006/122/ECOF法令对纺织品和涂层材料限量为 $1 \mu\text{g}/\text{m}^2$,其单位还需乘以纺织品克重,以区分厚织物和薄织物有所不同。纺织品和皮革在PFOS产品分布中占重要地位,约40%,其它如金属表面处理20%,电子和电器行业20%,印刷和其它化工产品20%。

对于特殊用途的全氟烷表面活性剂例外。

国际生态纺织品研究和检验协会根据相关国家和国际有关法规的变化,以及最新科研成果,于2009年1月8日发布了Oeko-Tex标准100的2009年修订版本中首次将PFOS和PFOA列入纺织品考核项目(表2),限量与欧盟法令一致。至于PFOA,在以上法令中只提到怀疑与PFOS一样,是一类持久性生物积累毒性物质(PBTs),但没有明确限用。美国对PFOA提出了自主削减计划,即到2010年PFOA排放量减少95%,2015年减少100%(零排放)。一些欧美纺织品服装买家已经提出PFOA与PFOS相同,也应受到限制。

表2 PFOS和PFOA限量

| 考核项目 | 婴幼儿 | 直接接触皮肤 | 不直接接触皮肤 | 装饰品 |
|---|-----|--------|---------|------|
| PFOS(全氟辛烷磺酸)/($\mu\text{g}/\text{m}^2$) | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| PFOA(全氟辛酸)/(mg/kg) | 0.1 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |

7.2 全氟烷防水拒油整理剂的原料和机理

我国印染行业规模性使用含氟防水拒油整理剂始于20世纪70年代末至80年代初。近30年来,由于我国纺织工业发展迅速,这类高端的含氟功能性助剂的耗用量急速增长。2006年,我国防水拒油易去污整理剂的耗用量已达1.1万吨以上,其中95%为进口。按此推算,这类纺织品的生产量约为12亿 m^2 ,且相当一部分是制成服装出口欧美市场,因此,PFOS的禁令对我国纺织行业影响很大。按照近几年我国三防整理剂年消耗增长率10%~15%的趋势,到2010年消耗量估计要达到1.5万吨,以目前平均单价80元/kg计算,耗资约12亿元人民币,可以加工约14亿 m^2 纺织品;以10元/ m^2 单价计,产值将达140亿元人民币^[38]。

目前市场上供应的含氟防水拒油整理剂都是 C_8 的全氟烷衍生物,它们的起始原料为全氟辛基磺酰基化合物(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)。工业上有三种制造方法,以电解法和调聚法居多。

7.2.1 电解氟化法

该法首先由Simons开发,是将被氟化的物质溶解或分散在无水氟化氢中,在4~6V直流电压下进行电解。电解中,阴极产生氢气,阳极将碳氢化合物氟化为全氟化有机化合物。碳氢链烷基的酰氯或磺酰氯,可被直接置换成相应的全氟烷基酰氟

或磺酰氟产物。一般以 C_8 的羧酰氯或磺酰氯氟化,得到PFOA或PFOS。

电解氟化反应激烈,反应逐步进行,存在环化、裂解、重排和氟取代不完全等副反应;由于C—F键结合能较大,还会产生C—C键断裂的副反应。所以,反应过程中除了生成与原料碳原子数相同的全氟化合物外,还会生成短链的全氟化合物和其它副产物。因此总产率很低,PFOA只有10%~15%,PFOS为25%。

7.2.2 调聚法

氟烯烃调聚法最早由英国人Haszeldine R. H.提出。该法利用不同的调聚剂(全氟烷基碘)与四氟乙烯反应,得到不同分布的低分子量调聚产物(混合物)。合成时,应适当控制反应条件,确保分子质量在所需范围内终止反应,减少高分子量产物的大量生成。此反应得率虽高,但因得到的是混合物,产物需要分离才能获得较纯的全氟化合物。

调聚法得到的 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{F}$ 或 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{OH}$ 的含量一般为68%左右。

纤维素纤维的临界表面张力 γ_c 约为200 mN/m,比常温时水的表面张力72.6 mN/m大很多,所以容易润湿。如果在水中加入表面活性剂,使水的表面张力降低到30~40 mN/m,则纤维素纤维表面就更易润湿。

如果用临界表面张力 γ_c 比水的表面张力小的高分子化合物对纤维素纤维表面进行改性处理,可使纤维达到不润湿即防水的效果。聚二甲硅氧烷、聚氟代烷基丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯的临界表面张力 γ_c 分别为27 mN/m,5 mN/m和47 mN/m,都比水的表面张力小,尤其是聚氟代烷基丙烯酸酯的拒水效果最为显著^[39]。

拒油整理机理与防水机理相同,都是改变纤维的表面性能,使其 γ_c 降低至小于水或油的表面张力。但是油类表面张力为20~40 mN/m,比水的表面张力小很多,因此上面提到的三种高分子聚合物中,只有全氟烷基丙烯酸酯的聚合物既防水又拒油^[39-40]。

7.3 PFOS和PFOA替代品的发展方向

7.3.1 非PFOS和PFOA的全氟辛基氟化合物

自2001年美国EPA提出禁用PFOS后,3M公司于2002年声明不生产PFOS相关产品,同时研发全氟丁基磺酸(Perfluorobutane Sulfonate,简称PFBS) $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$ 取代PFOS。PFBS的氟碳链短,无明显持久性生物积累性,短时间内即可随人体新陈代谢排出体外,且其降解物无毒无害。采用PFBS生产的新Scotchgard Protectors商品经大量测试,具有防护功能且对环境无害,并经美国EPA和世界其它环保机构批准可以使用。其商品有:具易去污功能的Scotchgard PM-492,具防污和易去污功能的Scotchgard PM-930,具超级拒水功能的Scotchgard PM-3622和PM-3630,以及吸湿易去污的Scotchgard FC-226等^[43]。

但是,PFBS的产品以防水和易去污功能为主,达不到PFOS的拒油水平。表3显示, C_4 全氟烷的拒油性仅90~100分,达不到 C_8 的130分。

表 3 全氟烷基丙烯酸酯的拒水拒油性能

| 全氟烷基 | 拒水性 /分 | 拒油性 /分 | 薄膜临界表面张力 γ_c / (mN/m) |
|---------------------------------|--------|--------------|------------------------------|
| -CF ₃ | 50 | 0 | - |
| -C ₂ F ₅ | 70 | 60 (29. 30) | - |
| -C ₃ F ₇ | 70 | 90 (24. 25) | 15. 2 |
| -C ₃ F ₁₁ | 70 | 100 (23. 15) | - |
| -C ₇ F ₁₅ | 70 | 120 (21. 50) | 10. 4 |
| -C ₉ F ₁₉ | 80 | 130 (20. 85) | - |

注:拒油性指标括号内的数据是根据 3M 公司防油级标准试液换算的试液表面张力。

杜邦公司利用调聚反应生产全氟烷基单体时,主要采用 C₆ 基产品,没有 C₈ 基组分,所以不含有 PFOS。这些 C₆ 调聚物的最终产品可能降解为 C₆F₁₃CH₂CH₂SO₃X,而不会产生 C₈H₁₇SO₂X (PFOS),因此毒性比 C₈ 小。所以, C₆ 调聚物可替代 PFOS。日本大金公司和美国道康宁公司联手推出 C₆ (Perfluorohexane Sulfonate,简称 PFHS)产品。浙江巨化集团 2004 年开始研究 C₆ 和 C₉ 含氟整理剂替代 C₈ 基含氟整理剂^[44]。

但是,调聚法制备全氟烷基化合物的最终产物是不同碳链长度的产物的混合物,其分布较宽,如何控制反应条件确保在所需碳链范围内终止反应,仍然是个难题,但也不失为一个替代方向。

7. 3. 2 碳氢表面活性剂与含氟表面活性的复配增效

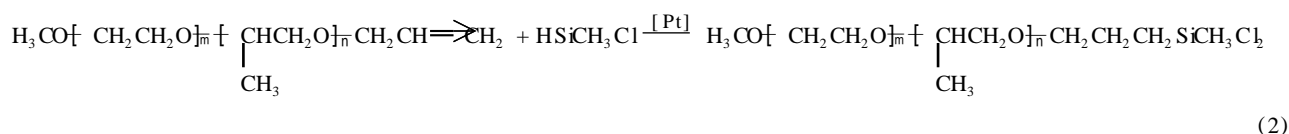
碳氢表面活性剂、硅氧烷表面活性剂和氟碳表面活性剂在水中的表面张力 (CMC 浓度下)分别为大于 25 mN/m, 20 ~ 35 mN/m 和 12 ~ 16 mN/m^[45]。聚丙烯酸酯类化合物对水的临界表面张力可降到 4. 3 ~ 9. 3 mN/m,有利于易去污整理,所以,近年来对氟硅表面活性剂与碳氢表面活性剂的混合体系进行了研究。在碳氢表面活性剂中加入少量的含氟表面活性剂,

其降低水表面张力的能力就会大幅提高,且可以大大降低油 / 水界面张力,同时还能发挥含氟表面活性剂的独特性能。将含氟表面活性剂和碳氢表面活性剂复配,有可能大大减少含氟表面活性剂用量,降低成本,最主要的是减少 PFOS 和 PFOA 的污染,使其在最终产品中低于限量 50 mg/kg。同样,降低全氟辛基磺酰胺类丙烯酸酯或全氟辛基丙烯酸酯单体的含量,增加丙烯酸酯单体含量进行共聚;或者将两种单体聚合后按比例复配,可获增效作用。预计这种复配型氟整理剂将成为今后新型整理剂的发展方向。

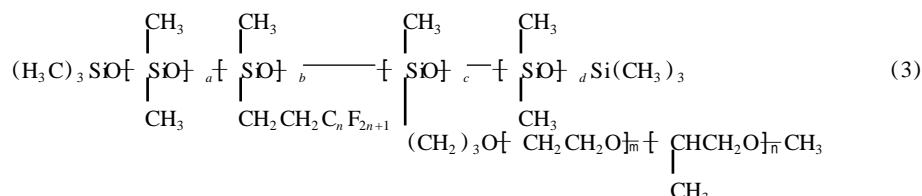
7. 3. 3 含硅氟化物防水拒油整理剂的开发

甲硅烷酮和全氟辛基磺酰胺丙烯酸酯在薄膜上的临界表面张力分别为 27 mN/m 和 5 mN/m;在棉布上分别为 38 ~ 45 mN/m 和 24 ~ 25 mN/m。作为防水拒油整理剂,在纤维上整齐排列的是甲基硅烷酮或二甲硅烷酮的 -CH₃,氟代丙烯酸酯的 -CF₃ 和 -CF₂- 都排列在纤维表面外层,防水拒油效果好。

含硅氟整理剂可望同时具有含硅和含氟整理剂的优点,也是今后 PFOS 和 PFOA 替代品的发展方向之一。美国阿托费纳化学公司用含氟烯烃、含氟烷烃链烯基醚与含有烯基醚或烯基的有机硅氧烷共聚,制成含氟的有机硅氧烷^[46]。德国希尔公司在铂的催化作用下,通过含氟烯烃与含 H-Si 基的有机硅反应,制得含氟有机硅化合物^[47]。日本陶氏东丽硅氧烷株式会社^[48]、美国道康宁公司、澳大利亚道康宁和日本三井化学株式会社^[49]等也在这方面作过报道。武汉大学张光亮等^[49]合成了含氟的聚硅氧烷。他们首先合成了三氟丙基甲基二氯硅烷和含聚醚低聚物的有机氯硅烷两个单体,然后与二甲基二氯硅烷及三甲基氯硅烷通过水解缩合,合成有机氟硅表面活性剂。反应过程如下:



(1) + (2) + (H₃C)₂SiCl₂ + (H₃C)₃SiCl₂ $\xrightarrow{\text{水解,缩合}}$



(3) 可以作为易去污整理剂,如果 (2) 不参与反应,得到的 产品可作为防水拒油整理剂。 (未完待续)

浩瀚的海洋,是生命的摇篮、资源的宝库。
海洋存亡,匹夫有责。

·公益广告·