

全氟烷基化合物用于织物整理的研发现状和面临问题

含氟生物医药材料项目部

背景:

全氟烷基化合物以其优良的化学稳定性，疏水、疏油的双疏特性而广泛应用于工业生产和生活实际当中，如高端润滑油（氟油），织物整理剂（面料防水防油处理）等。但伴随着对该类化合物的更深一步的研究，PFOA 和 PFOS 对环境的破坏和对生物的毒性引起了人们的重视和关注，先后被列为斯德哥尔摩公约中的限制化学品。其后，由于对 PFOA 和 PFOS 的限制使用，国内外各公司陆续开发了一系列的工业替代品，但这些产品多具有类似 PFOS 和 PFOA 的结构特点，同样可能产生环境的影响性和破坏效果。由于当前含氟烷基化合物的市场应用巨大，各公司都在加速研究新的替代品，对能完全替代 PFOA 和 PFOS 的新的环境友好产品呈现不透明的状态，本文梳理了当前法律已明确淘汰或即将淘汰的落后产品，为之后生产研发方向提供一定依据。

1. 法规禁用:

2002 年，经济合作与发展组织(OECD)的危险评估报告中将 PFOS 提报为持久性、生物蓄积性和毒性化合物，并提出将其作为持久性有机污染物的候选者列入斯德哥尔摩公约中。2009 年，正式将含 PFOS 及其盐类物质在内的 9 种新持久性有机污染物增列入《持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》。

2017 年 6 月 8 日挪威向联合国递交了把 PFHxS（全氟己烷磺酸）及其盐和相关化合物列入关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约

(POPs) 的议案，且已被联合国受理，一旦审核通过，也将面临淘汰的命运。同时 PFHxS 在 2017 年 7 月 7 日已被欧盟化学品管理署(ECHA) 加入到欧盟 REACH 法规的第十七批 SVHC 候选清单中，成为第 174 号新 SVHC。同时在该名单中的化合物还包括：第十六批的全氟癸酸及其钠盐和铵盐、第十四批的全氟壬酸以及其钠盐和铵盐、第九批的全氟辛酸和全氟辛酸铵盐、第八批的全氟代十一烷酸、全氟代十二烷酸、全氟代十三烷酸、全氟代十四烷酸。最新的 2019 年度第二十一批 SVHC 候选名单中，全氟己酸及其铵盐也被列入。

对于商业开发来讲，已被列入 SVHC 候选名单的化合物尚有一定时间的法律空窗期，但在未来会逐步被法律法规所限制，特殊行业豁免名单内的除外。

表 1 部分全氟化合物简写和分子式

常用名	首字母缩略词	化学式
Fluorotelomer alcohol(氟调聚醇)	n : 2 FTOH	$CF_3(CF_2)_{n-1}CH_2CH_2OH$
Fluorotelomer secondary alcohol(氟调聚-2-醇)	n : 2 SFTOH	$CF_3(CF_2)_{n-1}CH(OH)CH_3$
Fluorotelomer acrylate (氟调聚物丙烯酸酯)	n : 2 FTAc	$CF_3(CF_2)_{n-1}CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$
Fluorotelomer aldehydes (氟调聚醛)	n : 2 FTAL	$CF_3(CF_2)_{n-1}CH_2C(O)H$
	n : 3 FTAL	$CF_3(CF_2)_{n-1}CH_2CH_2C(O)H$
	7 : 3 β -keto aldehyde	$CF_3(CF_2)_6C(O)CH_2C(O)H$
	5 : 3 β -keto aldehyde	$CF_3(CF_2)_4C(O)CH_2C(O)H$
Fluorotelomer unsaturated aldehydes(氟调聚不饱和醛)	n : 2 FTUAL	$CF_3(CF_2)_{n-2}CF=CHC(O)H$
	n:3 FTUAL	$CF_3(CF_2)_{n-2}CF=CHCHC(O)H$
Fluorotelomer ketone (氟调聚酮)	n : 2 Ketone	$CF_3(CF_2)_{n-1}C(O)CH_3$
Fluorotelomer carboxylates(氟调聚羧酸盐)	n : 2 FTCA	$CF_3(CF_2)_{n-1}CH_2COOH$
	n:3 FTCA	$CF_3(CF_2)_{n-1}CH_2CH_2COOH$

羧酸类)		
Fluorotelomer unsaturated carboxylates (氟调聚 不饱和羧酸类)	n : 2 FTUCA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{n-2}\text{CF}=\text{CHCOOH}$
	n:3 FTUCA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{n-1}\text{CH}=\text{CHCOOH}$
3-Hydroxy-7 : 3 saturated fluorotelomer carboxylate	3-OH-7 : 3 FTCA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$
3-Hydroxy-5 : 3 saturated fluorotelomer carboxylate	3-OH-5 : 3 FTCA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$
7 : 3 Taurine amide	7 : 3 TA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CHSO}_3\text{H}$
	5 : 3 Uacid	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CH}=\text{CHCOOH}$
	5 : 3 acid	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
	4:3 acid	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
Perfluorobutanoate (全氟丁酸)	PFBA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{COOH}$
Perfluoropentanoate(全氟戊酸)	PFPeA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$
Perfluorohexanoate (全氟己酸)	PFHxA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{COOH}$
Perfluoroheptanoate (全氟庚酸)	PFHpA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{COOH}$
Perfluorooctanoate(全氟辛酸)	PFOA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$
Perfluorononanoate (全氟壬酸)	PFNA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{COOH}$
Perfluorodecanoate (全氟癸酸)	PFDA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{COOH}$
Perfluoroundecanoate (全氟十一酸)	PFUnA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{COOH}$
Perfluorododecanoate (全氟十二酸)	PFDoA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$
6 : 2 Fluorotelomer iodide(6 : 2 碘代氟 调聚物)	6 : 2 FTI	$\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$
N-ethyl perfluorooctane sulfonamido ethanol (N-乙基全氟辛烷磺 酰氨基乙醇)	N-Et FOSE	$\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

N-ethyl perfluorooctane sulfonamide(N-乙基 全氟辛烷磺酰胺)	N-Et FOSA	$F(CF_2)_8SO_2NHC_2H_5$
perfluorooctane sulfonamido ethanol (全氟辛烷磺酰氨基 乙醇)	FOSE	$F(CF_2)_8SO_2NHCH_2CH_2OH$
perfluorooctane sulfonamide (全氟辛烷磺酰胺)	FOSA	$F(CF_2)_8SO_2NH_2$
Perfluorooctane sulfonamido acetic acid (全氟辛烷磺酰氨基 乙酸)	FOSAA	$F(CF_2)_8SO_2NHCH_2COOH$
Perfluorooctane sulfonic acid (全氟辛烷磺酸)	PFOS	$F(CF_2)_8SO_3H$
perfluoroethylenecycl ohexane sulfonic acid (全氟乙 基环己烷磺酸)	PFECHS	$C_6F_{11}CF_2CF_2COOH$
2-[(6--1,1,2,2,3,3,4, 4,5,5,6,6-十二氟己 基)氧基]-1,1,2,2-四 氟乙烷磺酸钾	F35B	$C_8HClF_{16}O_4S.K$

2. 全氟烷基化合物研发现状和面临的问题：

目前国内正在商品化和研发中的全氟化合物主要集中在短链全氟烷基化合物和多氟烷基醚类化合物，以及新型的有机氟硅化合物领域等，在各个发展方向上，新开发的产品各有自身独自的特点，同时也有需要注意的各种风险。

2.1 短链全氟烷基化合物

最近一些动物研究实验（鱼类）研究表明短链全氟替代物生物富集因子较低，其生物富集性受到链长度的影响，四碳的全氟烷基化合物基本没有生物富集趋势^[6]，因此短链的全氟烷基化合物的环境累积性和毒性要小于 PFOS 和 PFOA 类物质，尽管有研究学者提出部分短链全氟烷基替代物仍然具有持久性、生物累积性以及毒性和更容易迁移扩散等问题^[2-5]，例如，最近研究发现有些替代物的降解产物具有毒性：全氟丁基磺酰氟 (PBSF) 和 6:2 全氟调聚物最终降解为短链 PFASs 和其他物质，如高毒性的碳酰氟 (COF₂)。但在目前 PFOS 和 PFOA 类物质被禁用的条件下，低链段的全氟烷基化合物由于其潜在的环境和生物学效应尚未完全研究清楚，仍然是未来一段时间内的可行的替代方案。随着对 C4 和 C6 的研究，未来还会出现更多的新品种全氟烷基化合物^[7]。

但对于全氟烷基类的一大用途，织物整理剂来讲，降低全氟烷基链长度会使短链全氟织物整理剂的拒水拒油效果远逊于 C8 类全氟织物整理剂，尤其是拒油性能降得更低。C6 类全氟整理剂的拒油性比 C8 类降低一个档次，C4 则在 C6 的基础上再降低一个档次。因此对于新替代品的拒油性能，目前只能满足在拒油要求不高的前提下的部分客户，对于拒油要求较高的用户可通过增加 C6 类全氟织物整理剂的用量或者添加配套使用的增强剂，或者两者同时使用来加以解决^[8]。

与短链全氟烷基化合物类似的还有全氟环烷烃类化合物，以商品化的 FC-98（全氟环己烷磺酸）为代表，与 PFOS 和 PFOA 相比在生物体内富集程度较小，但更易溶于水并在环境中迁移，同样在环境和生

物学效应方面的研究目前尚未明确，在未来一段时间内不会被淘汰。

2.2 多氟烷基醚类化合物：

全氟聚醚(perfluoropolyethers, PFPEs)及其衍生的含醚类全氟羧酸，其结构是在全氟羧酸或全氟磺酸分子全氟碳链结构中引入1个或多个醚键(-O-)形成的一种新型全氟化合物。当前已应用商品化的全氟聚醚产品主要有： $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ (ADONA, 3M), $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ (GenX, Du-Pont), $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}_2\text{COOH}$ (EEA, Asahi)以及索尔维和晨光集团的部分产品等。ADONA, (GenX)和EEA等可作为全氟辛酸铵(ammonium per-fluorooctanoate, APFO)替代物用作氟聚物工业生产过程中的乳化剂^[9-10]，但最新的SVHC候选名单中，C6系列的全氟羧酸类产品已被列入。

该类化合物对人体和生物仍然具有一定毒性，在生物累积性，环境迁移能力和持久性上都比较相似，且更难水解、光解、引发羟基自由基催化反应等，但其优点也是较为明显，由于碳链之间的氧原子存在，使得化合物分子具有更好的可挠曲性，且由于氧原子这个攻击位点存在，在相同情况下，此类产品更容易被生物降解为短链全氟烷基磺酸或短链全氟烷基羧酸，安全性明显大幅提高。

2.3 新型氟硅化合物：

新型的有机氟硅化合物主要有应用涂料，表面防水拒油等工业应用，其原理是将具有疏水性、疏油性、化学稳定性良好、耐腐蚀的有机氟基团与具有较低玻璃化温度、耐高低温、耐降解、耐候性、耐紫外的有机硅基团结合起来，形成同时具有两者优良性质的化合物。

具体的，一般是以有机氟碳链与含硅的改性基团进行反应，形成可聚合的有机氟硅单体，接下来在体系聚合条件下，形成改性的有机氟硅聚合物。例如由 1,3-二（3-缩水甘油丙基）-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷与八甲基四硅氧烷作为含硅单体，在四甲基氢氧化铵催化剂作用下反应制得端环氧基硅油，然后再与六氟丙烯三聚体（HFPT）含氟单体反应，得到淡红色的氟代有机硅化合物（HFES）^[11]，再用乳化剂和水制得整理剂。除了含氢硅油与氟代烯烃的加成反应，其他类型的反应包括羟丙基聚硅氧烷与氟代脂肪醇的醚化反应、氟代脂肪醇与羧基硅油的酯化反应、氟代脂肪醇异氰酸酯与端氨基硅油的反应、全氟辛酸酯与氨基硅的氨解反应、氟代脂肪醇与环氧硅油的开环反应、长链氟代丙烯酸酯与小分子巯基聚硅氧烷的反应等^[1213]。

3. 总结

伴随着人们对全氟类化合物的生物毒害、生物累积性、环境迁移性、生物降解、环境降解以及对降解产物的各种性质的进一步深入研究，部分对环境有害的全氟类化合物除限制禁免行业外，已经被禁用，如 PFOA 和 PFOS，这就要求厂家必须适时推出新一代的环保型全氟类化合物。

就目前研发和市场现状来看，短链全氟烷烃类化合物会随着对短链全氟烷烃类化合物的环境和生物性研究而进一步明晰，但在这方面的研究仍然需要时间，且低碳链的全氟烷烃化合物还有产品性能下降问题，如何开发环保且高效的低碳连全氟化合物是一个考验人类智慧的难题。全氟聚醚类在生物降解方面具有优势，也拥有较高的安全性，

但相对短链全氟烷烃来讲，其成本相对较高，在未来可能会有更加环保和更具安全性的新型产品上市。新型氟硅化合物是当前市场上的研发热点领域，但面临着成本高昂，研发工艺复杂等现实问题，同样，对于该类化合物在环境和生物学效应方面的研究尚在起步阶段，未来仍有巨大的发展空间。

参考文献：

- [1] 崔永荟，高金芳等；全氟和多氟烷基在动物中的代谢研究进展；环境化学，2016, 35（10）：1994-2007。
- [2] Fang S, Chen X, Zhao S, et al. Trophic magnification and isomer fractionation of perfluoroalkyl substances in the food web of Taihulake, China. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 2173 - 2182
- [3] Parsons J R, Sáez M, Dolfing J, et al. Biodegradation of perfluorinated compounds. *Rev Environ Contam Toxicol*, 2008, 196: 1 - 19
- [4] Young C J, Mabury S A. Atmospheric perfluorinated acid precursors: Chemistry, occurrence, and impacts. *Rev Environ Contam Toxicol*, 2010, 208: 1 - 109
- [5] Ruan T, Lin Y, Wang T, et al. Methodology for studying biotransformation of polyfluoroalkyl precursors in the environment. *TrAC Trends Anal Chem*, 2015, 67: 167 - 178
- [6] Martin J W, Mabury S A, Solomon K R, et al. Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ Toxicol Chem*, 2003, 22: 196 - 204
- [7] BAPTIST J, MUDUMBI N. Recent developments in polyfluorocompounds research: a focus on human/envir. [EB/OL], www.doc88.com/p-537781..., 2018-05-17.
- [8] 章杰，长链全氟烷基织物整理剂替代品的新进展和新问题；印染，（2018）

23-0054-04

[9] Gordon S C. Toxicological evaluation of ammonium 4,8-dioxa-3H-perfluorononanoate, a new emulsifier to replace ammonium perfluorooctanoate in fluoropolymer manufacturing. Regul Toxicol Pharm, 2011, 59: 64 - 80

[10] EFSA panel on food contact materials, enzymes, flavourings and processing aids (CEF). Scientific opinion on the safety evaluation of the substance, perfluoro[(2-ethyloxy-ethoxy)acetic acid], ammonium salt, CAS No. 908020-52-0 for use in food contact materials. EFSA J, 2011, 9: 2183

[11] YOSHINO N, SASAKI A, SETO T, et al. Synthesis of a silane coupling agent containing 4 - (perfluoroalkyl)phenyl group and its application to the surface modification of glass [J] . J Fluorine Chem, 1995, 71: 21-29.

[12] MATASU, HITOSHI, TAMURA, et. al. Water and oil - repellents with good softening properties: JP, 0140678 [P] . 1989-09-25.

[13] 黄良仙,李婷,李顺琴,等. 新型水溶性氟硅聚合物的合成及性能 [J]. 印染助剂, 2014, 31(8): 19-22。