

短链氯化石蜡限用对我国氯化石蜡产业的影响

吴苹赫 魏张海军 陈吉平 余正坤*

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

摘要: 短链氯化石蜡 (short-chain chlorinated paraffins, SCCPs) 由于具有与持久性有机污染物相似的性质, 受到国际社会广泛关注。我国是氯化石蜡生产和使用大国, 鉴于氯化石蜡的巨大累积产量, 我国涉及 SCCPs 所引起的环境污染和健康风险问题可能要比其他国家严重。我国对短链氯化石蜡的研究还处于起步阶段, 作为斯德哥尔摩公约成员国, 如何在保护世界环境和人类健康的基础上, 尽可能的维护我国氯化石蜡企业的利益将是中谈判小组面临的重大挑战。介绍了我国短链氯化石蜡污染现状, 氯化石蜡生产技术现状, SCCPs 的限用对我国氯化石蜡产业的影响并提出解决策略与措施。

关键词: 短链氯化石蜡; 持久性有机污染物; 氯化石蜡; 限用; 斯德哥尔摩公约

中图分类号: O623.21; X506

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2013)01-0017-05

Influence of restricted utilization of short-chain chlorinated paraffins on the chlorinated paraffin industry in China

WU Ping, HE Wei, ZHANG Hai-jun, CHEN Ji-ping, YU Zheng-kun*

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: Short-chain chlorinated paraffins (SCCPs) have recently been paid more and more attention due to their properties similar to those of persistent organic pollutants (POPs). China is the largest manufacturer and user of chlorinated paraffins (CPs) in the world and are confronting with the serious environmental and social problems aroused by SCCPs. The impact of SCCPs on the environment and related synthetic and analytical chemistry have begun to attract interest from the academic laboratories and CPs industry in China because the agency of Stockholm Convention is taking action to prohibit the utilization of SCCPs in many areas. At the current stage, an extensive evaluation of our CPs industry and related academic activities should to be carried out in order to make preparation for our government to negotiate with the member countries of Stockholm Convention on the prohibition of SCCPs issue. It is contradictory to make a balance between the benefits of Chinese CPs enterprises and pollution of SCCPs to the environment. The impact of SCCPs on the environment and technology for the production of CPs in China is summarized. The suggestions are put forth for us to solve the prohibition issue.

Key words: short chain chlorinated paraffins (SCCPs); persistent organic pollutants (POPs); chlorinated paraffins (CPs); prohibition; Stockholm convention

氯化石蜡 (chlorinated paraffins, CPs) 是由不同碳链长度的正构烷烃 ($C_{10} \sim C_{30}$) 或其混合物与氯化试剂 (如氯气等) 发生自由基反应制得, 由于氯原子的位置千变万化, 导致氯化石蜡为成千上万种同系物、同分异构体, 对映和非对映异构体组成的极其复杂的混合物。按链长可分为短链氯化石蜡 (short-chain chlorinated paraffins, SCCPs, $C_{10} \sim C_{13}$), 中链氯化石蜡 (medium-chain chlorinated paraffins, MCCPs, $C_{14} \sim C_{17}$) 和长链氯化石蜡 (long-chain chlorinated paraffins, LCCPs, $C_{18} \sim C_{30}$), 按氯的质量分数分为 30% ~ 70%^[1]。CPs 具有热稳定性、可变的黏性、阻燃、低蒸汽压等性质, 通常被用作润滑剂、增塑剂、阻燃剂, 也用于橡胶、油漆、密封剂的添加剂, 皮革和纺

织品的处理剂等^[2]。SCCPs 是氯化石蜡的一大类, 由于具有持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 的性质, 在过去十几年中引起了国际社会的广泛关注。SCCPs 具有持久性^[3], 不易生物降解。在水生和陆生食物网中具有潜在的生物蓄积和放大作用^[4]。在远离工业区的偏远地区如北极的大气、底泥、鱼类和哺乳动物中检测到 SCCPs, 说明 SCCPs 具有远距离环境迁移力^[5]。对水生生物体的暴露实验表明, SCCPs 可能导致其慢性中毒^[6], 对鼠有致癌作用^[6]。一系列关于 SCCPs 毒理效应的报道表明他对人体健康危害的潜在可能性^[7-8]。SCCPs 在生产、储存、运输、使用等过程中不可避免地被释放到环境中去^[9], 导致其分布在各种环境介

收稿日期: 2012-09-03

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (“863”计划) 项目 (2010AA065102)

作者简介: 吴苹 (1980-), 女, 硕士, 助研, 主要从事有机合成研究, 0411-84379551, wuping@dicp.ac.cn; 余正坤 (1964-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事有机合成和均相催化研究, 通讯联系人, 0411-84379227, zkyl@dicp.ac.cn。

质中,如空气、粉尘、水体、废水、沉淀物、土壤、动植物中均检测到 SCCPs 的存在^[1,3,10-13],甚至商品化的食物和母乳中也发现了 SCCPs^[14-15]。

2000 年,欧盟水框架指令禁止使用 SCCPs,并将其列为水中的首要危险物质之一。2002 年,欧盟已经限制金属加工油及皮革处理产品的短链氯化石蜡成份。美国和加拿大环保署也采取了相应的措施,限制生产和使用短链氯化石蜡。2007 年由欧盟及其成员国提议,在联合国环境规划署 UNEP/POPs/COP.3/12 文件中把 SCCPs 列入 POPs 候选清单。2008 年 10 月在瑞士日内瓦召开的斯德哥尔摩公约 POPs 审查委员会第四次会议上,委员会对 SCCPs 进行了公约附件 E 关于其终点的危害评估进行了审核。虽然在 2011 年的斯德哥尔摩大会上 SCCPs 仅以一票之差最终未被列入 POPs 受控名单,但欧盟国家一直坚持将其列入名单,今后此产品还将面临再次被增列的可能。

我国从 20 世纪 50 年代末开始生产氯化石蜡,总产量一直在增加。2007 年,年产量达 60 万 t,2009 年增加到 100 万 t^[16]。目前已成为世界氯化石蜡生产、使用和出口第一大国。我国没有专门生产短链氯化石蜡的厂家,但是从我们实验室所测定的结果看,许多氯化石蜡生产厂家生产的氯化石蜡

中含有大量的短链氯化石蜡。由于国家对氯化石蜡中短链氯化石蜡的含量要求没有明确的规定,国内需求氯化石蜡的厂家对氯化石蜡中短链氯化石蜡的含量也没有要求,所以目前相关企业并不关注产品中短链氯化石蜡的存在与含量,而且大部分企业对 SCCPs 可能给人类健康和环境污染带来潜在的危害性认识不足。笔者简述了我国短链氯化石蜡污染现状,氯化石蜡生产技术现状,SCCPs 的限用对我国氯化石蜡产业的影响并提出解决策略与措施。

1 我国 SCCPs 污染现状

我国对 SCCPs 的研究还处于起步阶段,2009 年,全宣昌等^[16]分析研究了关于短链氯化石蜡(SCCPs)的主要风险评估报告,建立了符合我国国情的 SCCPs 风险评估思路。王亚耕等^[17-18]对 SCCPs 的物化性质、环境污染和毒理效应等研究进展进行了详尽的综述。2010 年,马铃玲等^[19]对国际上短链氯化石蜡分析方法的研究进行了评述。2012 年,赵丽芳等^[20]综述了 SCCPs 的物理化学性质、分析方法及其在全球土壤和沉积物样品中的浓度分布情况,为我国开展氯化石蜡的研究工作提供参考。袁博等^[21]对我国台州电子垃圾拆解地土壤中 SCCPs 的污染水平进行了初步研究,结果表明,

(上接第 16 页)

合计产能约 2 100 万 t/a^[18]。笔者认为,目前煤化工只是对石油化工的有效补充,远没有到广泛替代的阶段,在可预见的未来石油炼制和石油化工依然占据主导地位。煤化工的发展受资源条件的限制和环境容量的制约,并不是产能越多越好。在发展初期就应该统筹规划。

参考文献

- [1] 王茜,李增喜,王蕾. 甲醇制低碳烯烃技术研究进展[J]. 工程研究——跨学科视野中的工程, 2010, 2(03): 191-199.
- [2] 郝西维,张军民,刘弓. 甲醇制烯烃技术研究进展及应用前景分析[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(03): 48-51.
- [3] 章文. 道达尔建设 MTO 验证装置[J]. 石油炼制与化工, 2009, (1): 9.
- [4] 李闻芝. 道达尔甲醇制烯烃项目成功运行[N]. 中国化工报, 2010-07-09(005).
- [5] 李联慧. 世界首套万吨级 DMTO 工业化装置试验成功[N]. 中国工业报, 2006-08-28(A01).
- [6] 程惠明. 甲醇制低碳烯烃工艺的新技术及其进展[J]. 广东化工, 2010, 37(4): 27-28, 33.
- [7] 尹静. 新一代甲醇制烯烃 DMTO-II 技术通过鉴定[J]. 炼油技术与工程, 2010, (9): 53.
- [8] 郝西维,张军民,刘弓. 甲醇制烯烃技术研究进展及应用前景分析[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(3): 48-51.
- [9] 我国甲醇制烯烃/丙烯 4 套示范装置进展[J]. 煤化工, 2012, (2): 57.
- [10] 李诗晓,姬晓琳. 自主甲醇制烯烃技术步入产业化[N]. 中国石化报, 2011-10-13(001).
- [11] 张惠明. 甲醇制低碳烯烃工艺技术新进展[J]. 化学反应工程与工艺, 2008, 24(02): 178-182.
- [12] 周传雷. 我国煤制烯烃产业现状及发展前景[J]. 化学工程师, 2011, (08): 42-45.
- [13] 全国煤化工信息站. 神华宁煤 MTP 装置投产[J]. 煤化工, 2011, (3): 9.
- [14] 阮晓琴. 大唐发电煤制丙烯成功试产[N]. 上海证券报, 2012-03-22(F08).
- [15] 世界首个褐煤制烯烃项目实现工业化[J]. 化工进展, 2011, (10): 2257.
- [16] 中国石化咨询公司. 石油化工项目可行性研究报告编制规定[Z]. 北京, 2005: 20-39.
- [17] 中国石化经济技术研究院. 中国石油化工项目可行性研究技术经济参数与数据[Z]. 北京, 2000-2011.
- [18] 发展甲醇制烯烃要理清三个问题[EB/OL]. 中国化工信息网 www.cheminfo.gov.cn, 资讯中心 > 有机要闻, 2011-11-23. ■

电子拆解地的土壤中 SCCPs 和 MCCPs 的总质量分数达 2 689 ng/g,说明该电子拆解地被氯化石蜡污染较严重。曾力希等对我国通州地区废水灌溉的农田^[12]、我国东部地区 13 个省的污水处理厂中的污泥及北方高碑店湖中的沉淀物的 SCCPs 的含量和分布情况做了详细的研究^[13 22],结果表明,废水灌溉的土壤及污水处理厂的污泥中 SCCPs 的质量分数较高,农业土壤由于使用含较高质量分数 SCCPs 的废水灌溉而被污染,SCCPs 质量分数的范围为 159.9 ~ 1 450 ng/g 干重,且随土壤层深度增加,SCCPs 质量分数呈指数下降趋势;高碑店湖中随沉淀物层深度增加,短链低氯代($C_{10}Cl_{5-6}$)的 SCCPs 的质量分数增加,长链高氯代($C_{11-12}Cl_{7-8}$)的 SCCPs 质量分数减少。陈满英等^[23]对我国南部珠江三角洲地区沉积物中的 SCCPs 进行了研究,质量分数为 320 ~ 6 600 ng/g 干重。高媛^[24]、王成等^[25]对 SCCPs 在我国北方海域的污染现状进行了研究,结果表明,大辽河入海口表层沉积物中 SCCPs 以 C_{10} -SCCPs 和 C_{11} -SCCPs 为主,质量分数在 64.9 ~ 407.0 ng/g 之间,且随着向海洋方向延伸,SCCPs 质量分数呈现下降趋势。渤海辽东湾海域生物中 SCCPs 的质量分数水平位于目前世界报道水生动物体 SCCPs 质量分数范围的中高端。Harada 等^[26]比较了中国、韩国、日本等国的几个城市的饮食中 SCCPs 质量分数的变化实验表明,首尔饮食中 SCCPs 质量分数很小;京都、冲绳、北海道几个城市的饮食中 SCCPs 质量分数 2009 年与 20 世纪 90 年代相比基本不变;而北京饮食中 SCCPs 的质量分数 2009 年比 1993 年变化很大,应该引起人们的高度重视。初步的研究表明,我国涉及 SCCPs 所引起的环境污染和健康风险问题可能要比其他国家严重,应该引起国家和氯化石蜡生产企业的高度重视。

2 氯化石蜡生产技术现状

氯化石蜡作为一种优良的化工产品,在我国有较大的需求和生产量。由于氯化石蜡的技术门槛低,投资成本少,目前其生产以中小企业为主,这些中小企业技术力量薄弱,大多沿用 20 世纪五六十年代的生产工艺,氯化时间长,能耗大。这就形成了目前国内氯化石蜡生产厂家多而杂,产品质量参差不齐的局面,生产的氯化石蜡产品几乎都混有 SCCPs。国内氯化石蜡品种主要有氯蜡-42、氯蜡-52、氯蜡-70,另有少量中间产品。

氯化石蜡的生产工艺主要采用热氯化法、光氯

化法、催化氯化法或几种方法相互结合。

2.1 热氯化法

热氯化法是最传统的氯化方法,以石蜡为原料,在 80 ~ 135℃ 进行氯化反应。该法工艺流程短,设备简单,技术要求低,易于操作,但该工艺反应速度慢、周期长、能耗大、效率低,反应热较难移走,产品色泽较深,氯气转化率不高。随着技术进步,许多厂家采用外循环式氯化反应器,该反应器大大增加了换热面积,增强了换热效果,但产出氯化石蜡的色泽仍不尽如人意。

2.2 光催化氯化法

为了克服热氯化法的缺点,发展了光催化氯化法新工艺,为企业带来了较好的经济效益。反应利用光能将氯分子的化合键离解,获得自由基进行取代反应。这种方法最大的优点是生产周期短,能耗低,反应温度低,产品色泽好。缺点是光源长期处在较高温度的环境中,灯的寿命较短。若能提高光源效率和使用寿命,无疑光氯化法也是一种较好的方法。

2.3 催化氯化法

催化氯化法利用有机过氧化物等催化剂作引发剂将氯分子解离为自由基进行取代反应。该法反应温度低(60 ~ 90℃),反应速度快,产品色泽好,氯气转化率高,能耗低,一般采用塔式反应器,传热、传质效果好,是氯化反应发展的方向。

江汉油田盐化工总厂将光催化法、催化法、热氯化法 3 种生产技术有机结合起来,形成独特的氯化石蜡生产技术,提高了产品质量,降低了成本,实现了无污染化生产,消除了安全隐患,保护了环境。

对于氯蜡-70 的生产,当石蜡氯化至一定氯质量分数时,氯化液黏度增大,为降低黏度,促进传质,又可采用 4 种方法:溶剂法、水相悬浮法、无溶剂催化光氯化法和新型溶剂氯化法。

2.4 溶剂法

溶剂法是将氯化石蜡-42 溶于四氯化碳溶剂中,在光源的作用下,用偶氮二异丁腈作催化剂,加热氯化生产氯化石蜡-70。该法工艺成熟,产品质量好,氯气利用率高,但因 CCl_4 有毒,违反蒙特利尔公约,我国已禁止使用。

2.5 水相悬浮法

传统的水相悬浮法生产工艺是将定量的 48[#] ~ 60[#] 半精炼蜡经熔化后放入氯化釜,然后升温、通氯,直至氯化石蜡中氯质量分数达到 40% ~ 44%,再计量压入氯化釜,并加水搅拌乳化均匀,加热升温通入

氯气 5~8 h 后停止通氯。静置,脱除副产物盐酸,然后冷却、粉碎、水洗、中和、干燥,即得到成品。该工艺中存在如下问题:由固蜡生产氯蜡-70 需经 2 步反应,工艺过程烦琐;中间产品氯蜡-42 存放过程中易变色,影响产品质量;为防止氯蜡-42 变色,需加入稳定剂,增加了成本。

一步水相悬浮催化法克服了上述方法的缺点,先往反应釜内加适量的水和催化剂,并加热至一定的温度,再将定量的 48[#]~60[#]半精炼蜡经熔化后加入氯化釜,在搅拌器作用下形成蜡的乳化液。釜内温度达到要求后通入氯气,通氯量达到要求后停止通氯,后处理同传统的水相悬浮法。水相悬浮法的优点是产品质量好,不采用有毒溶剂,流程较短。缺点是对设备要求苛刻,需要耐腐蚀、耐压、耐高温。

2.6 无溶剂催化光氯化法

无溶剂催化光氯化法合成氯化石蜡-70 工艺是以固蜡、液蜡、氯气为主要原料,添加平均碳原子数小于 12 的轻液蜡作稀释剂,在催化剂和光亮子协同作用下,依据氯化反应时间的不同,可合成出不同氯质量分数的氯蜡产品。由于使用新型高效引发剂,氯化反应速度加快,反应周期为 7.5~8.5 h,比四氯化碳溶剂法缩短 5 倍左右,提高了效益;生产工艺简单,设备投资少,降低了能耗和原料消耗,具有明显的经济效益和社会效益;氯气转化率为 98%~99%,石蜡原料不需精制和预氯化,节省了设备投资。但由于原料中需加入短链石蜡作稀释剂,导致氯化石蜡产品中含有较多短链氯化石蜡,给环境和人类健康带来潜在的危害。

2.7 新型溶剂法

用高沸点的含卤芳香族化合物 MS 或 CFT 代替四氯化碳作溶剂生产氯化石蜡-70^[27-28],该溶剂对环境友好,是一种高效环保的绿色工艺,目前在我国还未实现工业化。

3 影响及解决策略与措施

短链氯化石蜡在我国环境介质中相继被检出,而且质量分数较高,这和我国氯化石蜡生产和使用量相符。作为斯德哥尔摩公约成员国,我国应严把产品质量关,控制氯化石蜡中短链氯化石蜡的质量分数,减少 SCCPs 对环境的释放,在保护世界环境和人类健康的基础上,尽可能的维护氯化石蜡企业的利益。解决建议如下:

3.1 从源头上控制和开发短链石蜡的新用途

理论上讲,原料石蜡中短链石蜡的质量分数决

定了产品氯化石蜡中短链氯化石蜡的质量分数。石蜡氯化过程中碳链断裂产生短链氯化石蜡的可能性或产生量不会很大。如果原料中 C₁₀~C₁₃ 的石蜡成分很少,氯化之后产生的短链氯化石蜡质量分数就小,至少能控制在一定的范围之内。因此从原料的源头上控制短链石蜡的质量分数可有效地降低氯化石蜡中短链氯化石蜡的质量分数。由于短链石蜡质量分数较多的轻质蜡油价格相对重油便宜,控制短链石蜡质量分数必然会增加企业成本,因此积极开发短链石蜡的新用途,力争将短链石蜡原料另作他用,这样既不会给企业成本带来太大压力,又从源头上防止了 SCCPs 的产生。

3.2 建立适合的分析方法

建立方便快捷、稳定可靠的短链氯化石蜡的定量分析方法是研发高纯度中长链氯化石蜡生产的前提条件,是我国建立相关 SCCPs 质量分数行业标准的重要基础,也是开展 SCCPs 的环境监测和毒理研究的重要依据。由于氯化石蜡同系物和同分异构体数目繁多,成分极为复杂,目前还没有一种理想的方法能将其完全分离并准确定量,从而极大地限制了对 SCCPs 的相关研究和调查。目前,SCCPs 分析主要使用气相色谱仪,如高分辨气相色谱和高分辨质谱联用仪器,此方法用到的设备昂贵,一般实验室不具有此条件,所以暂不适合用作常规分析的工具。其他检测 SCCPs 的方法有气相色谱-电子捕获检测器(gas chromatograph-electron capture detector, GC-ECD)、气相色谱-低分辨电子捕获负化学离子源质谱(gas chromatograph-electron capture negative ion low resolution mass spectrometry, GC-ECNI-LRMS)及气相色谱-电子轰击串联质谱(gas chromatograph-electron ionization tandem mass spectrometry, GC-EI-MS²)、液相色谱-氯离子-大气压化学离子化-质谱(liquid chromatograph chloride ion atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, LC-Cl⁻-APCI-MS)等。其中最常用的是 GC-ECNI-LRMS 法,该方法灵敏度高、选择性强,且分析成本相对较低,最有可能成为未来的常规检测方法。目前中科院大连化学物理研究所建立了利用 GC-ECNI-LRMS 分析 SCCPs 的方法,为了进一步验证该方法的可靠性,利用自己研制的短链氯化石蜡单体化合物(结构式见图 1)和不同氯含量的混合 SCCPs 样品,对转化率和数据的可靠性进行质量控制,研究了过渡金属钨催化的气相加氢脱氯技术研究,建立了氯化石蜡在线催化加氢气相色谱 FID 分

析方法,并对 2 种分析方法进行结果比对,取得了较好的结果。

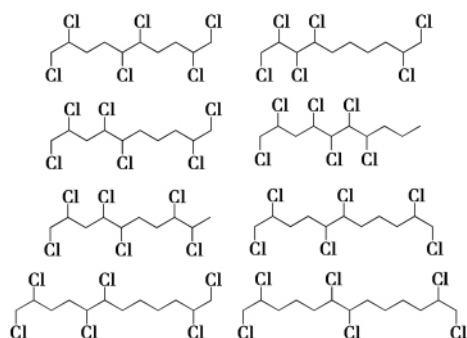


图 1 短链氯化石蜡单体化合物

3.3 研究改进氯化石蜡的生产工艺技术

绝对不含短链氯化石蜡不可能,但可以通过调节生产工艺实现氯化石蜡中短链氯化石蜡的质量分数符合行业标准和国际标准。生产出高质量的中长链氯化石蜡系列产品,进入高端市场,拓展国际市场,为提高企业综合竞争力谋求更长远发展。目前中科院大连化学物理研究所通过改进氯化工艺,可使短链氯化石蜡质量分数小于 0.1%,小试已经成功,进一步的研究正在进行中。

3.4 建立氯化石蜡产品行业新标准

国家应研究制定旨在控制氯化石蜡环境健康风险的行业标准或规范。该行业标准或规范应该综合涵盖氯化石蜡的原料、工艺、产品及用途。从而限制不符合标准的产品流入市场,保护合格产品和消费者的利益。国内现行的氯化石蜡产品标准关注的不是碳链的长短,而是氯的质量分数。国内有些企业为控制成本,轻油和重油混合使用,虽然氯质量分数达标,但却引入了短链氯化石蜡。如果把 SCCPs 质量分数作为产品质量的重要指标,就可以有效地控制短链氯化石蜡的质量分数。因此建立氯化石蜡产品行业新标准势在必行。

参考文献

- [1] Reth M, Oehme M. Limitations of low resolution mass spectrometry in the electron capture negative ionization mode for the analysis of short- and medium-chain chlorinated paraffins [J]. *Anal Bioanal Chem* 2004, 378: 1741 - 1747.
- [2] OSPAR Commission. OSPAR background document on short chain chlorinated paraffins [R]. London 2001.
- [3] Stevens J L, Northcott G L *et al.* PAHs, PCBs, PCNs, organochlorine pesticides, synthetic musks, and polychlorinated n-alkanes in U. K. sewage sludge: Survey results and implications [J]. *Environ Sci Technol* 2003, 37: 462 - 467.
- [4] Houde M, Muir D C G, Tomy G T *et al.* Bioaccumulation and trophic magnification of short- and medium-chain chlorinated paraffins in food webs from Lake Ontario and Lake Michigan [J]. *Environ Sci Technol* 2008, 42: 3893 - 3899.
- [5] Tomy G T, Muir D C G, Stern G A *et al.* Levels of C₁₀ - C₁₃ polychloro-n-alkanes in marine mammals from the Arctic and the St. Lawrence River estuary [J]. *Environ Sci Technol* 2000, 34: 1615 - 1619.
- [6] Cooley H M, Fisk A T *et al.* Examination of the behavior and liver and thyroid histology of juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to high dietary concentrations of C₁₀ - C₁₁ - , C₁₂ - and C₁₄ - polychlorinated n-alkanes [J]. *Aquat Toxicol*, 2001, 54: 81 - 99.
- [7] Fish A T, Tomy G T, Cymbalisky C D. Dietary accumulation and quantitative structure activity relationships for depuration and biotransformation of short, medium and long carbon chain polychlorinated alkenes by juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. *Environ Toxicol Chem* 2000, 19: 1508 - 1516.
- [8] Buryšková B, Bláha L *et al.* Effects and induction of glutathione S-transferase by short chain chlorinated paraffins (SCCPs) and C-12 alkane (dodecane) in *Xenopus Laevis* frog embryos [J]. *Acta Vet Brno* 2006, 75: 115 - 122.
- [9] Reth M, Ciric A, Christensen G N *et al.* Short- and medium-chain chlorinated paraffins in biota from the European Arctic: differences in homologue group patterns [J]. *Sci Total Environ*, 2006, 367: 252 - 260.
- [10] Marvin C H, Painter S, Tomy G T *et al.* Spatial and temporal trends in short-chain chlorinated paraffins in lake Ontario sediments [J]. *Environ Sci Technol* 2003, 37: 4561 - 4568.
- [11] Fridén U E, McLachlan M S, Berger U. Chlorinated paraffins in indoor air and dust: Concentrations, congener patterns and human exposure [J]. *Environment International* 2011, 37: 1169 - 1174.
- [12] Zeng L X, Wang T, Han W Y *et al.* Spatial and vertical distribution of short chain chlorinated paraffins in soils from waste-water irrigated farmlands [J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 2100 - 2106.
- [13] Zeng L X, Wang T, Wang P *et al.* Levels and distribution patterns of short chain chlorinated paraffins in sewage sludge of wastewater treatment plants in China [J]. *Environmental Pollution* 2012, 160: 88 - 94.
- [14] Iino F, Takasuga T, Senthilkumar K *et al.* Risk assessment of short-chain chlorinated paraffins in Japan based on the first market basket study and species sensitivity distributions [J]. *Environ Sci Technol* 2005, 39: 859 - 866.
- [15] Thomas G O, Farrar D *et al.* Short and medium chain length chlorinated paraffins in UK human milk fat [J]. *Environ Int* 2006, 32: 34 - 40.
- [16] 全宜昌, 胡建信, 等. 我国短链氯化石蜡的环境暴露与风险分析 [J]. *环境科学与技术* 2009, 32: 438 - 441.
- [17] 王亚群, 傅建捷, 江桂斌. 短链氯化石蜡及其环境污染现状与毒性研究 [J]. *环境化学* 2009, 28: 1 - 9.
- [18] 王亚群, 蔡亚岐, 江桂斌. 斯德哥尔摩公约新增持久性有机污染物的一些研究进展 [J]. *中国科学: 化学* 2010, 40: 99 - 123.
- [19] 马玲玲, 徐殿, 陈扬, 等. 短链氯化石蜡分析方法 [J]. *化学进展* 2010, 22: 720 - 726.
- [20] 赵丽芳, 孟祥周, 等. 土壤/沉积物中短链氯化石蜡的分析方法及研究进展 [J]. *四川环境* 2012, 31: 124 - 130.

(下转第 23 页)

涂层的微/纳纤维结构形貌与其固化温度有重要的联系。Song等^[8]以平均粒径5 μm的PTFE和平均粒径10 μm的聚醚醚酮(PEEK)为原料,通过调节固化温度来控制PEEK/PTFE复合涂层的表面微观粗糙结构。由于高温固化可使溶剂挥发较快而形成多孔微观结构。而其在300℃条件下固化成膜涂层表面与水静态接触角高达161°。由SEM观察显示,在300℃条件下固化涂层表面是由带状无规分布纳微结构所构成的。这种方法制备过程较为简单,易于控制,对一次性生产大面积超疏水表面具有指导意义。

1.2 有机硅烷树脂及聚合物

有机硅树脂是高度交联的网状结构的聚有机硅氧烷。聚二甲基硅氧烷(PDMS)具有低表面能、稳定性和疏水性能较好等特点,是制备超疏水表面的优良材料。Jin等^[9]利用激光刻蚀技术在PDMS表面制得超疏水表面,其表面是由微米级的方形柱状结构以及方柱顶端的纳米级花状结构所构成的,这种具有微纳复合结构的超疏水PDMS涂膜接触角可高达160°,滚动角小于5°。研究表明,可通过改变方柱的尺寸达到改变PDMS表面微纳复合结构的目的,从而控制涂膜的接触角和滚动角大小。Givenchy等^[10]利用硫酸或氢氟酸处理制得粗糙的PDMS物质表面,再将其与全氟分子膜结合,得到超疏水表面,其接触角最大可达160°,研究表明全氟分子膜引入的氨基可提高涂层耐水性能。Cortese等^[11]采用等离子技术加工PDMS表面,使其成为具有微/纳米多级结构的粗糙表面,其接触角可高达170°,其研究表明可通过改变微/纳米多级结构控制接触角的大小。采用有机硅氧烷与激光刻蚀技术或等离子技术相结合制备超疏水表面,其涂层表面的粗糙度很容易控制,因此适合于对表面粗糙度有严格要求的超疏水涂层,但由于制备设备昂贵,限制了其在实际生产中的应用。

1.3 其他材料

除了氟硅材料外,聚碳酸酯、聚烯烃和熔融石蜡等材料配合其他构建技术,也可以制备超疏水涂层。如Erbil等^[12]选择合适的温度和试剂制备得到了聚丙烯流延薄膜,通过溶剂的快速蒸发获得微细粗糙结构表面,这种超疏水薄膜接触角可达160°,这种方法主要利用了聚合物在溶液成膜过程中自聚集、曲面张力和相分离的原理,此制备方法相比于其他方法制备的超疏水涂层具有制备方法简单,涂层使用寿命较长和机械性能较好的优点。

2 在粗糙的固体表面上修饰低表面能物质

2.1 模板法

模板法制备超疏水性表面具有操作简单、纳米线径比可控、重复性好等优点。Feng等^[13]采用模板法以多孔氧化铝为模板,通过加入低表面能物质聚丙烯腈(PAN)制备得到超疏水表面,其与水的接触角最大可高达173.8°。另外,他们采用模板挤压法,以亲水性的聚乙烯醇(PVA)为原料制备出超疏水表面,其纤维表面与水的接触角大于170°^[14]。他们研究认为,由于超疏水表面制备过程中PVA分子的构象在表面发生了重排,亲水性基团向内形成分子间氢键,同时疏水的一CH₂基团迁移到表面向外,使得亲水性的材料表面能降低,再结合通过模板所得的微观粗糙结构最终制得超疏水表面。这是首次以亲水物质制备得到超疏水表面的文献报道,打破了传统上只能利用疏水材料才能制得超疏水性表面的观念,拓展了超疏水制备材料的应用范围。此外,该课题组^[15]采用软模板印刷法制备具有微米-亚微米-纳米分级结构超疏水聚苯乙烯(PS)膜,其水接触角可达161.2°,研究指出,该法亦可应用于利用聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯和聚碳酸酯等热塑性聚合物制备超疏水表面。模板法虽然能较好地控制材料表面的粗糙结构,但由于受限于模板的面积,不适

(上接第21页)

- [21] 袁博,王亚群,等. 氯化石蜡分析方法的研究及土壤样品中氯化石蜡的测定[J]. 科学通报, 2010, 55: 1879-1885.
- [22] Zeng L X, Wang T, Wang P *et al.* Distribution and trophic transfer of short-chain chlorinated paraffins in an aquatic ecosystem receiving effluents from a sewage treatment plant[J]. Environ Sci Technol 2011, 45: 5529-5535.
- [23] Chen M Y, Luo X J *et al.* Chlorinated paraffins in sediments from the pearl river delta, south china: spatial and temporal distributions and implication for processes[J]. Environ Sci Technol, 2011, 45:

9936-9943.

- [24] 高媛,王成,等. HRGC/ECNI-IRMS 测定大辽河入海口表层沉积物中短链氯化石蜡[J]. 环境科学, 2010, 31: 1904-1908.
- [25] 王成,高媛,等. 辽东湾海域短链氯化石蜡的生物累积特征[J]. 环境科学, 2011, 30: 44-49.
- [26] Harada K H, Takasuga T *et al.* Dietary exposure to short-chain chlorinated paraffins has increased in Beijing, China[J]. Environ Sci Technol 2011, 45: 7019-7027.
- [27] 朱丁力. 新型溶剂光氯化法制备氯化石蜡-70[J]. 化工生产与技术, 2008, 15: 31-35.
- [28] 包石,胡杰民. 用新溶剂法合成氯化石蜡-70的研究[J]. 氯碱工业, 2000, 3: 33-35. ■