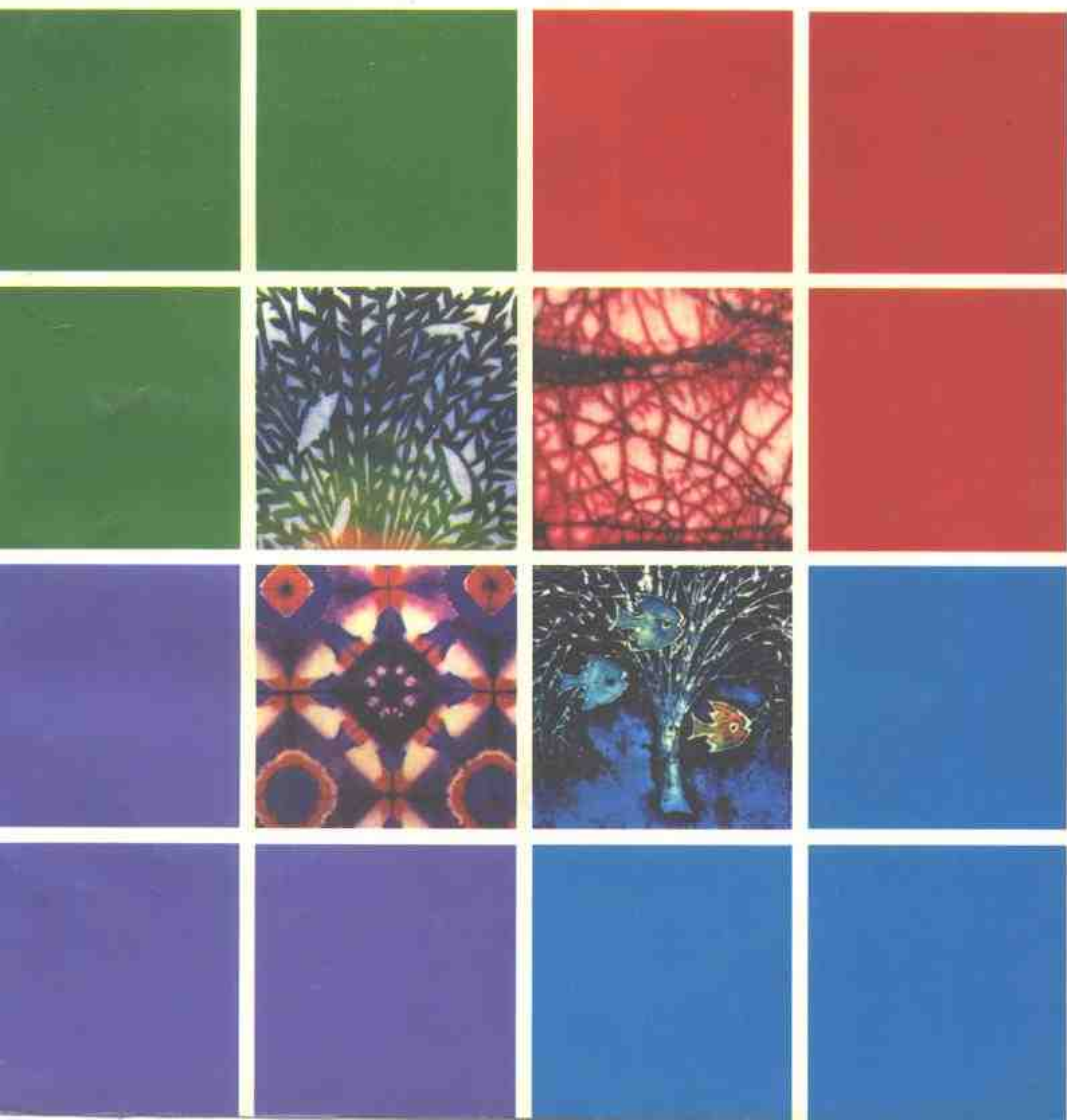


禁用染料及其代用

陈荣圻 王建平 编著

中国纺织出版社



DF 41/01
禁用染料及其代用

陈荣圻 王建平 编著



中国纺织出版社

内 容 提 要

本书以纺织生态学的观点评述因德国环保法令而受到禁用和限制的染料,系统说明染料分子结构与其有害性的关系,并从近年染料发展的动向提出禁用染料的代用品种。本书还介绍印染助剂的禁用和限制及其代用品,以及纺织品上有毒物质的检测分析技术。

本书可供纺织工业、染料工业及纺织品进出口部门的人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

禁用染料及其代用/陈荣坪,王建平编著. —北京:中国纺织出版社,1996.3

ISBN 7-5064-1216-0/TS·1068

I. 禁… I. ①陈… ②王… I. ①染料,禁用-厂矿企业-名录②染料,代用-厂矿企业-名录 N.TS193.2

中国版本图书馆CIP数据核字(96)第02614号

中国纺织出版社出版发行

北京东直门南大街4号

邮政编码:100027 电话:010-4168226

中国纺织出版社印刷厂印刷 各地新华书店经销

1996年3月第一版 1996年3月第一次印刷

开本:850×1168毫米1/32 印张:9.5

字数:245千字 印数:1—5,000

定价:28.00元

前 言

近几年,在世界“绿色消费”浪潮的冲击下,世界各国都积极开发和生产有益于人体健康,有利于环境保护的产品,即“生态标志”产品。

1994年7月德国率先颁发禁止使用以联苯胺为代表的20余种致癌芳香胺制造及可分解出这些芳香胺的染料(至少118种)的法令,规定生产厂不得制造这些染料,进口商不得进口用这些染料制成的、并与人体接触的纺织品。

这一法令引起我国纺织工业、染料制造业和进出口公司的高度重视,这不仅关系到我国纺织品及染料的出口,也关系到有关行业如何提高环保意识等问题。因此,纺织印染工业对出口纺织品所应用的染料必须充分了解是否含有有毒物质,以防止误用而受到损失。本书根据染料的分子结构详尽地分析哪些染料属于禁用之列,解决染料生产和应用工作者迫切了解禁用染料的燃眉之急。

禁用染料代用品的开发和应用是当务之急,本书从近年来染料及助剂的发展出发,推荐了代用品种,列举代用品的分子结构式,并证明是无毒害的。

检测纺织品上生态有毒物质也是至关重要的,本书详细介绍了它们的分析方法。这一部分由上海市合成纤维研究所副所长(原南方科技测试中心副主任)王建平高级工程师撰写;第一~四章由陈荣圻教授撰写,并对全书进行了统稿。

因限于水平,资料收集有限,有些观点是作者个人见解,谬误和不妥之处在所难免,敬希读者批评指正。

作 者

于1995年12月

目 录

第一章 纺织生态问题	(1)
第一节 纺织生态学概述.....	(1)
第二节 纺织品生态标签.....	(2)
一、纺织品生态标签目的	(2)
二、纺织品生态标签	(2)
三、纺织品分类及检测内容	(4)
第三节 德国环保新法规及其它相关法令.....	(6)
第四节 德国环保法规和纺织品生态标签的 检测控制指标.....	(8)
一、禁止使用	(8)
二、极限值.....	(14)
第二章 禁用染料	(19)
第一节 概述	(19)
第二节 含有致癌芳香胺的禁用染料	(20)
一、直接染料.....	(21)
二、酸性染料.....	(62)
三、分散染料.....	(75)
四、不溶性偶氮染料色基与色酚.....	(83)
五、碱性染料及氧化显色基.....	(87)
六、活性染料及还原染料.....	(87)
七、涂料(颜料).....	(89)
八、硫化染料.....	(91)
九、结束语.....	(96)
第三节 重金属离子对染料的影响.....	(102)

一、染料中重金属离子限量	(102)
二、金属络合染料	(103)
三、合成染料过程中添加剂的影响	(121)
第三章 代用染料	(132)
第一节 概述	(132)
第二节 直接染料	(133)
一、二氨基化合物	(135)
二、多偶氮型直接耐晒染料	(145)
三、三聚氰酰氨型	(147)
四、D 型直接混纺染料	(148)
五、反应性直接染料	(151)
第三节 酸性染料	(156)
第四节 活性染料	(161)
一、禁用活性染料的代用	(161)
二、活性染料的发展概况	(162)
三、活性基的发展	(164)
四、竭染用活性染料的染色特征值—— <i>SERF</i> 值	(165)
五、KE 型活性染料	(170)
六、KN 型和 ME 型活性染料	(174)
第五节 分散染料	(180)
一、禁用分散染料的代用	(180)
二、分散染料的发展	(185)
第六节 其它染料	(187)
一、冰染染料色基与色酚	(187)
二、涂料	(188)
三、硫化染料	(189)
第四章 环保法规对印染助剂的影响和对策	(190)
第一节 印染助剂的生态评估	(190)
第二节 MAK(Ⅱ)A1 组及 A2 组芳香胺的影响	(192)

一、聚氨酯(PU)涂层剂	(192)
二、净洗剂 LS	(195)
第三节 甲醛的影响	(196)
一、树脂整理剂	(196)
二、固色剂	(206)
三、防水剂	(210)
四、阻燃剂	(211)
五、柔软剂	(214)
六、自交联粘合剂	(215)
七、分散剂(扩散剂)	(215)
八、其它含甲醛助剂	(216)
第四节 重金属离子的影响	(218)
一、溴—锑系阻燃剂	(218)
二、防水剂	(218)
三、在染整加工过程中用的重金属盐类	(219)
第五章 纺织品生态与毒物监测的分析技术	(220)
第一节 纺织品生态与毒物的监控	(220)
一、纺织品加工及其对环境和人体的生态与毒性 问题	(220)
二、纺织品生态毒性物质的来源及其危害	(221)
三、纺织品生态毒性物质监测分析的适用技术	(224)
第二节 纺织品上游离甲醛含量测定方法	(226)
一、我国国家标准——树脂整理织物释放甲醛 测定方法(GB2912—82)	(226)
二、美国国家标准——织物释放甲醛的 测定(AATCC112—93)	(228)
三、GB2912 与 AATCC112 和 JIS L1041 的比较	(231)
第三节 纺织品上痕量重金属含量测定方法	(233)
一、痕量金属测定的适用技术	(233)

二、纺织品上重金属含量测定方法——AAS 法	(238)
三、等离子体发射光谱法(ICP)	(241)
第四节 纺织品上残余农药及防霉、防腐等特种处理剂	
测定方法	(245)
一、各种适用方法概述	(245)
二、气相色谱(GC)分析技术简介	(246)
三、残余农药和防霉剂分析实例	(250)
第五节 纺织品上禁用染料的检出方法	(257)
一、适用方法概述	(257)
二、样品的预处理	(259)
三、薄层层析色谱(TLC)法	(260)
四、气相色谱(GC)法	(263)
五、高效液相色谱(HPLC)法	(264)
六、气相色谱—质谱(GC—MS)联用法	(267)
附表一 部分禁用染料的代用品	(275)
附表二 受致癌芳胺的同分异构体影响的染料	(285)

第一章 纺织生态问题

第一节 纺织生态学概述

近年来,国际上对环境质量的恶化与生态平衡的失调十分关切,广泛注视空气与水的污染问题。日本与瑞典在 60 年代发生严重的汞中毒事件,促使工业化国家研究其它痕量重金属对于环境可能产生有害的影响。化学致癌物引起染料生产与应用者更多的关注,作为染料中间体的芳胺,已被一些国家的政府机构列为可疑致癌物。

近年来,西欧的消费者们认为,他们已暴露在自己穿着的衣物,尤其是成衣产品所带来的不可估计的危险之中,称之为“衣服毒素”和“衣橱内的化学品”。由此出现了“纺织生态学”。

纺织生态学比较全面的概念应包括纺织品的生产、消费者的影响和处理生态学三个方面。这三个方面中最早引起注意的是纺织品如何处理的问题,例如通过再循环、倾至垃圾堆里、焚化等方式;纺织品上的染料和各种助剂将会产生什么情况;采用确保对环境造成尽可能少的影响的方式。这就是处理生态学的内容。

生产生态学,在广义的范围内包括:天然纤维的栽种和收获,以及肥料、植物保护剂、生长调节剂和落叶剂的使用;用纺织化学品如染料、助剂和其它处理剂制造纺织品;成衣的生产。

消费者生态学,即纺织品在使用过程中和衣物穿着时,所含物质对消费者健康的影响。

第二节 纺织品生态标签

一、纺织品生态标签目的

为了解决纺织生态学这个问题,需要用一种标记来告诉消费者,该纺织品上无有害物质。生态标签是对消费者在生态问题上提供某种形式上的保证,即他们购买的纺织品不会带来任何生态和毒素的危险。生态标签至少有以下两个目的。

(1)使消费者、零售商、成衣制造厂便于选择对生态有利的纺织品。

(2)强制纺织部门去开发有毒化学品的替代物,以便转向可取代的、环境方面健康的生产和加工方法,并供应较多的对生态有利的纺织品种。

具有“生态标签”的产品,因为对人体健康和环境不产生不良的影响,因而受到人们的欢迎。在许多实施生态标签的国家中,把“生态标签”视为一种非关税壁垒,禁止非生态标签产品进口,因而使部分奇品出口受到阻碍。

二、纺织品生态标签

纺织品某些品质特征是用品质标签来标明的,许多标签经常被使用,尤其是用于天然纤维,如天然棉纤维、纯羊毛、纯麻及纯真丝的标签见图 1-1



天然棉纤维



纯羊毛

图 1-1



纯麻



纯真丝

图 1-1 天然纤维品质标签

近几年,世界各国的一些企业和生产厂都积极开发对身体健康有益无害,有利于环境保护的“生态标签”产品。自 20 世纪 90 年代开始,一些欧洲国家,特别是德国、芬兰、瑞士、瑞典、奥地利等国对纺织品提出了更高的要求,即对人体健康和环境保护的新要求,尤其重视纺织品对人体健康的影响,并进行了深入的研究。1991 年奥地利纺织研究院对纺织品中有害物质进行了测试;1991 年德国海恩斯坦研究院(Hohenstein Research Institute)也进行了同样的测试。从而为生态标签规定了检测内容和建立测试标准。

1991 年底,维也纳的奥地利纺织研究院(Austrian Textile Research Institute)设计出生态—纺织品标准 100 (Oko-Tex Standard 100),德国海恩斯坦研究院采纳了该标准,并由“国际纺织品生态研究和检验协会”(International Association for Research and Testing in the field



图 1-2 Oko-Tex Standard 100 标签

of Textile Ecology)颁布。该协会在所有欧洲国家的 13 个独立的研究院中几乎均有检验实验室,可进行“Oko-Tex”的研究测试工作。并由德国纺织协会资助。Oko-Tex Standard 100 是使用最广的国

际性生态标签,见图 1-2 所示。

标记内写明“按 Oko-Tex 标准 100 毒性检测确认合格的纺织品”。为获得一张“Oko-Tex”的证明,制造商们必须保证他们的全部产品都符合已认可的合格样品。无论何时,协会可在生产或销售场地对挂有“Oko-Tex”证明的产品随机抽样检查。

除此之外,还有其它一些生态标签。例如:德国“消费者和环境保护纺织品协会”(Association for Consumer-friendly and Environmentally Sound Textile)的 MUT (Markenzeichen Umweltschonende Textilien)是对生产工艺设定的一种标签;MST (Markenzeichen Schadstoffgeprüfte Textilien)是对消费者设定的纺织品标准的一种标签。1993 年 3 月 29 日,MST 已决定放弃原有的标记,认可 Oko-Tex 标记。其它生态标签如图 1-3 所示。图 1-3 中(1)Eco-Tex 为 Scotdic 纺织染料有限公司标签;(2)GuT 为环保安全地毯组织标签;(3)EU 为欧共体生态标签和生态审核;(4)Tox Proof 为莱茵区技术安全组织制定的标签。

当前,我国政府对“生态标签”产品也十分重视。1993 年 5 月,中国环保标志产品认证委员会正式成立,是代表我国政府对环保标志产品实施认证的唯一合法机构,到目前为止,已有 11 个企业的 18 个产品获得环保标志认证,其中包括四种纺织产品。这四种产品大部分为未经印染的丝绸,故不存在致癌化学品,而对印染纺织物尚未制订出具体检测指标。

三、纺织品分类及检测内容

(一)纺织品分类

“Oko-Tex 标准 100”根据纺织品及衣服类别,标准号从 101~116 分类为:101 纺织织物;102 衣服辅料;103 衣服;104 婴儿衣服用织物;105 婴儿衣服辅料;106 婴儿衣服;107 地毯织物;108 墙壁装饰织物;109 家具织物和窗帘;110 装璜织物;111 毯子和垫子;112 床单;113 床垫;114 家用纺织品;115 纱线;116 皮革。

欧洲国家另外一些公司,如德国 Otto 和 Steilmann 等,参照



(1)



(2)



(3)



(4)

图 1-3 几种生态标签

Oko-Tex 标准 100, 将衣服类纺织品又可分为:

A 类: 不与皮肤直接接触的衣服, 如外衣、外裤、裙子、运动衣、衣服衬布等。

B 类: 与皮肤直接接触的衣服, 如内衣、衬衫、睡衣、短统袜等。

C 类: 婴幼儿衣服。

(二) 检测内容

Oko-Tex 标准 100 为了告诉消费者在纺织品上无有害物质, 规定的检测内容包括甲醛、多氯联苯酸碱度(pH 值)、重金属、杀虫剂、五氯苯酚防腐剂、有机氯载体、染色牢度以及可以分解出

* IAKC (II) A1 及 A2 组中胺类的偶氮染料及其它致癌染料。

第三节 德国环保新法规及 其它相关法令

1895 年德国医生 Rehn 报道,在品红制造工厂内发现有人得了膀胱癌,现在已认识到联苯胺和乙萘胺是对人类最具烈性的致癌物。芳胺与重金属的有害性,越来越被人们所重视。1967 年,英国致癌物管理条例禁止制造与使用乙萘胺、联苯胺、4-氨基联苯、双氯联苯胺、邻联甲苯胺和联大茴香胺。1974 年,美国职业安全与保健管理局 (OSHA, The U. S. Occupational Safety and Health Administration) 指明 14 种有机化合物为致癌物,其中包括美国致癌物质管理条例上所列的前面 6 种,再加上 4-二甲氨基偶氮苯,这 7 种芳胺都是染料中间体。在日本也有类似的限制,并纷纷成立研究染料对于生态影响的机构。例如,包括欧洲和日本等国在内的染料制造工业生态和毒理研究协会 (ETAD, The Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing Industry),正在了解染料对于健康与环境的影响,规定了染料中重金属指标。美国染料制造厂协会 (ADMI, American Dye Manufacturers Institute) 的生态委员会独立地研究染料与助剂对于环境的影响,确定了各类商品染料中金属杂质的浓度范围。

但是,德国环保法规作为法令是首次在国际上公布,而且是由染料扩大到纺织品。德国环保新法规的内容如下:

德国于 1992 年 4 月 10 日颁布了“食品及日用消费品法”,在其第 30 节中明确指出:

(1) 禁止生产那些因含有有毒或受污染物质而使消费者在使用时威胁健康的消费品。

(2) 禁止销售那些因含有有毒或受污染物质而使消费者在使用时威胁健康的消费品。

这是第一部有关消费品生态安全的法规,它规定禁止使用可以分解成 MAK(Ⅲ)A1 及 A2 组中胺类的偶氮染料。MAK(Maximum Arbeitsplatz Konzentration 的简写,意为被允许的最大浓度)第Ⅲ类 A1 及 A2 组芳胺是德国联邦健康总署每年公布的致癌物质名单。当时属 MAK(Ⅲ)A1 类(对人体疑有致癌性)为 4 种,A2 类(对动物疑有致癌性)为 11 种。

1994 年,德国联邦政府在联邦参议院回答质询时明确指出:“用于纺织品的受联邦法律控制的化学品是对身体有害的物质。”并且还指出:“当前,还不能精确地估计,消费者在穿着含有纺织品助剂的衣服时,是否会受到影响,及影响有多大。”并于 1994 年 7 月 15 日颁布了“食品及日用消费品法”第二修正案,或称为“改进德国生理学接触法案”。法案禁止使用可以通过一个或多个偶氮基分解而形成 MAK(Ⅲ)A1 及 A2 组芳胺类,其中 A1 组的 4 种芳胺不变,A2 组增加为 16 种芳胺,总计 20 种芳胺。并规定从 1995 年 1 月 1 日起,那些可以通过一个或多个偶氮基团分解而形成所列 20 种致癌芳胺类中任一种的偶氮染料,不得再用于显然并非是短期接触人体的物品的制造。从 1995 年 7 月 1 日起,那些使用这些有害染料染色及印花的纺织品不得再在德国销售。1994 年 12 月,德国联邦议会又通过了第三修正案,主要是将两个截止期各延长半年,即从 1996 年 1 月 1 日起禁止销售。这是由于德国国内对禁用哪些染料和用什么染料去取代尚无定论。1995 年 7 月 20 日,又颁布了第四修正案的草案,其中,将那些由于 MAK(Ⅲ)A1 及 A2 组致癌芳胺而禁用的染料所加工的纺织品的销售期延期至 1996 年 9 月 30 日止;由此受禁用的颜料所加工的纺织品的销售期则延期至 1998 年 9 月 30 日止。

欧洲经济共同体保健委员会也宣布了另两种芳胺为疑有致癌性。在欧共体 EU 指令 67/1548 附录 C2 级定为致癌物质。德国危险品法第三修正案已将此列出,目前,第四修正案已确认,因此,总计为 22 种芳胺,如表 1-1 所示。

除此之外,还有德国有关纺织品进口及销售的其它法律,如1993年10月26日颁布的危险品法和1993年10月20日颁布的化学品禁令中对某些纺织助剂等均有限制及禁用。

第四节 德国环保法规和纺织品生态 标签的检测控制指标

一、禁止使用

(一)可以分解成 MAK(Ⅲ)A1 和 A2 组中芳胺类的偶氮染料(表 1-1)

偶氮染料本身不会对人体产生有害的影响,但含有致癌芳香胺的偶氮染料的织物与人体长期接触,染料被皮肤吸收,并在人体内扩散。由于正常的代谢过程释放的物质混合在一起,并发生还原反应形成致癌的芳香胺,经过人体的活化作用使人体细胞的脱氧核糖核酸(DNA)发生结构与功能的改变,成为人体病变的诱发因素,从而诱发癌症或引起过敏。

根据所列 22 种芳胺,大致存在以下规律:

(A)氨基位于萘的 2 位和联苯对位的化合物,均有较强的致癌性,如在萘的 1 位和联苯间位有较弱活性,而在联苯邻位无活性。

(B)苯环中氨基的邻位或对位为甲基、甲氧基、氯基所取代的化合物有致癌性。

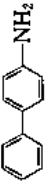
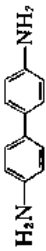
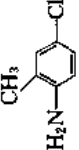
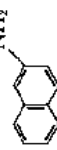
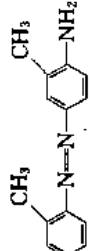
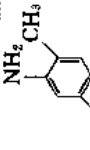
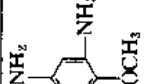
(C)氨基位于偶氮苯、二苯甲烷、二苯醚及二苯硫醚对位的化合物也有致癌性。

(D)这些芳胺均为非水溶性的。

(二)致癌染料

染料本身是否致癌是人们关心的问题,现已证实,表 1-2 中所列的染料,不需要经过还原裂解为致癌芳胺,即能对动物致癌。

表 1-1 MAK/A1 及 A2 组芳胺及结构

序号	化 学 名 称	毒 性 类 别	结 构 式	CA 代 号
1	4-Aminodiphenyl 4-氨基联苯	I A1		94-67-1
2	Benzidine 联苯胺	I A1		92-87-5
3	4-Chloro-2-toluidine 4-氯-2-甲基苯胺	I A1		95-69-2
4	2-Naphthylamine 2-萘胺	I A1		91-59-8
5	O-Aminozotoluene (邻氨基偶氮甲苯) 4-氨基-3,2'-二甲基偶氮苯	I A2		97-56-3
6	2-Amino-4-nitrotoluene 2-氨基-4-硝基甲苯	I A2		99-55-8
7	2,4-Diaminoanisole 2,4-二氨基苯甲醛	I A2		615-05-4