



Modern Testing Services (Germany) GmbH

Einsatz fluorierter Stoffe in der Textilindustrie

Dr. Dieter Sedlak
MTS Germany
Augsburg
Mai 24, 2011



Einsatzgebiet funktionaler Fluorpolymere früher Fluorcarbonharze genannt

- ◆ Zweck: Öl-, Wasser- und Partikel-Abweisung
- ◆ Bekleidungstextilien
- ◆ Schuhtextilien und Leder
- ◆ Heimtextilien wie z.B. für Möbelbezugsstoffe
- ◆ Automobiltextilien, Innenraum und Technik
- ◆ Technische Textilien wie z.B. Filterfilze/vliese
- ◆ Und Sonderapplikationen
- ◆ Seit den frühen 70iger Jahren weit verbreitet



Drei verschiedene Synthesewege

- ◆ Elektrofluorierung zu modifizierten Perfluoralkylsulfonaten und -amiden und finale Vernetzung oder Polymerisation
- ◆ Telomersynthese über C_2F_5J und $CF_2=CF_2$, nachfolgende Funktionalisierung zu Rf-alkenen, -alkoholen, -mercaptanen, -acrylaten, -diolen und finale Polymerisation dieser zu Perfluorpolyacrylaten bzw. Perfluorpolyurethanen
- ◆ Synthese von einfachen oder copolymeren PTFE bzw. HFEP etc. Polymeren



Formulierung dieser Polymere als Textilhilfsmittel

- ◆ Perfluoriertes Polymer in Lösemittel oder direkt
- ◆ Zusatz von Emulgatoren bzw. Dispergatoren
- ◆ Abdestillation der Syntheselösemittel
- ◆ Zusatz von weiteren Lösemitteln wie Glykolethern, Alkoholen, Estern
- ◆ Zusatz von weiteren Stellmitteln
- ◆ Zusatz von blockierten Diisocyanaten als Crosslinker für Polymere und textiles Substrat
- ◆ Anwendung dieser Formulierung in der Textilveredlung



PFOS/PFOA/APFO/Telomer Restgehalte früherer Zustand

- ◆ PFOS wurde früher als Emulgator eingesetzt aber war auch gleichzeitig Syntheseverunreinigung (1-5 %)
- ◆ APFO wurde und wird als Dispergator für PTFE/HFEP Formulierungen verwendet (1-5 %), heute jedoch weitestgehend vor Auslieferung extrahiert
- ◆ PFOA wurde niemals direkt in der Mehrzahl der modifizierten Fluorpolymere für Textil eingesetzt
- ◆ PFOA war eine Spurenverunreinigung von der Telomersynthese (Oxidation durch Peroxide) 1- 100 ppm
- ◆ Telomere werden mit 0.1 – 1 % gefunden



PFOS/PFOA/APFO/Telomer Freisetzung

- ◆ Wasserpfad und Arbeitsplatz direkt vernachlässigbar
- ◆ Luftpfad kann relevant sein, Beispiel:
- ◆ 100 g/l in Rezept, 100 % Rezeptaufnahme
- ◆ 100 g/kg Aufnahme Textil
- ◆ 1 % Resttelomer, 0.001 % PFOA
- ◆ 1 g Resttelomer/kg Textil, 1 mg PFOA/kg Textil
- ◆ Bei LWV 20 m³/kg Abluft/Textil:
- ◆ 50 mg Telomer/m³ und 0.05 mg PFOA/m³
- ◆ Wenn als 100 % flüchtig angenommen
- ◆ Bei 5 % APFO theoretisch 2500 mg PFOA/m³



PFOS/PFOA/APFO/Telomer Restgehalte, heutiger Zustand

- ◆ PFOS in EU Textilproduktion nicht mehr existent
- ◆ PFOA Restgehalte bei C8 Telomer Produkten < 10 ppb
- ◆ APFO in PTFE Dispersionen extrahiert (< ??)
- ◆ APFO zersetzt sich beim Sintern bei ca. 300 °C ohnehin weitestgehend durch Decarboxylierung zu Rf-alkenen
- ◆ C8 Telomere werden mit < 0.1 % gefunden
- ◆ Hauptsächlich C8 Telomer B Alkohol bzw. seine Alkene und Jodide
- ◆ Telomer B Acrylate polymerisieren weitestgehend



C6 Telomertechnologie als Alternative??

- ◆ Prinzipiell ja auf Basis der Toxdatenlage
- ◆ PFHA entsteht wie PFOA als Verunreinigung < 100 ppb
- ◆ Aber C6 Telomere liegen teilweise sehr hoch 0.5 – 1 %
- ◆ Diese werden bekanntermassen partiell zu PFHA abgebaut
- ◆ Teilweise werden partiell chlorierte C6 Telomere gefunden
- ◆ Gem. Vorsorgeprinzip sollten die Gehalte weiter reduziert werden, wie schon bei C8 Technologie erfolgreich
- ◆ Telomere können auch in Wäschern abgeschieden werden
- ◆ Folge: Abbau zu PFHA/PFOA in Kläranlage



Eine analytische Provokation??

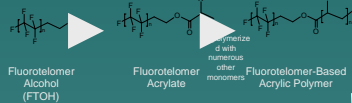
- ◆ Neue Methode von MTS Germany aus einem PFOA Projekt
- ◆ Derivatisierung von PFOA mit Methanol/Säure als PFOA-Methylester
- ◆ GC/MS Quantifizierung < 10 ppb
- ◆ PFOA kann somit säurekatalysiert auch mit Hydroxylgruppen von Baumwolle verestern
- ◆ Somit mögliche Unterbefunde mit LC/MS Methode??
- ◆ Wäre es möglich, dass PFCA's so auch an anderen Medien mit Hydroxylgruppen chemisch gebunden werden??



Modern Testing Services (Germany) GmbH

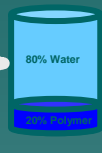
Fluorotelomer-Based Polymeric Products

- Fluorotelomer alcohols (FTOHs) are used to synthesize acrylic monomers which are then used to make acrylic polymers



Aqueous Dispersion of ...

- Polymeric Particles 100-200 nm
- Typical Polymeric Product
- wt.% Active Ingredient (~20-30%)
- wt.% Fluorine (~6-10%)
- ~500 ppm Residual Raw Materials



Introduction

- To better understand the environmental fate of residual unreacted fluorotelomer alcohol and PFOA that may be present in products, a study was conducted to determine their disposition in textile finishing.
- Fluorotelomer-based polymeric products are aqueous dispersions which are diluted in water then applied via a foulard to fabrics followed by drying whereby the polymer is affixed to the treated fabric providing oil and water repellency and stain resistance.
- The study sought to achieve mass balance for 8-2 FTOH and PFOA through the textile finishing process using a standard textile finishing pilot plant facility which fully replicates industrial practice and is suitable for spiking in fabric and quantify emissions through the stenter exhaust.

Materials

- Dräger Activated Carbon Air Sample Tubes
- Polyester woven Fabric
- Desaga and Krom-Schröder Pumps : For off-gas sub-volume sampling and air flow determination
- Werner Mathis 1/10-Scale Laboratory Stenter Frame
 - Dryer : 190°C, 1.5 minute Fabric Dwell Time



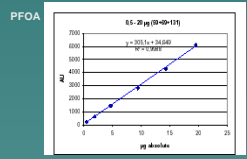
Exhaust Gas Sampling

Control Application

Methods

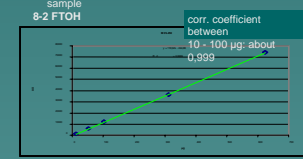
F(CF₂)₇COOH PFOA PFOA Determination Method

- Methyl Ester Determination by GC/MS
- Perkin Elmer GC with Autosystem XL, Quadrupole Detector and Headspace Autosampler (HS 40XL)
- Exhaust Gas & Fabric Sample Preparation
- Isokinetic Air Sampling
- Transfer medium to 20 mL sample vial Charcoal or Fabric (approx. 0.5 g)
- Add MeOH (15min)
- Add 90:20 MeOH:H₂SO₄ to 5 mL
- Heat at 55°C for 40 min.
- 8-2 FTOH Quantitation
- 4-5 point calibration; r₂ > 0.99
- Exhaust Gas
- LOD and LOQ dictated by sampling time; 0.2 mg absolute on charcoal
- Fabric
- LOD = 0.3 mg*kg⁻¹ ; LOQ = 0.5 mg*kg⁻¹

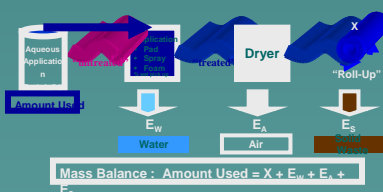


F(CF₂)₈CH₂CH₂OH 8-2 8-2 FTOH Determination Method

- Determination by GC/MS
- Perkin Elmer GC with Autosystem XL, Quadrupole Detector and Headspace Autosampler (HS 40XL)
- Exhaust Gas & Fabric Sample Preparation
- Isokinetic Air Sampling
- Transfer medium to 20 mL sample vial Charcoal or Fabric (approx. 0.5 g)
- Add 1mL Benzyl Alcohol
- Heat at 80°C for 40 min.
- 8-2 FTOH Quantitation
- 4-5 point calibration; r₂ > 0.99
- (10 - 600 mg absolute)
- Exhaust Gas
- LOD and LOQ dictated by sampling time; 5 mg and 8 mg absolute respectively
- All spiked material was present in the exhaust gas



Calibration Studies



Purpose

- To develop and demonstrate stenter operation, analytical methods and procedures for determining PFOA and 8-2 FTOH in exhaust air, treated polyester fabric and foulard application and processing through the pilot plant stenter.

Procedures

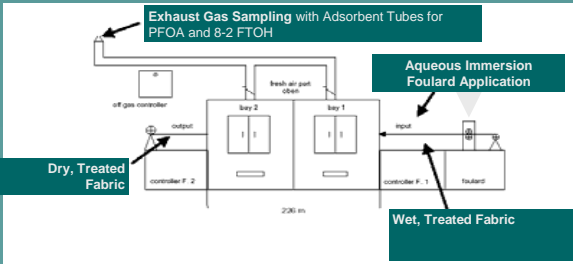
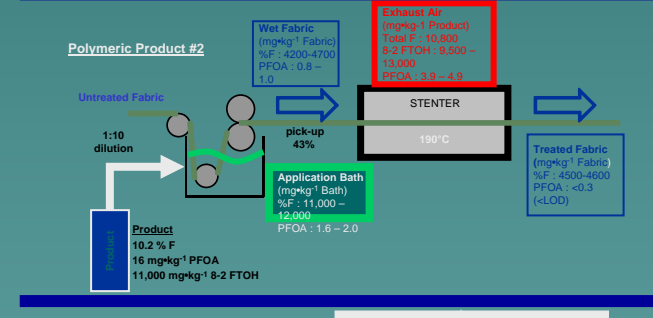
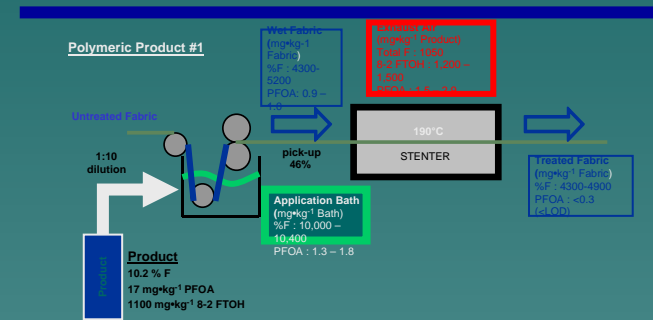
- Direct Spiking Experiments : 8-2 FTOH (dipropylene glycol/water) or PFOA (water)
- Charcoal Tubes, Polyester Fabric, Stenter Application to Fabric

Spiking Levels

- PFOA : 70mg·L⁻¹(900mg·m⁻³), 1 mg·L⁻¹(20mg·m⁻³) in Application Bath
- 8-2 FTOH : 11,000mg·L⁻¹(22mg·m⁻³), 1,000 mg·L⁻¹(1.6mg·m⁻³) in Application Bath

Results

- 90-110% recovery for both analytes over the desired calibration range was demonstrated for spiking to charcoal, spiking to fabric and application and processing through the stenter.



Summary & Conclusions

- The pilot stenter plant process, analytical methods and procedures for determination of the fate of 8-2 FTOH and PFOA were successfully demonstrated.
- Mass balance was demonstrated within experimental measurement variability.
- All 8-2 FTOH in Product was present in exhaust air samples.
- The majority (>95%) of the PFOA in Product was present in exhaust air samples. - C₇F₁₃H, a degradation product of PFOA, was observed and quantified in the air samples. - This closed mass balance for PFOA.
- No significant formation of 8-2 FTOH or PFOA through the textile finishing process

observed. This work was sponsored by the Telomer Research Program.

- PFOA and 8-2 FTOH present in fluorotelomer-based polymeric products are



Modern Testing Services (Germany) GmbH

Danke für Ihr Interesse und hoffentlich kehrt nun bald Ruhe ein beim Thema Fluorchemie in der Textilindustrie

- ◆ Dr. Dieter Sedlak
- ◆ Modern Testing Services (Germany) GmbH
- ◆ Modern Testing Global Ltd. HongKong
- ◆ Tel. +49 821 569796-10
- ◆ Mobile. + 49 179 2152407
- ◆ d.sedlak@mts-germany.eu
- ◆ www.mts-germany.eu
- ◆ www.mts-global.com