

绿色高分子材料





第一章 绪论



绿色高分子材料

相对于常规高分子材料来说，在材料合成、制造、加工和使用过程中不会对环境产生危害（如污染或破坏环境），也称环境友好高分子材料。



绿色高分子材料？

绿色



绿色化学

一、研究背景

1. 近代化学与化学工业的贡献

20世纪，化学与化学工业的发展为人类生存、生活质量的提高起着重要作用。

年代	产品名称	作用
1928	青霉素	人均寿命大大延长。
1913	合成氨	提高粮食, 果蔬产量。
1941	杀虫剂 DDT	
1921	乙烯	人类生产、生活的各个方面均得到了改善。
1930	聚氯乙烯	
1938	尼龙	
1939	顺丁橡胶	



2. 近代社会面临的社会危机

- 1) 消耗大量资源；
- 2) 产生许多有毒有害物质。

传统的化学工业 “过度” 发展造成了严重的环境污染和生态破坏！

3、化学带来的污染

中国环境 10 问题

妈妈，这是我种的~哈哈...

- (1) 大气污染日益加重
- (2) 水域污染问题突出
- (3) 垃圾围城现象普遍
- (4) 噪声污染普遍超标
- (5) 水土流失难以遏止
- (6) 沙漠化不断扩展
- (7) 生物多样性减少
- (8) 水源短缺
- (9) 耕地资源减少
- (10) 森林资源供不应求



昵图网 www.nipic.com BY: weijingweijing

世界环境 10 问题

爱护家园犹如爱护自己的孩子

- (1) 全球气候变暖
- (2) 臭氧层的耗损与破坏
- (3) 生物多样性减少
- (4) 酸雨蔓延
- (5) 森林锐减
- (6) 土地荒漠化
- (7) 大气污染
- (8) 水污染
- (9) 海洋污染
- (10) 危险性废物



NO:20091221192402015953

大气污染

中国是世界上大气污染最为严重的国家，**1995年**大气污染造成的经济损失占总损失的**16.1%**。**1998年**，世界卫生组织曾对**53个国家**的**272个大城市**空气中的三种污染物（总悬浮颗粒物、二氧化硫、氮氧化物）指标作过统计调查，从而确定了世界十大污染城市名单。它们依次是：太原、米兰、北京、乌鲁木齐、墨西哥城、兰州、重庆、济南、石家庄、德黑兰



臭氧层破坏

臭氧层破坏意味着大量紫外线将直接辐射到地面，导致人类皮肤癌、白内障发病率增高，并抑制人体免疫系统功能；农作物受害而减产；破坏海洋生态系统的食物链，导致生态平衡的破坏。研究表明，臭氧层破坏与氟利昂分解时产生的氯原子有直接关系。



全球变暖

气温上升的原因：人类燃烧煤、石油和天然气，排放大量CO₂等温室气体。由于全球气候变暖，将会对全球产生各种不同的影响，较高的温度可使极地冰川融化，海平面每10年将升高6厘米，因而将使一些海岸地区被淹没。影响农业和自然生态系统，威胁人类生存



海洋污染

目前，世界海洋污染状况最严重的是波罗的海、地中海、日本的濑户内海、东京湾、美国的纽约湾等。在这些海域里，海洋生物大量减少，鱼、贝类濒于绝迹，有些已变成没有生命的“死海”



目前，我国大部分海域的水质基本保持良好状态。但近岸海域已受到不同程度的污染和生态破坏。特别是与大中城市毗连的海域、海湾、入海河口处的污染比较严重。

淡水资源紧张和污染

- 目前约有100多个国家被列为缺水国家。
- 全球约有**14**亿人喝不到安全的饮用水，有**23**亿人没有起码的卫生条件，每天有**6000**名儿童死于卫生不良引起的疾病。
- 中东**14**个国家中的**9**个已面临缺水困境，是世界上缺水国家最集中的地区。





联合国环境规划署发布的《全球环境展望四》综合报告指出，从全球范围而言，**污染的水源是人类致病、致死的最大单一原因**。世界卫生组织（WHO）的一项调查显示：

- ◆全世界80%的疾病是由饮用被污染的水而造成。
- ◆全世界50%儿童的死亡是由于饮用水被污染造成。
- ◆全世界平均每年有4260亿吨工业废水和生活废水排入水体，多数河流和湖泊都受到不同程度的污染，其中约有40%的河流受到较为严重的污染。

土地沙化

- ◆全球陆地面积占**60%**，其中沙漠和沙漠化面积**29%**。
- ◆全世界每年有**600**万公顷土地沙漠化，其中**320**万公顷是牧场，
- ◆**250**万公顷是依靠降雨的耕地，**12.5**万公顷是灌溉耕地。土地沙漠化使近**1/6**的人口生存环境受到影响。经济损失每年**423**亿美元。





中国的土地沙漠化问题之严重更是令人触目惊心!

近20年来我国土地沙化面积，平均以每年**2460**平方公里的速度扩展，这相当于**每年损失一个中等县的区域面积**。

我国荒漠化的土地面积高达**280**多万平方公里，占我国国土面积的近**1/3**。**每年因荒漠化造成的直接经济损失达540亿元**。

森林锐减

◆全球森林面积的减少主要发生在20世纪50年代以后，其中1980年至1990年期间全球平均每年损失森林995万公顷，约等于一个韩国的面积，森林正以平均每年4000平方公里的速度消失。

◆近100年来，中国的森林面积已经减少了50%，木材蓄积量减少了33%；森林覆盖率为13.92%，不到全世界森林覆盖率30%的一半，居世界第100位左右。



生物多样性减少

目前地球上大约有1000万~3000万种生物物种。然而由于生态环境的破坏，地球上生物物种灭绝的速度比历史上任何时候都快：

每年大约有5万个物种灭绝，平均每天灭绝的物种达140个。估计到21世纪初，全世界野生生物的损失可达其总数的15%~30%。



酸雨成灾



酸雨腐蚀前后的水稻



1702年

1969年



- ◆酸雨降落到河流、湖泊中，会妨碍水中鱼、虾的成长以致鱼虾减少或绝
- ◆导致土壤酸化，破坏土壤的营养，使土壤贫脊化，危害植物的生长，造成作物减产，危害森林的生长。
- ◆腐蚀建筑材料，有关资料说明，近十几年来，酸雨地区的一些古迹特别是石刻、石雕或铜塑像的损坏超过以往百年以上，甚至千年以上
- ◆全球三大酸雨区美国和加拿大地区、 北欧地区、 中国南方地区。
- ◆我国重庆、贵州、长江三角洲、珠江三角洲雨水的pH值经常在4左右。

全国每年由于酸雨污染造成的经济损失达200亿元左右。

有毒的化学品和危险废物

- ◆ 全世界每年排放的各种工业废弃物和城市生活垃圾约有100亿吨，其中5%-10%属于危险废物。
- ◆ 我国2002年生活垃圾年产量约为1.36亿吨，工业固体废物9.5亿吨，其中化学品等危险废物约1000万吨。由于缺乏有效处理，
- ◆ 我国历年的垃圾存量已超过60亿吨，全国660多个城市中有2/3处于垃圾包围之中。






环境污染对人体的危害



- ◆ 环境污染导致生活环境中的致癌物质越来越多。
- ◆ 1991年至2000年，我国城市居民中的癌症死亡率上升了**18.31%**，农村居民中死亡率上升了**11.03%**。
- ◆ 江苏省的癌症发病率更为严重，在全国癌症死亡率最高的前**30**个县中，江苏占了**9**个。全省每年有**12**万人死于癌症，占全国癌症死亡人数的**1/10**。



人类对待污染的对策

(1) 随意抛弃法:

人类社会的早期，人口密度小，生活水平低下，精神文明程度低下，垃圾少且易分解。因此当时的人类对垃圾的采取随意抛弃的方式。

(2) 深埋或遥远抛弃法:

随着人类社会的发展，随意抛弃的垃圾已成为人们的眼中之钉，因此人们则将垃圾深埋或到遥远的荒郊野岭去抛弃。这就是所谓的“眼不见为净法”。



(3) 异国他乡抛弃法

目前这已成为严重的国际问题，许多发展中国家都大力抵制这种“侵略”。因此异国他乡抛弃法是一种“侵略法”。

(4) 末端处理法

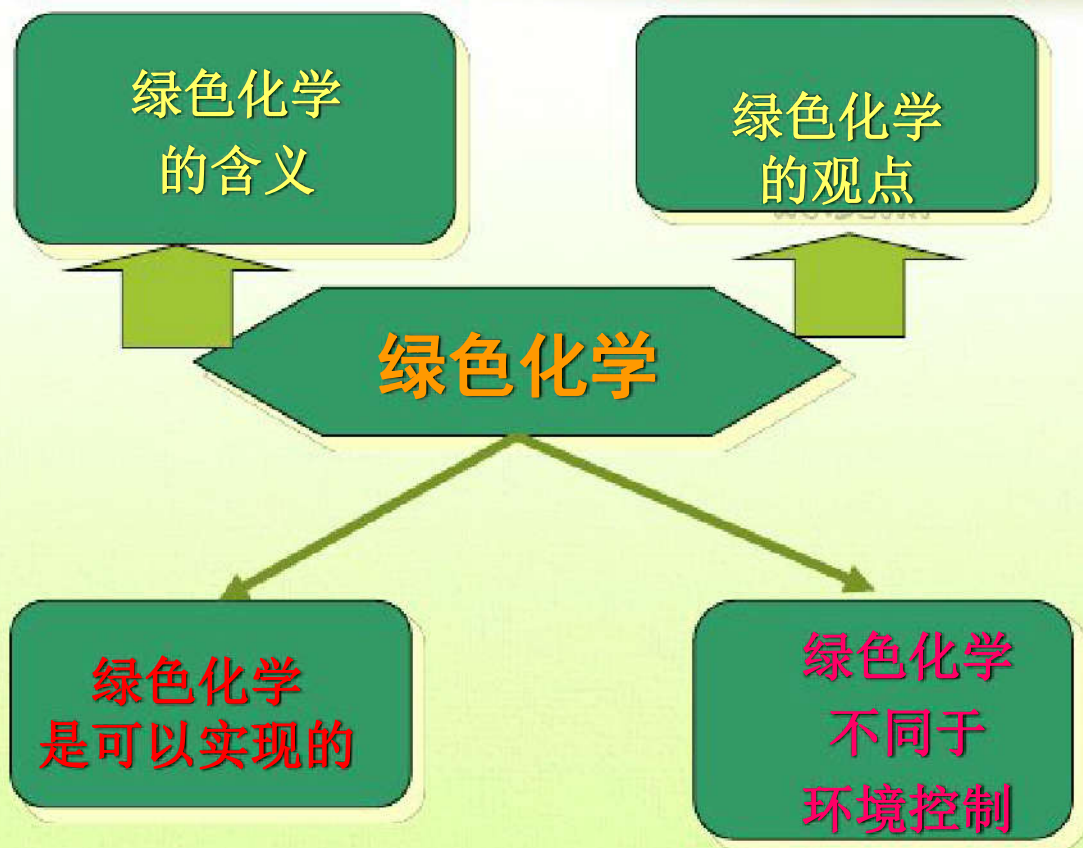
即生产的过程或生产出的产品出现污染了，马上进行处理。如：大气被污染了，马上进行大气污染治理；水被污染了，又进行水治理。这是一种消极被动的处理方法。

二、绿色化学简介



如果没有绿色化学, 在22世纪化学制造业将不复存在!

绿色化学的基本概念





绿色化学是当今国际化学科学研究的前沿。它吸收了当代物理、生物、材料、信息等学科的最新理论和技术，是具有明确的科学目标和明确的社会需求的新兴交叉学科。

传统的环境保护方法是治理污染，或曰污染的末端治理，也就是研究已有污染物对环境的污染情况，研究治理这些已经产生的污染物的原理和方法，是一种治标的方法。



绿色化学的目标

绿色化学的目标是：化学过程不产生污染，即将污染消除于其产生之前。实现这一目标后就不需要治理污染，因其根本就不产生污染，是一种从源头上治理污染的方法，是一种治本的方法。如何从源头上防止污染，从根本上减少或消除污染，提高反应的原子经济性，实现废物的“零排放”，这是绿色化学追求的首要目标。

绿色化学就是利用化学原理和方法来减少或消除对人类健康、社区安全、生态环境有害的反应原料、催化剂、溶剂和试剂、产物、副产物的新兴学科，是一门从源头上、从根本上减少或消除污染的化学。



如何实现绿色化学

- 绿色化学的目标就是追求完美 (通过逐步一个一个地克服一系列的困难).
- 在绿色化学中, 合成效率十分重要, 因为合成效率的高低不仅体现了合成方法的先进与否, 同时也体现了该过程在经济上可行与否。



对生产过程来说，绿色化学包括：节约原材料和能源，淘汰有毒原材料，在生产过程排放废物之前减降废物的数量和毒性。

对产品来说，绿色化学旨在减少从原料的加工到产品的最终处置的全周期的不利影响。绿色化学不仅将为传统化学工业带来革命性的变化，而又必将推进绿色能源工业及绿色农业的建立与发展。

因此，绿色化学是更高层次的化学，化学家不仅要研究化学品生产的可行性和现实应用，还要考虑和设计符合绿色化学要求、不产生或减少污染的化学过程。



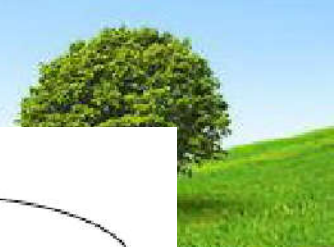
绿色化学与环境保护的差异

发展了很多有创造性的处理化学废物的方法；

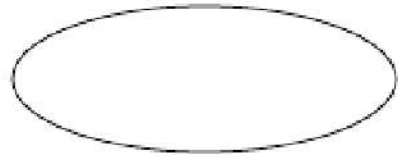
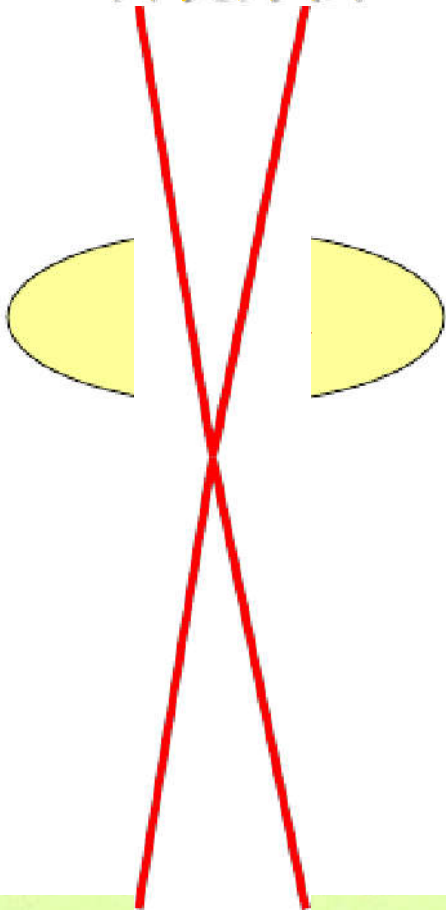
发展了许多减轻化学废物堆放场所危险性的方法以及弥补化学废物造成危害的方法；

发展了许多分析检测空气污染、水污染和土壤污染的方法和处理污染的技术；发展了许多控制污染物暴露的方法和技术。

但这些并不能称为是绿色化学。绿色化学是利用化学来预防污染，不让污染产生，而不是处理已有的污染物。



传统方法



面对不断增加的环境污染



科学观点：

- 绿色化学是化学学科的一个新兴领域，是化学基础内容的更新.
- 从环境友好、经济可行的绿色化学产品的设计出发，发展对环境友好、符合原子经济性的起始原料化学，提高化学反应的产率和选择性，或从新的起始原料出发，发展原子经济性的、高选择性的新反应来完成绿色目标产物的合成。



从经济观点看：

绿色化学为我们提供合理利用资源和能源、降低生产成本、符合经济可持续发展的原理和方法。

从环境观点看：

绿色化学提供了从源头上消除污染的原理和方法，把现有化学和化工生产的技术路线从“先污染，后治理”改变为“不产生污染，从源头上根除污染”。



为什么要大力 发展绿色化学





**是人类社会
可持续发展的
必然要求**

**是科学技术
和经济发展的
内在需要**

**大力发展绿色化学以满足人类社会可持
续性发展的需要！**



危机

环境
与
资源

需要

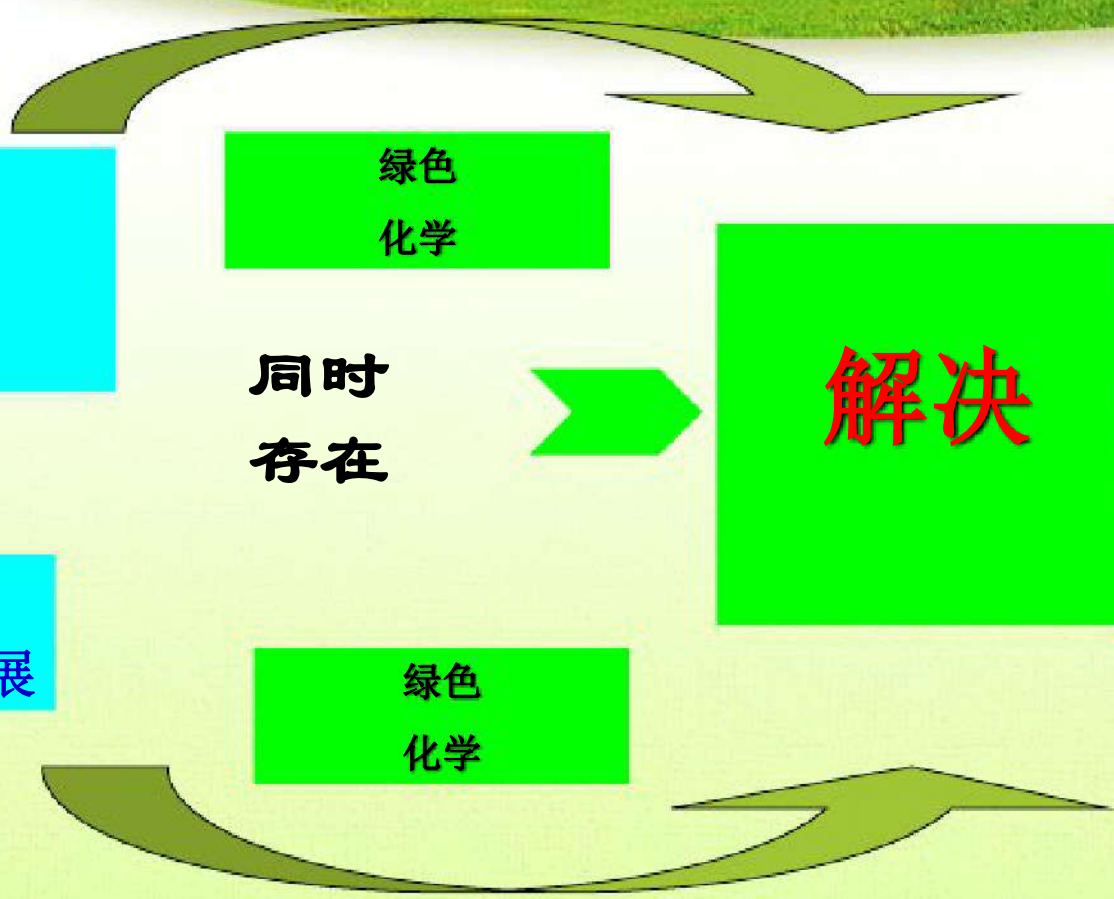
循环经济
可持续性发展

绿色
化学

同时
存在

绿色
化学

解决





大力发展绿色化学科学观点：

- 化学学科自身的发展应适应资源和社会需求的变化.
- 也应更新研究内容和方法.



经济方面

- 在整个工业体系中，化学工业占有很大的比例
- 要发展化学工业从而发展经济，就必须寻求新的原理和方法，发展新的技术，以降低化学品生产的显性成本和隐性成本。

环境方面：

- 绿色化学正好具有这个潜力。另外，对于一些行业，要治理其产生污染所需要的费用可能比它本身产生的效益还大很多，如果没有新的原理、新的技术，这些行业就只有破产关门。因此，必须大力发展绿色化学。



三、常见的绿色化学产品

绿色化学产品应该对人类健康和环境无毒害，这是对一个绿色化学产品的基本安求。当产品的原始功能完成后，它不应该原封个动地留在环境中，而是以降解的形式，或是作为其他产品的原料循环，或是作为无毒的物质留在环境中。这就要求在绿色化工产品设计中，产品功能与环境影响并重。对已暴露出来的一些化工产品污染问题，人类已经找到或正在研究解决办法。



- ① 为保护大气臭氧层，国内外研究化了几种氟氯烃的替代品作制冷剂。
- ② 为了消除农药对社会利人类的危害，开发了高选择性的、不含氯的新型杀虫剂。
- ③ 传统含磷洗衣粉中的洗涤助剂三聚磷酸钠，严重污染环境，而以4A沸石、层硅等替代磷酸盐作为洗涤剂助剂的无磷洗涤剂对人体与环境无害，成为绿色产品。
- ④ 我国目前每年废弃塑料3000万t，其中一次性快餐用具达100多亿只，大法回收降解，严重污染环境。开发可降解塑料是解决“白色污染”的可行办法，我国现已开发、生产出多种可降解塑料。



- 氟里昂和哈龙替代品
- 低毒杀虫剂
- 阻垢剂-聚天冬氨酸
- 可降解塑料



1、氟里昂和哈龙替代品



氟里昂(CFCs)和哈龙(Halons)对臭氧层的危害

人工合成的一些含氯和含溴的物质是臭氧层的“罪恶杀手”，最典型的是氟里昂哈龙。

氟里昂是氯氟烃类化合物的商业名称，缩写为CFCs，主要用于制冷剂、溶剂、塑料发泡剂、气溶胶喷雾剂及电子清洗剂等。哈龙是一类含溴的烃类衍生物，被用于制作灭火剂。这类化合物具有特殊的灭火效果，而且不导电、毒性低、无残留，在计算机房、文史博物馆、舰船、飞机等部门都有广泛应用。



CFCs替代物的开发

CFCs是人工合成化合物，由溴、氟、氯等元素取代烃中的氢原子，形成稳定结构，如甲烷的卤族衍生物CFC-11 (CFCl_3)，CFC-12 (CF_2Cl_2)，乙烷的卤族衍生物CFC-113 ($\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$)，CF-114 ($\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$)等。由于CFCs品种多、性能优越、应用面广，这给寻找其替代物的研究上作带来一定困难。

一般而言，CFCs替代物的选择要求：

- ①符合环境保护的要求
- ②符合使用性能的要求
- ③满足实际可行性的要求。



- 目前，可代替CFC-12在家庭制冷设备和空调设备中作为制冷剂的有HFC-134a (CF_3CFH_2)；
- 在工业制冷装置中以HCFC-22 (CHF_2Cl) 用来替代CFC-12；
- 发泡工艺以HCFC-141b (CFCl_2CH_3) 用来替代CFC-11。
- 代替清洗剂 CFC-113 的有 :HCFC-225ca ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$) 和 HCFC-225cb ($\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CHClF}$) 混合物等。



HFCs与HCFCs均为易挥发、不溶于水烃类衍生物。与CFCs相比，它们均含有C—H键，在低大气层(对流层)中，HFCs和HCFCs容易受到OH的进攻。HFCs不含氯，所以不具有与已证实存在的氯催化有关联的臭氧消失的可能性。虽然HCFCs含有氯，存在不容忽视的臭氧减少可能性，但研究表明其散发到平流层中的氯相对较少，它在对流层中就已降解，而臭气层主要存在于大气干流层中。这些降解产物的大气浓度都非常低，目前认为，这些浓度极低的化合物不会对环境产生不良影响。所有产物的最终消除过程是渗入雨、海、入的水中并发生水解，因此对环境是友好的。



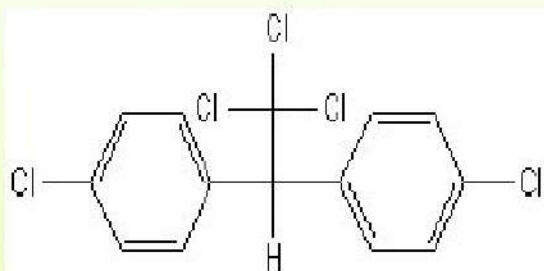
2、低毒杀虫剂



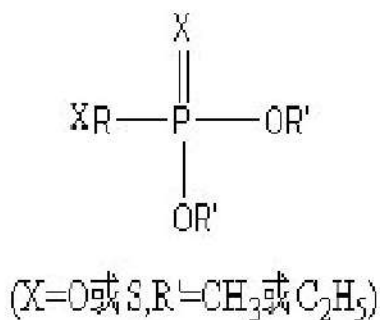
化学农药是人类研制出来的用来消灭病虫害的有效药物。据联合国粮农组织调查资料介绍，全球每年被病虫害夺去的谷物占收成的20%~30%，由此造成的经济损失高达1200亿美元。2001年，全球农药行销场销售额是310亿美元，其中除草剂占46%，杀虫剂占29%，杀菌菌占18%。据统计，如果停止使用化学农药，作物产量将减产30%，水果将减产78%，蔬菜减产54%，可见，农药是实现农业增产的重要手段。



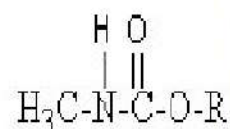
有机磷酸酯和氨基甲酸酯对环境的危害比有机氯农药（比如艾氏剂、狄氏剂和DDT）的危害相对较小，这是因为有机磷酸酯和氨基甲酸酯残留时间短不易进入食物链。



DDT



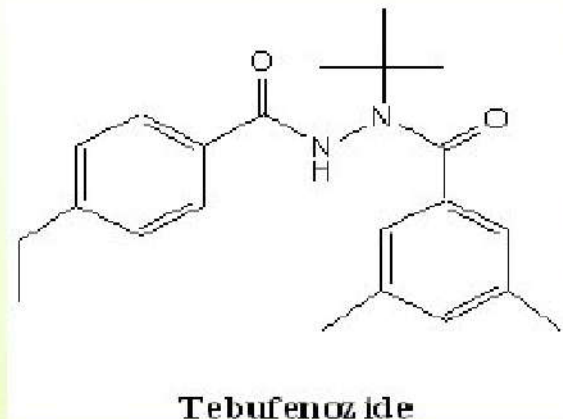
有机磷酸酯



N-氨基甲酸酯



Rohm&Hass公司已经投放市场的一种杀虫剂CONFIRM，是用Tebufenozide作为其活性组分。



- 这种杀虫剂可对毛虫、鳞翅目昆虫（包括蝴蝶和蛾）的幼虫起抑制作用。
- Tebufenozide对抑制害虫数量非常有效，并且对其它非鳞翅目昆虫无害。



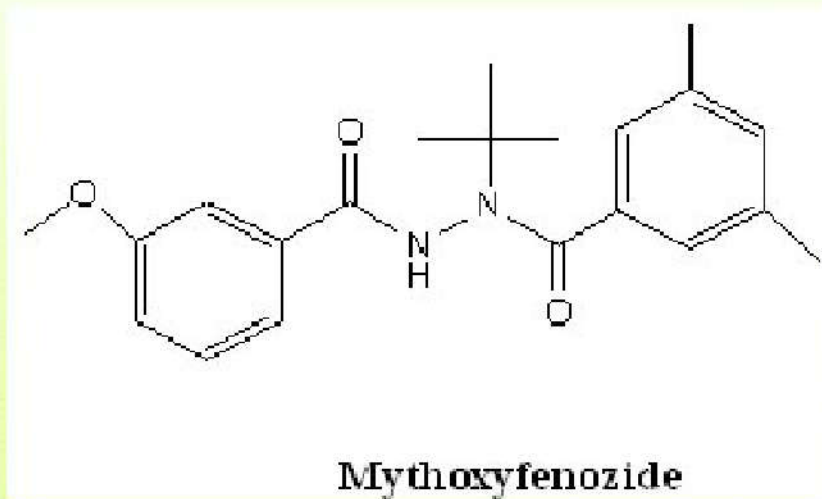
Rohm&Hass使用的含二乙酰基肼的另一类杀虫剂Halofenozide也是一种选择性杀虫剂。



- Halofenozide和Tebufenozide的作用原理相似，不过作用、对象不同，而是甲虫幼虫、夜盗蛾和结网毛虫。Halofenozide可用于草坪和高尔夫球场的绿地保护。与Tebufenozide一样，Halofenozide对非目标昆虫和人类很安全。



Rohm&Hass还发明了含二酰基肼的第三类杀虫剂Methoxyfenozide, 这种杀虫剂可抑制更多的昆虫, 并且比Tebufenozide更有效。





3、聚天冬氨酸作阻垢剂

- **水垢问题：**降低了锅炉、管道的流通量，阻碍热量传输，导致使用寿命缩短。水垢使这些系统不能有效的运转，增加了能耗，需要频繁的维护。
- **水垢来源：**硫酸钡，硫酸锶，硫酸钙和碳酸钙等水中不溶物质在锅炉管道、水泵、热水器和冷凝器中沉积、积累，形成。

例如：在矿井、印染、造纸、各种工业生产和油田生产中的给排水设备都会遇到此问题。

因此，工业用水通常需要使用**阻垢剂**，阻止水垢在管道、水泵、冷凝塔、锅炉、热水器中的积累。



聚丙烯酸酯PAC是最常用的工业阻垢剂之一，每年这种聚合物的使用量均很大。

它能作为阻垢剂是因为它在晶体表面有很强的吸附作用，附着在晶体的生长点上以阻止更多的不溶物沉积。

在这种应用中，**PAC**作为助剂和反沉淀剂，它能螯合金属离子，如硬水中的钙、镁离子，分散悬浮固体，阻碍它们沉淀在衣物上。

PAC基本上是无毒的，但它不能被降解，这造成了在废水处理设施中必须经常清除PAC的问题。

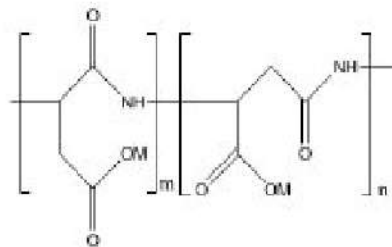


聚天冬氨酸是无毒且与环境友好的化学品。作为一种聚氨基酸，其经生物降解性能测定，能被归类为生物可降解的化学品。1996年首届美国总统绿色化学挑战奖小企业奖授予Donlar公司，就是因其开发了两个高效工艺以生产聚天冬氨酸。

分子式： $\text{HO}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3\text{M}_2)_n\text{H}$

$\text{M} = \text{H}, \text{Na}, \text{NH}_4, 1/2\text{Ca}, \text{K};$

结构式：





聚天冬氨酸可以螯合钙、镁、铜、铁等多价金属离子，尤其能够改变钙盐晶体结构，使其形成软垢，可以用于工业循环水、锅炉水、反渗透水、油田水、海水淡化等水处理领域。在高硬度、高碱度、高pH值、高浓缩倍数系统中表现卓越，阻垢效果优于常用含磷阻垢剂。



- 聚天冬氨酸还能在油田生产中用做防腐剂并最终取代目前使用的有毒性的胺类防腐剂
- 聚天冬氨酸还可用在农业生产上，作为**营养吸收剂**。

使用聚天冬氨酸后，农作物可以更有效的吸收肥料和营养物，这样农业生产中可以少施肥料，减少化学品进入环境。



4、可降解塑料

塑料是应用最广泛的材料之一，1998年世界塑料产量约1.5亿t，我国2002年塑料制品产量已达到1400万t，塑料下日益广泛地渗透到各行各业和人们的日常生活中，成为现代社会不可缺少的重要高分子材料，其中又以包装材料应用最为广泛。随着塑料用量的与日俱增，废弃塑料所造成的“白色污染”已成为世界性公害，而其固有的不可降解性是造成环境污染的主要原因。



1) 可降解塑料的种类及用途

降解塑料是指一类其制品的各项性能可满足使用要求，在保存期内性能不变，而使用后在自然环境条件下能降解成对环境无害物质的塑料。

塑料的降解是指因化学和(或)物理因素和(或)微生物作用引起的构成塑料的大分子链断裂的过程。塑料暴露于氧、水、热、光、射线、化学试剂、污染物质(尤指工业废气)、机械力(风、沙、雨、波、车辆交通等)以及微生物等环境条件(因素)下的大分子链断裂过程被称为环境降解。



降解使塑料相对分子质量下降，物性降低，直至丧失可实用性，这种现象也被称为塑树的**老化**（有时也称为劣化）**降解**。降解塑料的降解主要包括生物降解、光降解和化学降解。这三种主要降解过程相互间具有增效、协同和连贯作用。例如，光降解与氧化降解常同时进行并相互促进；生物降解更易发生在光降解过程之后。



2) 降解塑料主要用于两个领域:

➤ 原来使用普通塑料的领域，使用或消费后的塑料制品难于回收，并对环境造成危害。

如农用地膜和一次性塑料包装制品

➤ 以塑料代替其他材料的领域

如降解塑料可带来方便，育苗钵、热带雨林造林用苗木固定材料。



3) 生物降解塑料

生物降解塑料是指在自然环境中通过微生物的生命活动能很快降解的高分子材料。

凡适合于微生物生长的环境因素均有利于塑料的生物降解。另外，不同的微生物随pH值、温度和是否有氧的不同，其对塑料产生的生物降解作用也不同。塑料制品的形状，特别是表面与体积比对降解有一定的影响。



生物降解塑料的分类

- 按照其降解特性可分为完全生物降解塑料和生物破坏性塑料,
- 按照来源则可以分为：天然高分子材料、微生物合成材料、化学合成材料、掺混型材料等。
- 生物降解塑料是最重要的一类降解塑料。



4) 光降解塑料

光降解是指高分子材料受到光照而发生包括物理机械性能变化、化学键断裂以及化学结构变化的过程或现象。在自然光或其他光源照射下，可引起光化学反应而降解的塑料称为光降解塑料。

5) 光—生物双降解塑料

这是结合光和生物双降解作用以达到完全降解的目的，其制备方法是采用在通用高分子材料中添加光敏剂、促氧化剂、抗氧剂和作为微生物培养基的生物降解增敏剂等添加技术途径。光—生物降解塑料可分为淀粉型和非淀粉型两种类型，目前前采用淀粉作为生物降解助剂的技术比较普遍。