

# 从“绿色化学”到“绿色涂料”

□ 沈浩<sup>1</sup>, 卞大荣<sup>2</sup>, 戴海雄<sup>2</sup>, 倪献国<sup>3</sup>

(1. 中国涂料工业协会专家委员会, 北京 100079; 2. 江苏金陵特种涂料有限公司, 江苏扬州 225212;  
3. 广东美涂士建材股份有限公司, 广东佛山 528308)

**摘要:** 从国际上对环境问题的重要事件引出了“绿色化学”概念。介绍了“绿色化学”的基本概念、“双十二条”原则、原子经济反应及美国“总统绿色化学挑战奖”, 并对“绿色涂料”的新动向及未来做了展望。

**关键词:** 绿色化学; 原子经济反应; 双十二原则; 绿色涂料

中图分类号: TQ630

文献标识码: C

文章编号: 1006-2556(2010)11-0016-04

## From “Green Chemical” to “Green Coatings”

Shen Hao<sup>1</sup>, Bian Darong<sup>2</sup>, Dai Haixiong<sup>2</sup>, Ni Xianguo<sup>3</sup>

(1. Expert Committee, China National Coatings Industry Association, Beijing 100079; 2. Jiangsu Jinling Special Paints Co., Ltd., Yangzhou 225212, Jiangsu Province; 3. Guangdong Maydos Building Materials Co., Ltd, Foshan 528308, Guangdong Province)

**Abstract:** From the great events of international environment, the idea of “green chemical” is proposed. This paper introduces the basic concept of “green chemical”, “Double Twelve Item” principles, atomic economy reaction and American “Presidential Green Chemistry Challenge Awards”, and narrates the new trends and future prospect of “green chemical”.

**Keywords:** green chemical, atomic economy reaction, “Double Twelve Item” principles, green coatings

### 0 前言

20世纪90年代起为了解决化学工业对环境的污染和破坏, 使经济发展和生态环境能和谐相处, “绿色化学”迅速兴起, 并引起了全球性的关注。

从1979年2月12-23日在瑞士日内瓦举行的第一次世界气候大会, 到1990年10月29日至11月7日召开的第二届世界气候大会, 再到2009年8月31日召开的第三届世界气候大会, 直至2009年12月在哥本哈根举行的气候变化大会, 世界各国在减少温室气体排放、保护全球气候方面达成了共识。人类这一切努力, 都是希望地球能回到“绿色”中来, 那么什么叫“绿色化学”? 什么叫“绿色涂料”? 怎样来定义? 本文根据现已公布的资料做一简介。

### 1 “绿色化学”基本概念

化学污染发生后, 要想靠治理来恢复到污染发

生前的生态状况太难了。污染发生常常通过扩散向自然界(大气、水流、土壤)浸透, 从理论上讲是一种“自发过程”, 热力学中称为一种叫“态函数-熵增加”的过程, 属不可逆过程, 因此对于环境来讲, 先污染再治理是来不及了。要克服治理污染的难点, 最佳方案就是使污染不要发生, 不使用可能产生污染的污染物, 使污染物不生成也就不会有排放, 没有排放就没有环境被污染的问题及再来治理污染的问题了。“绿色化学”就是在这样的思维方法下产生的。

“绿色化学”又称环境无害化学、环境友好化学、清洁化学。“绿色化学”即是用化学的技术和方法去消灭或减少那些对人类健康、社会安全、生态环境有害的原料、催化剂、溶剂和试剂在生产过程中的使用, 同时也要在生产过程中不产生有毒有害的副产物、废物和产品。

“绿色化学”的理想在于不再使用有毒、有害的

物质,不再产生废物。从科学观点看,“绿色化学”是化学科学基础内容的更新;从环境观点看,它是从源头上消除污染;从经济观点看,它合理利用资源和能源,降低生产成本。可以说,绿色化学的研究具有深远而广泛的价值。

对于“绿色化学”,最著名的基本原理称为“双十二条”(或称前后十二条)原则,主要内容如下:

### 1.1 前十二条原则

R. T. Anastas和J. C. Waner提出了著名的12条绿色化学原则,作为开发环境无害产品与工艺的指导,这些原则涉及合成工艺的各个方面:

(1) 预防环境污染。防止废物的产生比产生废物后进行处理更好。

(2) 提高原子经济性。设计的合成方法应当使工艺过程中所有的物质都用到最终产品中。

(3) 提倡无害的化学合成方法。设计的合成方法中所采用的原料与生成的产物对人类与环境都应当是低毒或无毒的。

(4) 设计更安全的化学品。设计生成的产品性能要考虑限制其毒性。

(5) 使用更安全溶剂和助剂。如有可能就不用辅助物质(溶剂、分离试剂等),必须用时也要用无毒的。

(6) 提高能量的使用效率。化工过程的能耗必须节省,并且要考虑其对环境与经济的影响。如有可能,合成方法要在常温、常压下进行。

(7) 使用可再生的原料。使用可再生资源作为原料,而不是使用在技术与经济上可耗尽的原料。

(8) 减少衍生物的生产。如有可能,减少或避免运用生成衍生物的步骤,因为这些步骤要用外加试剂并且可能产生废弃物。

(9) 开发新型催化剂。催化剂(选择性)优于计量反应试剂。

(10) 设计可降解材料。化学产物应当设计成为在使用之后能降解成为无毒害的降解产物而非残存于环境之中。

(11) 加强预防污染中的实时分析。要进一步开发分析方法,使其可及时进行现场分析,并且能够在有害物质生成之前就予以控制。

(12) 防止意外事故的安全工艺。在化学过程中,选用的物质以及该物质使用的形态,都必须能防止或减少隐蔽的意外(包括泄露、爆炸与火灾等)事故发生。

### 1.2 后十二条原则

利物浦大学化学系Leverhulm催化创新中心的Ninl Winterton提出另外的绿色化学原则12条,简称“后十二条”,以帮助化学家们评估每个工艺过程的

相对绿色性。“后十二条”的主要内容如下。

(1) 鉴别与量化副产品。

(2) 报道转化率、选择性与生产率。

(3) 建立整个工艺的物料衡算。

(4) 测定催化剂、溶剂在空气与废水中的损失。

(5) 研究基础的热化学。

(6) 估算传热与传质的极限。

(7) 向化学或工艺工程师咨询。

(8) 考虑全过程中选择化学品与工艺的效益。

(9) 促进开发并应用可持续性量度。

(10) 量化和减用辅料与其他投入。

(11) 了解何种操作是安全的,并与减废要求保持一致。

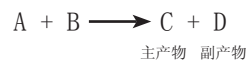
(12) 监控、报道并减少实验室废弃物的排放。

### 1.3 原子经济反应

以上这些原则已被国际化学界公认,它既代表了当今化学界在绿色化学领域中的研究内容,也是未来“绿色化学”的发展方向。即从“绿色原料”(可再生资源)出发采用“原子经济反应”(高选择性反应)生产出“绿色产品”。此途径的中心是研究“原子经济反应”。而反应的原子经济性概念最早是由美国Stanford大学的M. M. Trost教授提出的,针对一般仅用经济性来衡量工艺是否可行的传统做法,他明确指出应用一种新的标准来评估化学工艺过程,即选择性和原子经济性两个概念,后者是考虑在化学反应中究竟有多少原料的原子进入到了产品之中。这一标准要求尽可能充分地利用原料分子中的原子,使之结合到目标分子中,从而最大限度地减少废物排放量,甚至是零排放。原子经济反应的重要性目前已被普遍承认。要实现反应的高原子经济性,就要通过开发新的反应途径。

原子利用率 = (预期产物的分子量 / 反应物质的原子量总和) × 100%

原子利用率越高,反应产生的废弃物越少,对环境造成的污染也越少。在一般的有机合成反应中:



反应产生的副产物D往往是废物,因此可成为环境的污染源。绿色有机合成应该是原子经济性的,即原料的原子100%转化成产物,不产生废弃物。

### 1.4 实现“绿色化学”需注意的要点

总之,要实现“绿色化学”必须要注意如下要点:

(1) 采用无毒、无害的绿色原料。

(2) 采用无毒、无害的绿色试剂。

(3) 采用无毒、无害的绿色溶剂。

(4) 采用无毒、无害的绿色催化剂。

(5)采用绿色化学原理的设计方案。

(6)用计算机做绿色化学设计——在线分析化学合成。

## 2 变罚为奖——美国“总统绿色化学挑战奖”

世界上发展中国家对环境污染问题要靠“查”、“罚”、“关”、“停”手段,而在1995年美国 总统克林顿首创了“总统绿色化学挑战奖”,变罚为奖。“总统绿色化学挑战奖”(PGCCA. The Presidential Green Chemistry Challenge),是总统绿色化学计划(President Green Chemistry Challenge)的一个重要组成部分,旨在奖励在研究、开发和应用“绿色化学技术”方面获得杰出成就的个人、集体或组织。所谓“绿色化学技术”是指将绿色化学的基本观念应用于化学研究、化工制备以及化学品的利用等方面。这些技术必须有环境保护的应用前景。所获得的成就必须是在过去的5 a内在美国具有开创性的、起到里程碑意义的工作。该奖共分5类,即小企业奖、学术奖、设计安全化学品奖、创新合成路线奖、改进溶剂和反应条件奖,其中的学术奖又要求达到公认的、极高的学术水平。2006年这个项目已执行了11届,一些奖项在名称上做了修改,即将“创新合成路线奖”改为“更加绿色合成路线奖”,将“改进溶剂和反应条件奖”改为“更加绿色的反应条件奖”,将“设计安全化学品奖”改为“设计更绿色的化学品奖”,更加体现“绿色”。

该奖每年对5个人和组织进行奖励,评选标准如下:

(1)获提名的技术必须是绿色化学计划中的项目;

(2)获提名的技术有益于人体健康,有助于环境保护。获奖技术必须具备:减少毒性(急性和慢性),减少疾病和伤害,减少火灾和爆炸的可能性,减少排放物,减少危险物的运输,或在生产过程中减少污染物的使用;提高自然资源的利用率,如使用可再生原料;增加生物的多样性。

(3)技术能够被大量的化学生产厂商、产品用户和社会广泛使用。获提名的技术必须具备:实现绿色化学的可行性;对现有环境问题的补救;具有向其他设备、地区和工业转移的特性。

(4)获提名的技术具有创新性和科学性。创新性是指该技术以前未被使用,科学性是指该技术经得起科学的检验,新的制造方式有坚实的科学基础。

评审小组将依据上述标准,对提名的技术进行评定。申请人列明技术的特点有助于专家小组的评定并增加获奖的可能性。这些特征包括:提名技术同现有技术的比较、毒性数据、减少的危险物的数量、

在商业中的应用范围、其他有益于人类健康和环境的数据等。

从1996年起到2009年,一系列重要创新性的研究成果不断产生,极大地推动了世界绿色化学的发展,值得我们学习、借鉴。

## 3 “绿色涂料”

所谓“绿色涂料”是指节能、低污染的涂料,在生产和使用过程中要体现节约能源、保护生态、经济和高效率的原则。“绿色涂料”的研究和发展方向十分明确,就是要寻求VOC不断降低、直至为零的涂料,而且其使用范围要尽可能宽、使用性能优越、设备投资适当等。因而涂料的“绿色化”是将来涂料发展的主要方向。以下是几种开发较好的新型“绿色涂料”。

### 3.1 高固含量溶剂型涂料

该类型涂料主要特点是在可利用原有的生产方法、涂料工艺的前提下,降低有机溶剂用量,从而提高固体组分。20世纪80年代初由美国人研究开发。通常的低固含量溶剂型涂料固体含量为30%~50%,而高固含量溶剂型(HSSC)要求固体达到65%~85%,从而降低日益严格限制的VOC的量。在配方过程中,利用一些不在VOC之列的溶剂作为稀释剂是一种对严格的VOC限制的变通,如丙酮等。

### 3.2 水性涂料

水区别于绝大多数有机溶剂的特点在于其无毒、无臭和不燃,将水引进到涂料中,不仅可以降低涂料的成本和施工中由于有机溶剂存在而导致的火灾,也大大降低了VOC。因此水性涂料从其开始出现起就得到了长足的进步和发展。中国环境标志认证委员会颁布了《水性涂料环境标志产品技术要求》,其中规定:产品中的挥发性有机物含量应小于250 g/L;重金属总含量应小于500 mg/kg(以铅计);甲醛和一些聚合物的含量应小于500 mg/kg。

### 3.3 粉末涂料

粉末涂料是国内比较先进的涂料。粉末涂料理论上绝对的零VOC涂料,具有其独特的优点,是涂料发展的最主要方向之一。但其制造工艺相对复杂一些,涂料制造成本高,粉末涂料的烘烤温度较高,难以得到薄的涂层,涂料配色性差,不规则物体的均匀涂布性差等,使得在应用上会有较大的限制。这些都需要进行广泛而深入的研究加以改善。

### 3.4 无溶剂液体涂料

不含有有机溶剂的无溶剂液体涂料有双液型、能量固化型等。无溶剂液体涂料的新发展动向是开发单液型,且可用普通刷漆、喷漆工艺施工的无溶剂液体涂料。  
(下转第5页)

#### 4.2 纳米二氧化钛颗粒均匀

光触媒液中的二氧化钛要求颗粒均匀。工业用的二氧化钛粉体很便宜,但是颗粒直径不均匀,不适合制造光触媒液。

#### 4.3 分散技术要好

要将二氧化钛均匀地分散在水中,并保持相当长时间不会有沉淀,此很难做到。因为二氧化钛是比重大于水的固体,在量大时会沉淀并凝聚,光触媒液如果有分层现象,则表明分散技术不好,从微观上说,二氧化钛团聚在一起,效果会大打折扣。

#### 4.4 二氧化钛的修饰改性

提高光触媒液对可见光的光催化反应,不能单独使用二氧化钛,而是向光触媒液中引进外来物质进行修饰改性(如金属离子掺杂、半导体耦合法等),增加对可见光的敏感度。

### 5 光电幕墙和光电屋面玻璃需要自洁和自动除尘涂料

#### 5.1 光电玻璃迫切需要自洁涂料技术

光电幕面屋面的太阳能电池板采光玻璃长期在户外受到日照、雨淋及外界环境的其他污染,如同建筑物的玻璃一样,经过一段时间后玻璃表面必会形成一层污垢。污垢随时间的推移越积越厚(见图12),进而致使污垢层影响到光线的穿透率。太阳能封装常用3.2 mm超白压延玻璃,透过比为92%左右。经测试,我国平原地区3个月累积的污垢可遮挡太阳光3%~5%,时间越长污垢越厚。即使是经过增透处理且光学性很好的玻璃,在初始时效能也许较好,玻璃能在户外长期使用情况下表面很难还能保持干净。很少量(0.005 kg/m<sup>2</sup>)尘土就可以让太阳能电池板的能量转化率降低40%,每年因玻璃污染而损失的发电量相当可观。



图12 光电玻璃受污前后对比



图13 人工清洁光电玻璃

为了提高太阳能电池的转换效率,必须使用大量人力去清洁太阳能电池板玻璃的表面(见图13)。光电玻璃也迫切需要自洁涂料技术。

#### 5.2 美国开发太阳能电池板自动除尘涂料

2004年2月“机遇”号刚刚开始火星探测任务的时候,它上面长达1.3 m的太阳能电池板每天可以提供900 W·h时的电能,然而不到半年,随着“机遇”号的太阳能面板上慢慢沾上火星灰尘,太阳能面板的功能大大降低,导致这一切的“祸首”就是火星上的灰尘覆盖了太阳能电池板,让太阳能电池板的功能大打折扣。美国科学家利用为火星探测开发的自动除尘新技术,提出了一个解决方案——自洁式太阳能电池板。

这项自动除尘技术主要是依靠给太阳能电池板表面的玻璃涂上一层透明、对电敏感的涂料。传感器会随时监控太阳能电池板表面的灰尘厚度,一旦沉积的灰尘达到临界水平,传感器就会给这种涂料注入电能。输入的电能导致表面材料发送驱尘微波,它会将表面的灰尘卷起送到太阳能电池板边缘。该技术可在2 min内消除沉积在太阳能电池板上90%的灰尘,整个清洁过程仅需要少量电。

### 6 结语

国内建筑涂料市场中低档产品过剩,高端产品太少,中国建筑幕墙和光电幕墙、光电玻璃呼唤着国产优质的自洁高档涂料和自动除尘高端涂料。

收稿日期 2010-09-05

(上接第18页)

### 4 结语

从化学污染到“绿色化学”还要走相当漫长的路,而从现在的涂料转变成“绿色涂料”也要走相当漫长的路,这是一条相当艰难的路,但这是人类要想进步必须走的一条路。什么叫科学?在我们涂料界中实现“绿色涂料”就是最大、最重要的科学。它意义重大、深远,影响我们整个民族,整个社会,整个生态,整个行业!还有什么比涉及当代及子孙万代健康更重要的事呢?

#### 参考文献

- [1] 何晓春. 化学与生活. 北京:化学工业出版社, 2008-02
- [2] 徐汉生. 绿色化学导论. 武汉:武汉大学出版社, 2002
- [3] 韩明汉, 金涌. 绿色工程原理与应用. 北京:清华大学出版社, 2005
- [4] P. T阿纳斯塔斯, J. C沃纳. 李朝军, 王东, 译. 绿色化学理论与应用. 北京:北京科学出版社, 2002

收稿日期 2010-10-07