

第四代液体发泡剂 *E*-HCFO-1233zd

韩 升^{1,2} 曾纪琚^{1,2} 唐晓博^{1,2} 赵 波^{1,2} 郝志军^{1,2} 张 伟^{1,2*} 吕 剑^{1,2*}

(1.氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室,西安 710065;
2.西安近代化学研究所,西安 710065)

摘 要 反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯(*E*-HCFO-1233zd)作为 1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)的理想替代品而
被关注。介绍了第四代液体发泡剂 *E*-HFO-1233zd 的性能以及合成研究进展,并展望了开发应用前景。

关键词 液体发泡剂,反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯,聚氨酯

The fourth generation liquid blowing agent *E*-HCFO-1233zd

Han Sheng^{1,2} Zeng Jijun^{1,2} Tang Xiaobo^{1,2} Zhao Bo^{1,2} Hao Zhijun^{1,2}
Zhang Wei^{1,2} Lv Jian^{1,2}

(1.State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals,Xi'an 710065;
2.Xi'an Modern Chemistry Research Institute,Xi'an 710065)

Abstract Trans-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene (*E*-HCFO-1233zd) has attracted the attention of the whole
world in recent years as one of new substitute for 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa). The various
characteristics and advances in the synthesis of the fourth generation liquid blowing agent *E*-HCFO-1233zd were
introduced and its developmental prospect was discussed.

Key words liquid blowing agent,trans-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene,polyurethane

氟代烃发泡剂具有沸点低、沸程短、发泡效率高
和发泡稳定等特点,被广泛应用于家用电器、汽车和
建筑材料等行业^[1]。然而,氟代烷烃发泡剂在大气
中寿命长、化学性质稳定,会破坏臭氧层,产生较强
的温室效应^[2],严重影响人们的生产和社会活动,因
此,迫切需要寻找绿色环保的发泡剂。

反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯(*E*-HCFO-1233zd),
因分子中含有双键,在大气中很快与 OH 自由基加
成,进而氧化降解,在大气中存在寿命短,同时臭氧
消耗潜值(ODP)和全球变暖潜值(GWP)低,不可
燃,发泡性能优良,被国际社会公认为是新一代液体
发泡剂^[2-3]。笔者对 *E*-HCFO-1233zd 的性能以及
研究进展进行简单介绍,以期能为其开发及应用提
供一定的帮助。

1 物理性质

E-HCFO-1233zd,cas 号为 102687-65-0,分子
式为 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$,分子量为 130.5,沸点为

19℃,ODP 值为 0.00024,GWP 值小于 7,大气停留
时间为 26d,无毒,不可燃,化学性能稳定^[4],是霍尼
韦尔公司和阿科玛公司推出的第四代液体发泡剂。
氟代烃发泡剂的 ODP 值、GWP 值和大气停留时间
见表 1^[4-5]。从表 1 可知,*E*-HCFO-1233zd 的 ODP
值和 GWP 值有明显的优势,尤其是大气停留时间
远低于氟代烷烃发泡剂,各项指标均低于欧盟《含
温室气体法规》的规定。

表 1 氟代烃发泡剂的 ODP 值、GWP 值和大气停留时间

名称	ODP(CFC-11)	GWP(CO ₂ =1)	大气寿命
CFC-11	1	4600	50 年
HCFC-141b	0.11	700	9.4 年
HFC-245fa	0	1030	8.4 年
<i>E</i> -HCFO-1233zd	约为 0	<7	26d

2 环境特性

虽然 *E*-HCFO-1233zd 分子中含氯原子,但在

基金项目:陕西省科技统筹创新工程项目(2015KTZDGY05-07)

作者简介:韩升(1986-),男,硕士,高级工程师,主要从事含氟化学品的合成和开发。

联系人:张伟,研究员。

吕剑,研究员。

大气中寿命很短,其 ODP 值趋于零,GWP 值仅为 1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)的 0.68%,对大气危害程度远低于三氯氟甲烷(CFC-11)、1,1-二氯-1-氟乙烷(HCFC-141b)及 HFC-245fa 等。经过 ASTM E—681 方法测试,*E*-HCFO-1233zd 为不可燃,不限制危险类别。*E*-HCFO-1233zd 获得了美国环保署的重要新替代品政策(SNAP)认证,可以应用于冰箱隔热泡沫、建筑泡沫保温及其他领域,并注册了欧盟法规《化学品的注册、评估、授权和限制》(REACH)。

3 发泡性能

E-HCFO-1233zd 的沸点(19℃)比 HFC-245fa (15℃)略高,其发泡工艺与 HFC-245fa 相近,采用 HFC-245fa 发泡体系的泡沫制造设备可直接切换为 *E*-HCFO-1233zd 的发泡体系。不同聚氨酯(PU)硬发泡材料发泡剂的发泡性能^[6],见表 2。从表 2 可知,以 *E*-HCFO-1233zd 发泡剂制备的 PU 硬泡材料的导热系数最低,24℃条件下为 18.2mW/(m·℃),绝热性能优异。在相同填充系数下,*E*-HCFO-1233zd 的用量最少,制得的 PU 硬泡材料的芯密度与 HFC-245fa 发泡的 PU 硬泡材料相接近,且低温尺寸稳定性好,高温尺寸稳定性能也满足应用要求。因此,以 *E*-HCFO-1233zd 为发泡剂制备的 PU 硬泡材料,综合性能良好,绝热性能优异,可以满足绝热保温领域的需求。

表 2 不同 PU 硬发泡材料发泡剂的发泡性能

发泡剂	HFC-245fa	HFC-365mfc	<i>E</i> -HCFO-1233zd
发泡剂用量/份	26.80	29.60	26.10
泡沫芯密度/(kg·m ⁻³)	31.00	32.30	31.50
泡沫流动指数	1.13	1.13	1.12
导热系数(24℃)/[mW·(m·℃) ⁻¹]	19.10	19.80	18.20
尺寸稳定性(−30℃,48h)/%	0.13	0.24	0.11
尺寸稳定性(70℃,48h)/%	0.18	0.29	0.42
压缩强度/kPa	131.00	143.00	135.00

4 热稳定性和水解稳定性

E-HCFO-1233zd 在密封管中于 150℃温度条件下,充分暴露 2w 后未发生分解,热稳定性良好;在金属(铝、铜或 316 不锈钢)和水(300×10^{−6})存在的条件下,*E*-HCFO-1233zd 未发生化学分解,表明 *E*-HCFO-1233zd 具有良好的热稳定性和水解稳

定性。

5 毒性

开发一种新型产品必须详细说明其毒性,并考虑其使用安全可靠。 *E*-HCFO-1233zd 毒性较低。亚慢性毒性研究显示,大鼠性别对 *E*-HCFO-1233zd 耐受性有差别,雌性优于雄性。在 20000×10^{−6}剂量条件下,雄鼠的肝酶(ALAT 和 ASAT)的血清水平显着增加,而雌鼠则轻微增加,同时所有大鼠的尿素水平增加,可以推断在该剂量下, *E*-HCFO-1233zd 对肾脏和肝脏发生了一定的作用,但是肾脏和肝脏的组织病理学检查没有显示相关效应的证据。雄鼠在 20000×10^{−6}剂量条件下,观察到心脏中的组织病理学变化,为中轻微至中度多灶性单核细胞浸润,而雌鼠则非常轻微至轻度;降低剂量为 7500×10^{−6},雄鼠由中轻微至中度降为非常轻微,在血液学中没有观察到明显的变化,尿分析结果正常。

6 混溶性能

E-HCFO-1233zd 与多元醇和 MDI 中在表现出优异的混溶性能^[6]。在混溶管中,40%(wt,质量分数,下同)的 *E*-HCFO-1233zd 可以与 60%的多元醇形成混配物,在高温下仍然能保持完全混合状态,恒定温度保持 24h,检测呈均一相,其最大浓度值见表 3。

表 3 *E*-HCFO-1233zd 与多元醇或 MDI 的混溶性能

名称	单相溶液中 最大值/%	名称	单相溶液中 最大值/%
Carpol® GSP-280	>40	Phantol® SV-208	37
Jeffol® A630	>40	Phantol® 6300	44
Multranol® 3901	>40	Phantol® 6305	>50
Pluracol® 824	>40	Terate® 2540	40
Voranol® 270	>40	Terate® 2031	~11
Voranol® 8005	>40	Terol® 198	40
Maximol® RDK-133	25	Terol® 925	21
Phantol® PL-272	24	Terol® 1304	47
Phantol® PL-306	16	MDI-LuprinateM20s	>10

7 材料相容性

E-HCFO-1233zd 对 PU 加工设备中的金属材料不具有活性和腐蚀性,如碳钢、不锈钢、铜、铁和铝等。HFC-245fa 等卤代烃会与金属铝发生反应^[5],

而 *E*-HCFO-1233zd 即使与表面除去氧化层的铝接触,仍表现出良好的稳定性。

8 合成路线

E-HCFO-1233zd 合成方法主要有 1,1,1,3,3-五氯丙烷(HCC-240fa)及其衍生物路线^[7-10]、2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFO-1233xf)路线^[11]、三氟甲烷(HFC-23)路线^[12]、2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷(HCFC-243db)路线^[13]及 1,1,1,2,3,3-六氯丙烷(HCC-230)路线^[14]等。其中,HCC-240fa 及其衍生物路线是合成 *E*-HCFO-1233zd 最具有工业化应用前景的路线,原料包括 HCC-240fa、1,1,3,3-四氯-2-丙烯(HCC-1230za)、3-氯-3,1,1,1-四氟丙烷(HCFC-244fa)、3,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷(HCFC-243fa)、HFC-245fa 和 1,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ze)等,而直接以 HCC-240fa 为起始原料合成 *E*-HCFO-1233zd 的路线,文献报道最多,研发技术最为成熟,也是最经济和最有竞争力的路线。

9 结语

E-HCFO-1233zd 的 ODP 值和 GWP 值低,大气存在寿命短,不可燃,发泡性能优良,被公认是新一代液体发泡剂。霍尼韦尔公司和阿科玛公司正在建设 *E*-HCFO-1233zd 的中试或工业生产装置,我国也正处于开发过程中。鉴于 CFC-11 及 HCFC-141b 已经被淘汰,而 HFC-245fa 的 GWP 值极高,为过渡类发泡剂,因此 *E*-HCFO-1233zd 的开发已迫在眉睫。为满足我国 PU 材料发泡行业的需要,应加快 *E*-HCFO-1233zd 的开发及应用。

参考文献

- [1] 李宇宸,罗振扬.聚氨酯硬质泡沫用发泡剂的发展现状与 HCFC-141b 替代面临的挑战[J].聚氨酯工业,2014,29(5):

1-4.

- [2] 赵波,陆居有,毛伟,等.氟代烃类发泡剂的研究进展[J].化工进展,2014,33(7):1864-1870.
- [3] 杨春光,杜长明,徐鹤.基于环境友好型发泡剂的硬质聚氨酯泡沫塑料的性能研究[J].中国塑料,2014,28(2):45-50.
- [4] Ryan J H, Rajat S B, Rajiv R S, et al. Physical properties of HCFO-1233zd(E)[J]. Chem Eng Data, 2012, 57: 3581-3586.
- [5] 张伟,吕剑.第三代发泡剂 HFC-245fa[J].化工新型材料,2004,32(8):17-19.
- [6] 熊丽媛,邢益辉,王金祥,反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯发泡剂在聚氨酯硬泡中的应用研究[J].聚氨酯工业,2016,31(3):26-29.
- [7] Tung H S. Vapor phase process for making 1,1,1,3,3-pentafluoropropane and 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene: US, 5710352[P]. 1999-01-27.
- [8] 波克罗斯基 科恩,默克尔 达库,童雪松.生产反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯的连续低温方法:CN,103189339A[P]. 2013-07-03.
- [9] Owens S, Jackson A, Sharma V, et al. Methods and materials for the preparation and purification of halogenated hydrocarbons: US, 20030028057A1[P]. 2003-02-06.
- [10] 浜崎秀男,日比野泰雄.氟化丙烯的制造方法:CN, 102149659B[P]. 2013-07-31.
- [11] Wang H Y, Tung H S. Methods for producing 1-chloro-3,3,3-trifluoro-propene from 2-chloro-3,3,3-trifluoropropene: US, 9000239B2[P]. 2015-04-07.
- [12] Nair H K, Poss A J, Nalewajek D, et al. Process for 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene From trifluoromethane: US, 20150045588A1[P]. 2015-02-12.
- [13] Mahler B A, Nappa M J. Compositions comprising 2,3-dichloro-1,1,1-trifluoropropane, 2-chloro-1,1,1-trifluoropropane, 2-chloro-1,1,1,2-tetrafluoropropane or 2,3,3,3-tetrafluoropropene: US, 8877086B2[P]. 2014-10-04.
- [14] Zhai Y, Andrew J P, Rajiv R S. Process for preparing 1,1,2-trichloro-3,3,3-trifluoropropane: US, 8754272B2 [P]. 2014-06-17.

收稿日期:2017-03-20

修稿日期:2018-04-27

(上接第 17 页)

- [27] Shahid Ali Khan, Sher Bahadar Khan, Tahseen Kamal, et al. Antibacterial nanocomposites based on chitosan/Co-MCM as aselective and efficient adsorbent for organic dyes[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 91: 744-751.
- [28] Shadpour Mallakpour, Maryam Madani. Functionalized-MnO₂/chitosan nanocomposites: a promising adsorbent for the removal of lead ions[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 147: 53-59.

- [29] Jia Xiaoyu, Gong Dirong, Wang Jiani, et al. Arsenic speciation in environmental waters by a new specific phosphine modified polymer microsphere preconcentration and HPLC-ICP-MS determination[J]. Talanta, 2016, 160: 437-443.
- [30] Zhang Kaisheng, Wu Shibiao, He Junyong, et al. Development of a nanosphere adsorbent for the removal of fluoride from water[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 475: 17-25.

收稿日期:2017-03-16

修稿日期:2017-05-10