

Ecomate环保型泡沫塑料发泡剂 (摘要)

Ecomate®是一种用于生产隔热硬质泡沫塑料的环保型发泡剂，其臭氧消耗潜能值 (ODP)、全球变暖潜能值 (GWP) 均为零，且经美国环保署 (EPA) 验证为不含挥发性有机化合物 (VOC)，即不产生光化学烟雾。拥有这些特质的这种发泡剂全世界绝无仅有。

该产品旨在取代全球范围内的全氯氟烃 (CFC)、含氢氯氟烃 (HCFC)、氢氟烃 (HFC) 和氢氟烯烃 (HFO) 制品。该产品与目前使用的泡沫塑料发泡剂如 HFC-245fa 和 HFC-134a 具有同等功效。例如，用 Ecomate 取代 HFC，每磅将减排 1 公吨的二氧化碳当量 [GWP]。

Ecomate环保型塑料泡沫发泡剂

John Murphy Foam Supplies, Inc.

2010年3月10日上午12:55

在这个绿色化学理念不断增强，燃料成本快速增长的时代里，为家居和工业建筑提供优越的隔热办法已经成为一项日益紧迫和明显的要求。优越的建筑隔热将降低冬季供暖和夏季空调的需求，并减少依赖化石燃料进行加热和发电的需求，从而降低二氧化碳的排放。

尽管当今市场上的隔热材料花样繁多，但一项优质的隔热产品应当能够尽量减少通风装置，并降低对流、传导和辐射的热损失。大部分纤维产品，比如玻璃纤维或纤维素（虽然廉价），主要依赖其留住干燥空气的能力实现隔热的目的。其缺点是会沉积，且不能有效地防止空气渗漏，尤其是潮湿空气。由于他们将干燥空气作为隔热介质，因此可以通过具有比干燥气体更好的固定隔热气体的产品获得改善。这些产品就是各种泡沫塑料。

这些用于隔热的聚合物大部分都是聚苯乙烯基和聚氨酯基，且仍然使用一些酚醛树脂。除了应用的适当程度外，泡沫塑料产品的功效主要取决于他们获取和留住隔热气体（或发泡剂）的能力和发泡剂本身的性质。

那么，什么才是好的发泡剂？更重要的是，为什么要使用目前广泛使用的发泡材料？本报告将对隔热行业在引进最有效、最环保，且最节约成本的发泡剂过程中的几个阶段进行介绍。这种发泡剂就是 Ecomate®发泡剂。

好的发泡剂应当具有以下各种属性：

- 不与任何原材料发生反应；

- 能溶解所产生有泡沫的原材料；
- 不溶解成品泡沫塑料；
- 沸点仅略高于室温（发泡剂为液体）；
- 为成品泡沫塑料提供良好的热性能。

过去还有另外一个重要的标准，即不燃性。但含有较高 ODP 指数的卤素发泡剂不能再使用。所以我们以后就只能使用易燃液体（易燃或大气中的气体）了。

在这一点上，发泡剂的过去使用情况能作为一点保证或证明的佐证。最初曾尝试使用水和一些有机溶剂，比如丙酮和二氯甲烷。水（沸点 100°C）与异氰酸酯反应形成二氧化碳和酰胺（酰胺再与异氰酸酯反应）。对于硬质泡沫塑料（主要为闭孔泡沫塑料）来说，可以使用二氧化碳发泡，但丙酮（沸点 56°C）或 MeCl_2 （沸点 42°C）的使用导致泡沫结构被破坏，因为这些材料对于成品泡沫塑料具有太强的溶解能力。而且，丙酮是易燃的。

随着全氟氯氢的出现，硬泡沫塑料市场寻找到了真正“扩大”隔热应用的手段。由于它具有以上属性，CFC-11（三氯氟甲烷，俗称氟利昂）成为发泡剂的选择。它能溶解原材料，而不会与其发生反应，不溶解泡沫塑料，沸点为 23.7 °C，不易燃，且能提供优质的隔热。

泡沫塑料结构内的气体是防止泡沫结构被破坏，以及防止热量在泡沫塑料结构之间传递的物质。发泡剂发泡到给定密度的潜能值是其分子量成比例的。换句话说，任何发泡剂的同等克分子量应发泡至相同密度。一般来说，分子越大，隔热效果可能也越好（条件是其他因素保持相同）。我们知道，推动一块巨石绝对不能与推动一粒沙子相比。

三氟一氯甲烷 (CFC-11) 的分子量为 137.7 (包括所有卤素), 相当于每个分子结构中的一块巨石。使用 CFC-11 制成的泡沫塑料通常能达到 $0.11 \text{ BTUin/ft}^2\text{hrF}$ (或 $15.8 \text{ mW/m}^2\text{K}$ λ) 的热导率 (k 因子)。k 因子或 λ 值越低, 泡沫塑料的隔热性能越好。

用二氧化碳 (水发泡) 发泡的泡沫塑料不会超过 $k=0.24$ ($\lambda=34.5 \text{ mW/m}^2\text{K}$)。其他大气气体也不会更好。大气中的水分甚至使其更糟。纤维材料也是如此, 但其另一个缺点即为敞开式 (气流能够轻松地穿过, 降低隔热效果) 和易于沉淀。

后来应用了 HCFC-141b (一氟二氯乙烷, MW 117, BP 32°C), 业界再也没生产出具有同等隔热性能的泡沫塑料。新的标准为 $K=0.14$ ($\lambda=20$)。

后来又应用了 HFC-245fa (1,1,1,3,3 五氟丙烷, 分子量 134, BP 15°C), 隔热性能再次降低 ($k=0.15$, $\lambda \sim 22$)。不仅热性能突然下降, 发泡剂价格也迅速飙升。此外, 还须采取特别的预防措施, 才能使用此种发泡剂。

因此, 这样就能很清楚地发现, 保护臭氧层的立法对二氧化碳的排放反而起到了相反的效果, 因为现今生产的隔热材料不具备与之前生产的 CFC-11 材料一样好的热性能。与以前相同的隔热层厚度将消耗更多的能量 (如热量), 或保持等量的热量 (从经济效益考虑) 将要求更大的隔热厚度。

它们是一种线性关系：

表 1

	最优 k 因子	同等隔热效果 的隔热层厚度 (英寸)
R-11	0.11	1.0
R141b	0.14	1.3
R245fa	0.155	1.4
CO ₂	0.24	2.2

于是我们要问：Ecomate 到底是什么？与目前的发泡剂产品相比，它又如何呢？

从化学上来说，Ecomate 是一种甲酸甲酯材料，全球许多供应商都可以生产，但 Foam Supplies Inc.在许多现用的或正在申请的世界专利中获得泡沫塑料发泡剂专利。当所有氢氟烃（HFC）都从市场上淘汰时，发泡剂市场也就没什么可选择的了。当然，所有发泡剂产品届时都会是易燃的，因为它们不再含有卤素物质。

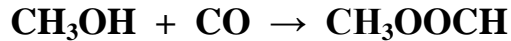
在这些仅存的可供选择的发泡剂产品中，Ecomate 由于其最优的特质（表 2）成为最好的选择。

表 2：氢氟烃（HFC）逐步被淘汰后其他发泡剂的属性

	Ecomate	正戊烷	戊烷	
物理特性				
分子量	60.05	72.15	70.1	g/mol
沸点	31.5	37	49	°C
液体密度	0.982	0.626	0.751	g/cc
蒸汽密度	2.07	2.5		g/cc
气体入值	10.7	14	11	mW/mK
溶解度	优	差	较差	
易燃性				
闪点	-19	-40	-37	°C
易燃下限 (LFL)	5	1.4	1.1	% v/v
易燃上限 (UFL)	23	7.8	8.7	% v/v
燃烧热	-16.2	-49.7	-46.9	KJ/g
对环境的影响				
全球变暖潜能值 (GWP)	0	11	11	
臭氧消耗潜能值 (ODP)	0	0	0	
挥发性有机化合物 (VOC)	无	有	有	

为什么 Ecomate 是最佳选择？

- 首先，Ecomate 的生产 不需要 使用石油化学原料，而是根据甲醇羰基化反应（使用醇催化剂）生产的。



- 因此，它不像碳氢化合物一样受石化发泡剂价格浮动的影响。
- 它是 功效最好的 发泡剂：
 - 在主要的无卤化发泡剂产品中，它的分子量最低。也就是说，生产同等密度的泡沫塑料时，它需要的材料更少。
 - 尽管它是一种液体，其沸点却比其他材料低，因此在发泡过程中可以早些开始起作用。
 - 其气体 λ 值是主要发泡剂产品中最低的，即生产出来的泡沫塑料热导率最低，也就是说，它们具有最好的热效率。
 - 泡沫塑料生产率相当于 134a 或 245fa。
 - 它与目前在聚氨酯生产中使用的所有原材料都具有良好的溶解性。使用时，碳氢化合物必须乳化。
- 虽然是可燃物，它却是主要的发泡剂产品中 最不易燃的：
 - 其燃点高于其他任何发泡剂产品；
 - 其可燃下限（LFL）值为 50,000 ppm，远远高于其它发泡剂产品；
 - 它是部分氧化的，因而其燃烧热极低（比胸骨甲醇还低），这有助于抑制和消灭火灾。

- 碳氢化合物对于使用它们制造出来的泡沫塑料的燃烧特性具有加强作用，因而要求额外使用 15-30% 的阻燃添加剂，以获得与使用 HCFC 和 HFC 相同的结果。在这方面，Ecomate 也是 HFC 的最好替代品（因为无需添加额外的阻燃剂）。
- **有利于环保**：Ecomate 在市场上所有材料中具有最好的环保特质：
 - 臭氧消耗潜能值为零；
 - 全球变暖潜能值几乎为零；
 - 被美国环保署（USEPA）验证为不含会排放光化学烟雾物质及不含挥发性有机化合物；
 - 在自然环境中易于降解；
 - 毋庸置疑，Ecomate 将来的市场地位肯定不会改变。

对大气化学的影响

据加州空气资源委员会¹的标准，最大增量反应(MIR)值（一种挥发性有机化合物及其所有反应产物的臭氧形成潜能值）为 0.06 gm O₃/ gm VOC。其他经加州验证的VOC化合物的MIR数值都高于 0.06。下表列出几种VOC化合物和甲酸甲酯的MIR值：

化合物	最大增量值 (MIR)
甲酸甲酯	0.06
乙酸甲酯	0.07
乙烷	0.31
丙酮	0.43

臭氧形成

使用甲酸甲酯作为泡沫塑料发泡剂不会影响对流层的臭氧形成。Ecomate 极低的 MIR 值（0.06）以及发泡过程中对发泡剂的封装不会对臭氧层造成任何影响。事实上，使用甲酸甲酯代替戊烷，将降低臭氧的产生量。与其他产品相比，使用 Ecomate 发泡每单位密度的泡沫塑料需要的发泡剂更少。因此，使用甲酸甲酯将大幅减少对臭氧层的影响。

平流层臭氧损耗

美国环保署（EPA）表示：“甲酸甲酯的OPD为零，GWP极低或为零²”（p78980）。简而言之，甲酸甲酯将取代ODP为 0.05 的一些HCFC-22。对于聚苯乙烯泡沫塑料来说，甲

酸甲脂将取代ODP为 0.065 的HCFC-142b。因此，采用甲酸甲脂将对平流层的臭氧消耗产生积极的影响。其他发泡剂的ODP同样为零。

气候变化

使用甲酸甲脂的目的是取代HCFC 和HFC。HCFC的ODP值略高于 0，HCFC 和HFC都是会导致全球变暖的化合物。美国环保署 (EPA) 表示：“甲酸甲脂的OPD为零，GWP极低或为零³”。表 3 为GWP数据汇总。

表 3 温室气体与全球变暖潜能值⁴

发泡剂	全球变暖潜能值 (GWP)
甲酸甲脂(ecomate®)	<1.5
HCFC-22	1700
HCFC-142b	2400
HFC-134a	1300
HFC-245fa	950
正戊烷	11

根据这些数据，使用甲酸甲脂的发泡剂代替其他任何发泡剂都将减少全球变暖化合物向大气的排放量。

在自然环境中的降解速度

甲酸甲脂在自然环境中迅速降解，通常产生甲酸和甲醇。这两种降解物都很容易通过生物制剂转换成水和二氧化碳⁵。

美国化学会出的这一文件中列出了甲酸甲脂在水中(25°C)的半衰期 5.1 天时，其 pH 值为 7，半衰期 12.3 小时则 pH 值为 8。同时还指出，甲酸甲脂在土壤中的半衰期为 5 天，在空气中的半衰期为 1180 小时 (大约 50 天)。该文件还说，在活性淤泥中，90-100% 的甲酸甲脂在 28 天后被生物降解，71% 在 7 天后被生物降解。这些数据表明，甲酸甲脂不会在环境中积聚。

相对于 HFC 发泡剂，每使用 1 吨 Ecomate，就能减排 2,000 多吨二氧化碳当量 (GWP)。Ecomate 之所以能够达到这样的效果，除了因为分子量低于 HFC (GWP 值约为 1,000) 分子量的一半 (即达到等效密度，只需要少于一半的 Ecomate) 以外，GWP 值为零。Ecomate 不产生光化学烟雾，可以用于空气污染保护区而不会危害环境或造成工作岗位的减少。

用于生产泡沫塑料制品

Ecomate 已经在**硬质聚氨酯泡沫塑料**领域投入商业使用达 10 年以上。目前正成功应用于就地浇铸和喷涂产品中。在实际使用中，用 Ecomate 制成的泡沫塑料已显示出与使用 134a 和 245fa 制成的泡沫塑料具有同等的性能，但分子量较低。我们相信这是因为 Ecomate 制造出非常优良的微孔泡沫塑料，并显示出良好的流动性 (有更好的填充性) 以及与其他发泡剂生产的泡沫塑料具有等效的物理特性。

为了验证 Ecomate 在泡沫塑料和氟化烃 (HFC) 发泡剂生产的发泡塑料产品中的差别，我们不但检验了两种泡沫塑料产品的热导率，而且还在实尺寸模型中同时检验了两种产品的实际热导率。最好的评估结论永远是在实际使用条件下对两种商品进行并排运行所得出

的对比结果。此时，能源消耗量、冰融化时间、压缩机循环或随时间变化的温度等等对比结果，都立见高下。第一个例子是监测 75°F 室温下使用时的冰融化时间，对两个同样的泡沫塑料隔热饮料柜(其中一个使用 134a 发泡剂制成的隔热泡沫塑料，另外一个使用 Ecomate 发泡剂制成的隔热泡沫塑料)进行了比较。图 1 显示了两种不同隔热泡沫塑料的热效率相同。

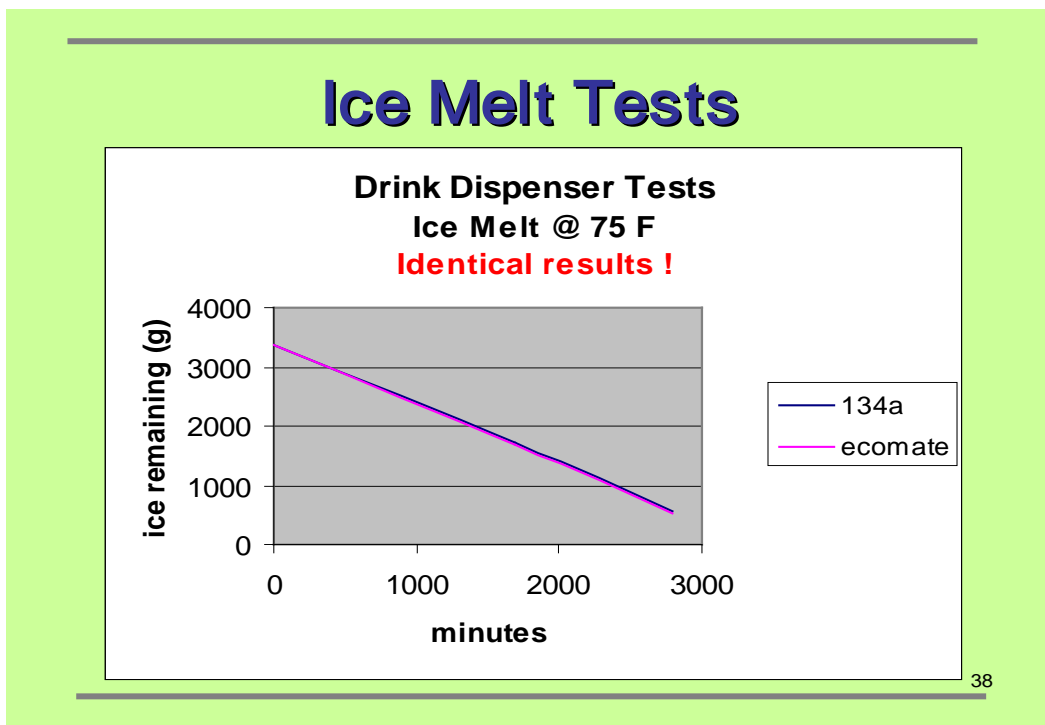


图 1：Ecomate 与 134a 发泡剂制成的隔热料热效率测试结果相同

第二个例子是：在两个相同的泡沫塑料隔热售货展示柜（其中一个使用 HCFC-245fa 发泡剂制成的隔热泡沫塑料，另外一个使用 Ecomate 发泡剂制成的隔热泡沫塑料，每个柜配备一个 40°C 的冷冻机），底部安装 5 个 100 瓦的灯泡，然后测量每个柜维持 95 °F 的运行时间。测试的结果是：使用 245fa 发泡剂制成的隔热泡沫塑料的隔热柜 36.8% 的时间正常

运行，而使用 Ecomate 发泡剂制成的隔热泡沫塑料的柜则 37.4%的时间正常运行。经多次，测试得到的结果几乎相同，表明 Ecomate 可以取代 245fa 或 134a 作为泡沫塑料发泡剂，且不会损失隔热效率。

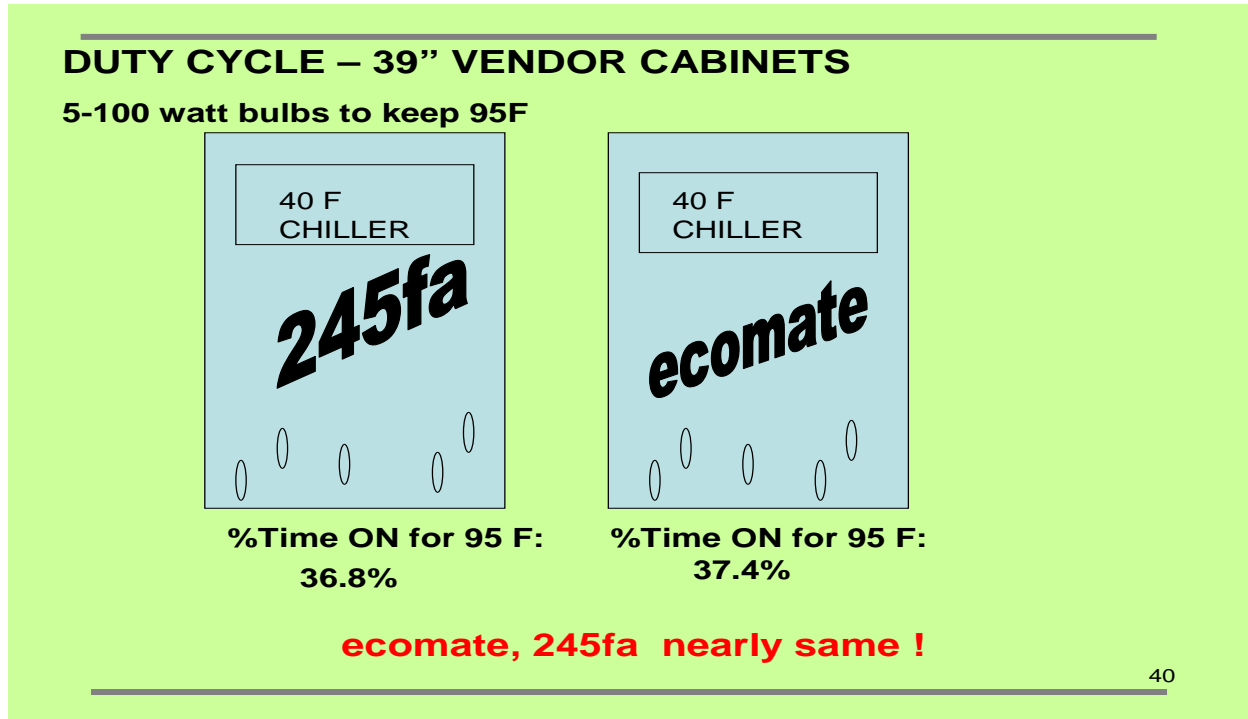


图 2 Ecomate 与 245fa 发泡剂制成的隔热材料在商品柜应用中的隔热性能比较

Ecomate 在其他泡沫塑料中的应用

最近，Ecomate 发泡剂经试验后投入软质块状泡沫塑料的商业应用。这种泡沫塑料的泡孔通常呈开启状态，所有发泡剂立即在环境中逸去。和 MDI 或 TDI 基泡沫塑料一样，Ecomate 发泡的 MDI 泡沫塑料与更容易挥发的 TDI 泡沫塑料具有相同的加工性能。Ecomate 在这些泡沫塑料中的应用有助于人们使用更安全的异氰酸酯，以减少对环境的影响，以及维持国家内特定保护区的就业机会。

Ecomate 同时也是自结皮弹性体使用的 141b 发泡剂的最佳替代品，且与 141b 具有几乎相同的沸点和溶解特性。这就意味着 Ecomate 发泡剂将按照与 141b 同样的方式生产出具有牢固结皮和中心密度较低的泡沫塑料。使用其它材料则有更大的易燃风险，且有结皮薄及选择密度的自由度降低等缺点。

但 Ecomate 也并非无所不能！譬如，它没有能产生发泡泡沫塑料的气体蒸汽压力。这些泡沫塑料对冷态基质的发泡有用，因为冷态基质的模具构造很难填充，或模具装配松散（防漏泡沫塑料更高的表观粘度）。Ecomate 正在聚苯乙烯和聚烯泡沫塑料中试用。Ecomate 发泡剂的高溶解特性使其在这些领域的成功获得应用变得难以琢磨。

尽管如此，用 Ecomate 取代 HFC 将大量降低聚氨酯隔热泡沫塑料的温室效应，且不会对环境造成其它影响。

¹ California Air Resources Board “ARB Aerosol Coating Regulation”
http://www.arb.ca.gov/coatings/arch/reactivity/draft_react_app_a.pdf

² 40CFR Part 65, Volume 65, Number 243, 78977-78989.
<http://www.epa.gov/Ozone/snap/regs/65fr78977.pdf>

³ 40CFR Part 65, Volume 65, Number 243, 78980.
<http://www.epa.gov/Ozone/snap/regs/65fr78977.pdf>

⁴ “Greenhouse Gases and Global Warming Potential Values,” US EPA, April 2002.
http://www.epa.gov/climatechange/emissions/downloads/ghg_gwp.pdf

⁵ American Chemistry Council document on formic acid and formates, Parts 1-5 p5-8.
<http://www.epa.gov/hpv/pubs/summaries/formates/c13438.pdf>