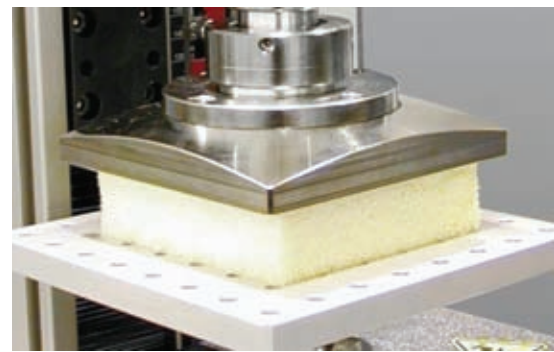


В рамках нескольких проектов в Институте переработки пластмасс (г. Аахен, Германия) были проведены исследования процесса производства блочного пенополиуретана с использованием до 7% масс. диоксида углерода в качестве физического вспенивающего агента. Реализация принципа создания противодействия при вспенивании и специально разработанное устройство дозирования  $\text{CO}_2$ , интегрированное в установку для вспенивания, позволили значительно ускорить процесс насыщения полиуретановой смеси диоксидом углерода и, таким образом, значительно повысить производительность процесса. Новая технология была успешно опробована на различных композициях полиуретановой смеси.



Испытание образца мягкого пенопласта на твердость при сжатии  
(фото: www.zwickroell.com)

# Новая технология вспенивания полиуретана диоксидом углерода с противодействием

**Х. Хопманн**, д-р, **М. Хек**, **Д. Шнайдер**, **К Фишер**, д-р, Институт переработки пластмасс (г. Аахен, Германия)

## Введение.

1. Цель и задачи исследований.
  2. Экспериментальная часть.
    - 2.1. Опытное-промышленное оборудование.
    - 2.2. Объекты исследования.
  3. Результаты эксперимента и их обсуждение.
- Выводы.**

## Введение

Широкий диапазон физико-механических свойств вспененных полиуретанов (ПУ) предопределяет множество сфер их применения [1], примерами которых могут служить жесткая теплоизоляция холодильников и зданий, эластичные амортизаторы вибраций в строительстве, мягкие сиденья, матрасы и подушки в производстве мебели [2–4]. Такое разнообразие возможностей применения пенополиуретанов (ППУ) объясняется в первую очередь вариативностью исходных составов. Например, физико-механическими свойствами ППУ можно управлять путем выбора вида исходных компонентов – полиола и изоцианата, различных добавок, а также вспенивающего агента.

Для производства ППУ чаще всего используется химическое вспенивание. В этом случае, как правило, в качестве вспенивающего агента выступает диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ), образующийся в результате экзотермической реакции между водой и изоцианатом. Наряду с  $\text{CO}_2$  в процессе этой реакции образуются производные мочевины, которые остаются в ППУ и охрупчивают его [5].

Другим способом получения ППУ является физическое вспенивание. При этом газ или низкокипящая жидкость диспергируются в полиоле, а после смешивания с изоцианатом переходят в газовую фазу [6]. Выбор механизма вспенивания и вспенивающего агента должен производиться в соответствии с требованиями к конечному изделию и учитывать при этом как экологические, так и экономические аспекты, а также законодательные ограничения [4].

В результате повышения требований по охране окружающей среды в последние годы были запрещены некоторые физические вспенивающие агенты. Оценка воздей-

ствия на окружающую среду осуществляется, как известно, по двум основным показателям – потенциалу разрушения озона (ODP: Ozon Depletion Potential) и потенциалу глобального потепления (GWP: Global Warming Potential), минимальные значения которых равны 0 и 1 соответственно. В 1991 г. из-за загрязняющего эффекта были запрещены фторхлоруглероды, ранее часто использовавшиеся в качестве вспенивающих агентов [7, 8]. Частично галогенированные фторхлоруглероды сейчас находятся в Европе в фазе вывода из обращения до 2030 г. и, следовательно, также не должны применяться как вспениватели. В качестве альтернативного вспенивающего агента для производства теплоизоляции из ППУ в настоящее время используется в основном пентан [11], что создает, однако, значительные риски из-за его высокой воспламеняемости. Принятие же соответствующих мер безопасности снижает экономичность процесса производства ППУ [12]. В качестве экологически чистых альтернатив фторхлоруглеродам на рынке предлагаются

фторуглеродороды и гидрофторуглеродороды, но оба газа значительно дороже по сравнению с другими вспенивающими агентами [10].

Имея практически нулевой GWP и низкое значение ODP, диоксид углерода (CO<sub>2</sub>) обладает высоким экологическим потенциалом в качестве вспенивающего агента. Для использования CO<sub>2</sub> для этих целей можно найти и экономические аргументы. Например, в различных химических процессах диоксид углерода является побочным продуктом, поэтому он доступен на рынке по недорогой цене и может быть использован в другой цепочке создания добавленной стоимости продукции. Кроме того, использование CO<sub>2</sub> в качестве физического вспенивающего агента по сравнению с химическим вспениванием в присутствии воды имеет дополнительное преимущество, заключающееся в том, что может быть уменьшено используемое количество изоцианата, поскольку отсутствует реакция с ним воды. Это позволяет снизить затраты на мате-

риалы и одновременно уменьшить опасность для здоровья людей [4].

До сих пор диоксид углерода использовался только в качестве средства поддержки процесса нуклеации и дальнейшего уменьшения плотности блочного ППУ при химическом вспенивании. Однако высокое массовое содержание CO<sub>2</sub> (более 1,5% масс.), которое необходимо для обеспечения низкой плотности ППУ, на практике пока что не достигается. Причиной является то, что из-за резкого падения давления на входе в оформляющую полость формы происходит неконтролируемое выделение (испарение) газообразного вспенивателя, который затем более не доступен для пенообразования [13].

### 1. Цель и задачи исследований

Институт переработки пластмасс (IKV: Institut fuer Kunststoffverarbeitung) из г. Аахена (Германия) с 2009 г. занимается исследованием и разработкой процесса производства ППУ, физически вспененных с помощью CO<sub>2</sub> [14–17]. Основное

внимание при этом уделяется реализации высокого массового содержания диоксида углерода (до 7% масс.) в реакционноспособных композициях, перерабатываемых в циклических процессах производства изделий из ППУ. Именно в этих целях был разработан так называемый метод противодействия газу, заключающийся в том, что полиуретановая реакционная смесь, насыщенная диоксидом углерода, вводится в оформляющую полость формы под встречным давлением (противодавлением), которое предотвращает неконтролируемое выделение вспенивающего агента – диоксида углерода (рис. 1). При этом величина противодействия немного ниже давления насыщения CO<sub>2</sub> в полиуретановой смеси, под которым, как известно, понимают максимальное давление, при котором растворенный в смеси газ начинает выделяться из нее. Поэтому смесь находится в полости слегка во вспененном состоянии, но из-за противодействия никакого ее дальнейшего вспенивания не происходит. И только после определенного



№ 1 ПРОИЗВОДИТЕЛЬ ПЕРИФЕРИИ ДЛЯ ИНДУСТРИИ ПЛАСТМАСС  
| ПО ВЕРСИИ CRMIA |

**SHINI RUSSIA**  
ГРУППА КОМПАНИЙ EASTEX GROUP

ОФИЦИАЛЬНЫЙ ДИСТРИБЬЮТОР В РОССИИ С 2011 ГОДА



shini-russia.ru

01

**СВЫШЕ 1000  
РОССИЙСКИХ  
ЗАКАЗЧИКОВ**

02

**АВТОРИЗОВАННЫЙ  
СЕРВИСНЫЙ ЦЕНТР  
В МОСКВЕ**

03

**ПОСТАВКИ  
ОТ 1 ДНЯ  
СКЛАД В МОСКВЕ**

индукционного периода при постоянном противодействии и начала отверждения смеси давление в полости целенаправленно уменьшается, что позволяет управлять процессом вспенивания. Использование такого подхода впервые дало возможность не только производить блочный ППУ с высоким содержанием  $\text{CO}_2$ , но и контролировать процесс производства.

Чтобы сделать процесс более гибким и эффективным по времени, в данном исследовательском проекте в линию подачи полиола было интегрировано устройство для гравиметрического онлайн-дозирования  $\text{CO}_2$ . Это конструкторско-технологическое решение значительно повышает гибкость и вариабельность процесса, поскольку для каждого впрыска смеси стало возможным реализовать различную степень насыщения ее диоксидом углерода и тем самым осуществлять быструю корректировку содержания  $\text{CO}_2$  в смеси, например, при настройке процесса. До сих пор насыщение смеси диоксидом углерода на производстве происходит в суточной расходной емкости, что приводит к значительному простоя установки для производства блочного ППУ из-за медленно протекающих диффузионных процессов. Использование же нескольких суточных расходных емкостей для сокращения простоя технологического оборудования связано со значительными расходами на технологическое оборудование.

Конечной целью исследовательского проекта было выявление закономерностей и опытно-промышленная реализация концепции вспенивания с противодействием, которая позволяет существенно расширить возможности производства различных вспененных ППУ-систем.

Кроме того, были поставлены задачи добиться для мягкого ППУ снижения плотности ниже  $50 \text{ кг/м}^3$  при твердости при сжатии (compression hardness, Stauchhärte) менее 2 кПа, а для жесткого ППУ – проверить его пригодность для использования в виде теплоизоляции. Целевым показателем для эластичного ППУ служила величина остаточной деформации сжатия менее 5 %.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Опытное-промышленное оборудование

Дозирование основных компонентов полиуретановой смеси – полиола и изоцианата – осуществляли на установке высокого давления модели Baseline фирмы Hennecke GmbH (г. Санкт-Аугустин, Германия) с помощью двухкомпонентной смесительной головки типа MX 12 или на машине высокого давления модели Rimdomat HS500 той же фирмы с помощью четырехкомпонентной смесительной головки типа MT-12-4. Установки позволяли реализовать различные массовые соотношения полиола и изоцианата в смеси – вплоть до 100:20.

Диоксид углерода вводился в линию подачи полиола из инжекционного блока с помощью дозирующего устройства, установленного непосредственно перед смесительной головкой. Это устройство было специально разработано фирмой Hennecke для данного исследовательского проекта. Температура  $\text{CO}_2$  в инжекционном блоке составляла порядка  $6^\circ\text{C}$ , а давление впрыска – около 135 бар, что выше давления в линии подачи полиола. Чтобы обеспечить полное насыщение диоксидом углерода реакционной смеси и контролировать этот процесс, управление инжекционным блоком было интегрировано в систему управления дозирующей установкой. Экспериментальная форма была оснащена двумя сменными формообразующими вставками с объемом оформляющей полости, равным 3 и 6 л. С помощью камеры с подсветкой, установленной в верхней полуформе, можно было визуально наблюдать процесс вспенивания реакционной смеси в оформляющей полости. Противодействие в форме создавалось с помощью станции дозирования газа фирмы PME fluidtec GmbH (г. Эттенхайм, Германия). Для этого в верхней полуформе имелись три отверстия, через которые происходило также и стравливание противодействия. Для герметизации оформляющей полости были предусмотрены эластичные уплотнения в плоскости разъема формы и в смесительной головке. Создание необходимого усилия запирания формы и обеспечение ее герметичности осуществлялись с помощью держателя формы модели RH 800/1400 (производитель – итальянская фирма Cannon S.p.A.) через коленно-рычажную систему с пневмоприводом модели 6826C (производитель – фирма AMF GmbH, г. Фелльбах, Германия).

### 2.2. Объекты исследования

В качестве одного из объектов исследований был выбран мягкий ППУ фирмы rühl puromer GmbH (г. Фридрихсдорф, Германия) с низкой плотностью  $\rho$  (менее  $50 \text{ кг/м}^3$ ), который обычно применяется в качестве пенопласта для заполнения элементов мягкой мебели (сидений, подушек, матрасов и т. п.)

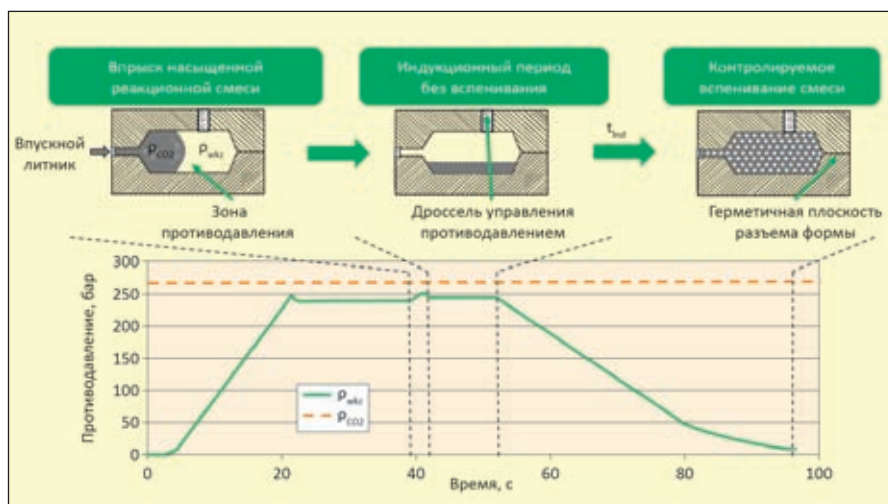


Рис. 1. Схематическое представление процесса производства блочного ППУ с противодействием  $p_{\text{ПК}}$ ;  $p_{\text{CO}_2}$  – давление насыщения ПУ-смеси диоксидом углерода;  $t_{\text{Инд}}$  – индукционный период (все рисунки: IKV)



и производится методом химического вспенивания. При этом достигаются достаточно низкие значения твердости при сжатии (около 5 кПа) и остаточной деформации при сжатии (менее 7%). Таким образом, этот ППУ отвечает требованиям, предъявляемым, например, к мягким сиденьям в автомобилестроении. Компонентами вспениваемой реакционной смеси были обезвоженный полиол марки EP 3533 и ароматический изоцианат марки Puronate 939.

Кроме того, для исследований был также выбран жесткий ППУ фирмы Covestro AG (г. Лейверкузен, Германия) на основе полиола марки Baydur 35BD05 (без воды) и изоцианата Desmodur VP PU 1511 L. Данный ППУ используется в основном для изоляции корпусов электронных приборов.

Еще одним объектом исследований был эластичный ППУ фирмы Getzner GmbH (г. Бюрс, Австрия), который используется для производства демпфирующих элементов. Компоненты этой системы – полиол и изоцианат – пока что не являют-

ся коммерчески доступными, и поэтому их марки не приводятся в данной статье. Обладая остаточной деформацией сжатия порядка 5% при плотности 300 кг/м<sup>3</sup>, этот ППУ отличается очень хорошим упругим последствием при испытаниях на сжатие.

Как видно, эти три выбранных объекта исследований представляли все три группы пенополиуретанов – мягких, жестких и эластичных, что позволило обобщить полученные результаты в целом на класс ППУ.

### 3. Результаты эксперимента и их обсуждение

На первом этапе работ в целях выбора параметров переработки выбранных реакционных ПУ-смесей были исследованы реологические свойства их компонентов при различных температурах. В результате для всех ПУ-систем были установлены оптимальные температуры смешиваемых компонентов, которые составили 40 °С для изоцианата и 60 °С – для полиола. При этих тем-

пературах динамическая вязкость компонентов, определяемая с помощью реометра типа плита-плита, находится примерно на одинаковом уровне, что способствует их более эффективному смешиванию.

Давление насыщения  $p_{CO_2}$  реакционной ПУ-смеси диоксидом углерода является важнейшим показателем для последующей настройки режима вспенивания, так как от него зависит выбор величины противодавления  $p_{wкz}$  в полости формы. Исследования, проведенные в ходе выполнения проекта, показали, что особенно однородная морфология ППУ достигается при противодавлении насыщения заданным количеством диоксида углерода реакционной смеси. Растворимость  $CO_2$  в ПУ-смеси и, соответственно, давление насыщения оценивали визуально с помощью камеры, встроенной в полость формы (рис. 2). Легкое вспенивание смеси служило признаком того, что значение  $p_{wкz}$  несколько ниже значения  $p_{CO_2}$ . Если же в реакционной смеси не обнаруживались

**PLASCO**  
Your Innovative Extrusioners



▶ Линия экструзии волокон

**Экструдер для раздувной пленки**  
**Линия экструзии лент**  
**Линия экструзии волокон**  
**Линия экструзии обвязочных лент**



▶ Линия экструзии обвязочных лент

20-26 June 2019 Spain  
Booth No. Hall 7 A107  
PTMA 2019

2019 16-23 October 2019 Germany

Plasco Engineering Inc.

[www.plasco.com.tw](http://www.plasco.com.tw)

No.90, Nanpi Rd., Nanxin Vil., Taibao City, Chiayi County 61251, Taiwan

T : +886 5 2376175 Email : sales@plasco.com.tw



пузырьки газа, то это означало, что  $\text{CO}_2$  полностью растворен в смеси. Как было установлено для эластичной ППУ-системы фирмы Getzner, давление насыщения увеличивается с увеличением температуры при постоянном содержании  $\text{CO}_2$  в смеси и, как и следовало ожидать, уменьшается с уменьшением содержания  $\text{CO}_2$  при постоянной температуре смеси. В дополнение следует заметить, что в случае использования суточных расходных емкостей с увеличением содержания диоксида углерода в полиоле наблюдается постепенное снижение концентрации  $\text{CO}_2$  в суточной расходной емкости, так как полиол сильнее охлаждается с увеличением содержания  $\text{CO}_2$ .

Для количественной оценки влияния противодействия на протекающую реакцию отверждения полиола с изоцианатом были проведены реологические испытания ПУ-смеси с различной степенью ее насыщения диоксидом углерода. Испытания проводили на специально разработанном в ИКВ для этих целей реакционном вискозиметре при противодействии, равном 5 бар. Объектом исследования в данном случае была ПУ-система фирмы Covestro. Оказалось, что с увеличением содержания  $\omega_{\text{CO}_2}$  диоксида углерода в полиоле уменьшается скорость реакции отверждения ПУ-смеси (рис. 3). Так, при удвоении значения  $\omega_{\text{CO}_2}$  – от 2 до 4 % – увеличивается время  $t_{\text{реакт}}$  до достижения пика крутящего момента (свидетельствует о резком нарастании вязкости реакционной смеси) в реакционном вискозиметре – с 53,5 до 72 с. После этого эксперимент прекращали из-за разрушения вращающимся элементом реометра отверждающейся вспениваемой ПУ-смеси. Как известно, на фазовый переход вспенивающего агента – диоксида углерода – от жидкости к газу – затрачивается энтальпия испарения  $\text{CO}_2$ , что приводит к уменьшению тепла, выделяющегося в процессе реакции ПУ-смеси [17]. Этим, в свою очередь, можно объяснить замедление скорости реакции и, соответственно, увеличение времени отверждения (см. рис. 3). Такое же явление наблюдалось и у других исследованных ПУ-композиций. С учетом этого эффекта необходимо при изготовлении изделий из ППУ предусматривать различную длительность индукционного периода для различного содержания  $\text{CO}_2$  в реакционной смеси.

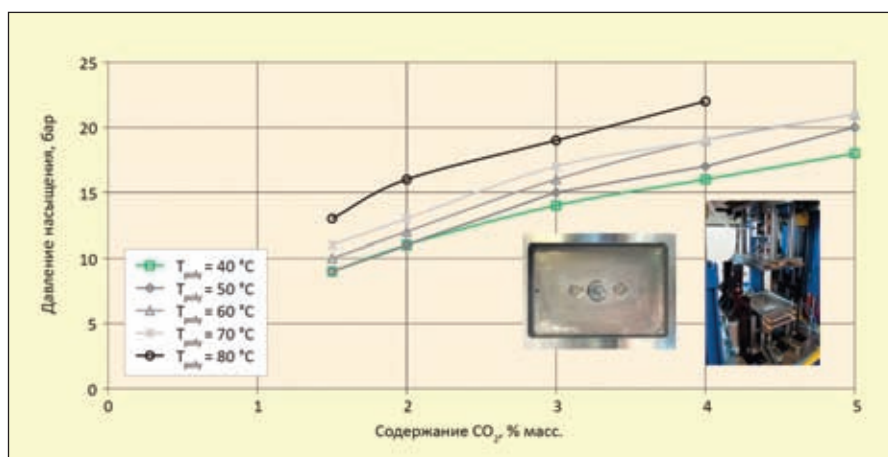


Рис. 2. Влияние температуры  $T_{\text{пол}}$  полиола и содержания  $\text{CO}_2$  на давление насыщения диоксидом углерода ПУ-смеси (объект исследования – эластичный ППУ фирмы Getzner)

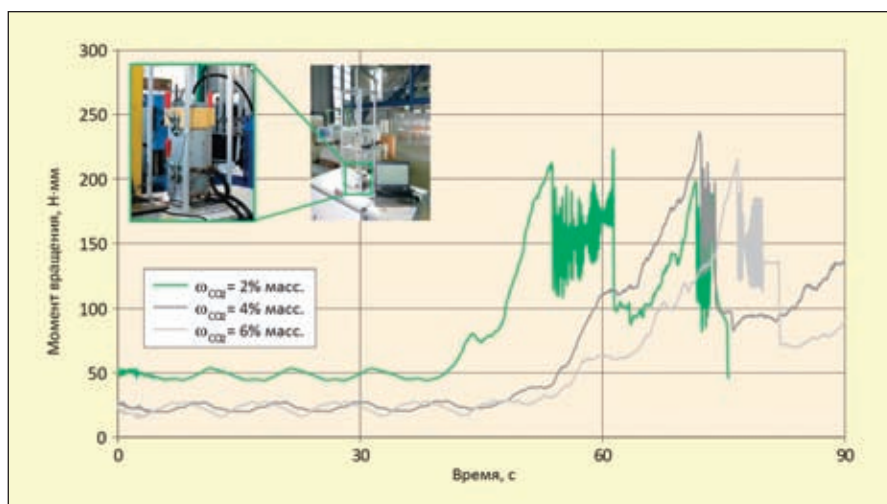


Рис. 3. Влияние содержания  $\text{CO}_2$  ( $\omega_{\text{CO}_2}$ ) в ПУ-смеси на время ее отверждения, оцениваемое по величине момента вращения двигателя реакционного вискозиметра (объект исследования – жесткий ППУ фирмы Covestro)

Таким образом, в целях оптимизации и более легкой настройки режима процесса вспенивания ПУ-смеси температуру ее компонентов следует назначать в зависимости от их вязкости, которая должна быть примерно одинаковой, а требуемое противодействие – по давлению насыщения смеси диоксидом углерода при ее известной температуре. С помощью реакционного вискозиметра можно оценить длительность индукционного периода и скорректировать изменение противодействия в процессе вспенивания.

В настоящее время минимальная достигаемая объемная плотность мягких ППУ составляет около  $47 \text{ кг/м}^3$ , поскольку изделия с плотностью ниже этого значения невозможно деформировать без разрушения. Расчеты показывают, что для достижения этой плотности требуется содержание  $\text{CO}_2$  в реакционной смеси не менее 6% масс. В состав смеси входит также пирогенный кремнезем, который добавляется в полиол в количестве 0,5% масс. и положительно влияет на гомогенность морфологии готового ППУ. Полное заполнение оформляющей полости формы, однако, не достигается при указанной минимальной плотности ППУ. Дальнейшее повышение содержания  $\text{CO}_2$  приводит к очень грубой ячеистой структуре пенопласта и ухудшению его упруго-прочностных свойств, что не может более гарантировать деформирование готовых блочных



изделий без их разрушения. Одним из подходов к преодолению этого ограничения является добавление к смеси небольшого количества воды (до 1% масс.). В результате реакции изоцианата с водой образуется больше диоксида углерода, расходуемого на вспенивание, а также улучшается процесс нуклеации ячеек. Еще один положительный эффект при добавлении воды – это более высокая доля высвобождающейся энтальпии смеси в результате экзотермической реакции изоцианата с водой, что позволяет частично компенсировать потерю энтальпии из-за испарения вспенивающего агента – диоксида углерода.

На примере эластичного ППУ фирмы Getzner был проведен ка-

чественный анализ морфологии ППУ и выявлено влияние насыщения смеси диоксидом углерода на остаточную деформацию образцов при сжатии. Было установлено, что содержание  $\text{CO}_2$  заметно влияет на морфологию ППУ, о чем свидетельствует увеличение количества ячеек в единице объема образцов с увеличением содержания  $\text{CO}_2$ . В этом случае ячейки имеют в среднем меньший диаметр (рис. 4). Этот эффект объясняется более высоким количеством мест нуклеации диоксида углерода. Кроме того, добавление  $\text{CO}_2$  при постоянной объемной плотности ограничивает пространство для расширения отдельных ячеек. Морфология ППУ также становится более однородной по объему образцов по мере

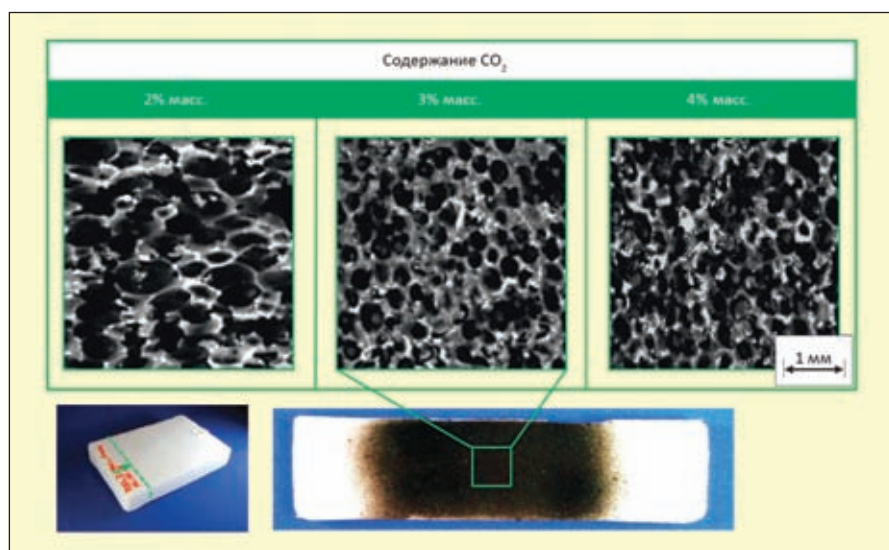


Рис. 4. Влияние содержания  $\text{CO}_2$  на морфологию ППУ при его целевой объемной плотности  $200 \text{ кг/м}^3$  (объект исследования – эластичный ППУ фирмы Getzner)

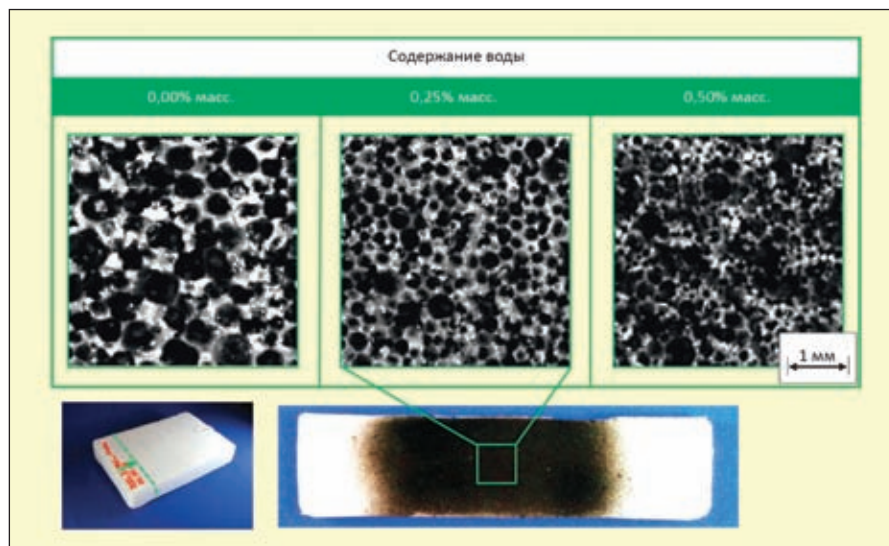


Рис. 5. Влияние содержания воды на морфологию ППУ (при  $\omega_{\text{CO}_2} = 3\%$  масс.) при его целевой объемной плотности  $200 \text{ кг/м}^3$  (объект исследования – эластичный ППУ фирмы Getzner)

**Sumitomo**  
DEMAG

Точность.  
Мощность.  
Производительность.

IntElect. El-Exis SP. Systec.

Оборудование  
и технологические решения  
для ваших задач.



+7 (495) 937-97-64  
Info.SDRU@dpg.com  
russia.sumitomo-shi-demag.eu

увеличения содержания  $\text{CO}_2$ . При сочетании химического вспенивания с физическим при постоянном содержании диоксида углерода также достигается более однородная структура ППУ за счет увеличения содержания воды. Этот эффект можно увидеть на рис. 5 на образцах ППУ плотностью  $200 \text{ кг/м}^3$  с содержанием  $\text{CO}_2$ , равным 3% масс. Причина здесь также связана с увеличением количества мест нуклеации при увеличении содержания  $\text{CO}_2$ , потому что вследствие добавления воды и ее реакции с изоцианатом образуется больше диоксида углерода, выступающего в данном случае в качестве нуклеирующего агента и способствующего большей однородности морфологии ППУ.

Остаточная деформация при сжатии  $\varepsilon_{\text{Rest}}$ , определяемая в соответствии со стандартом DIN EN ISO 1856, дает представление об упругом последствии материала после его 72-часового сжатия до половины исходной толщины (габаритные размеры образцов –  $50 \times 50 \times 25 \text{ мм}$ ). Результаты данного эксперимента показали, что у образцов, изготовленных с противодействием, наблюдается уменьшение остаточной деформации при сжатии с увеличением содержания диоксида углерода  $\omega_{\text{CO}_2}$ : значение  $\varepsilon_{\text{Rest}}$  непрерывно снижается с 3,33 % при  $\omega_{\text{CO}_2} = 2\% \text{ масс.}$  до 1,20 % при  $\omega_{\text{CO}_2} = 4\% \text{ масс.}$  (рис. 6). Таким образом, речь идет о значительном (на 64 %) снижении остаточной деформации при сжатии эластичного ППУ за счет удвоения содержания  $\text{CO}_2$  – с 2 до 4% масс.

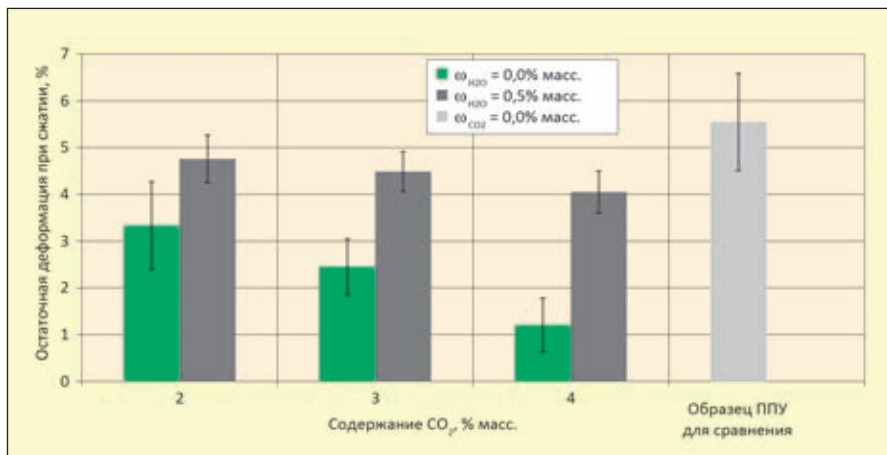


Рис. 6. Влияние содержания  $\text{CO}_2$  в ПУ-смеси ( $\omega_{\text{CO}_2}$ ) и воды ( $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$ ) в полиоле на остаточную деформацию при сжатии ППУ в сравнении с химически вспененным образцом ППУ (объекты исследования – эластичный ППУ фирмы Getzner)

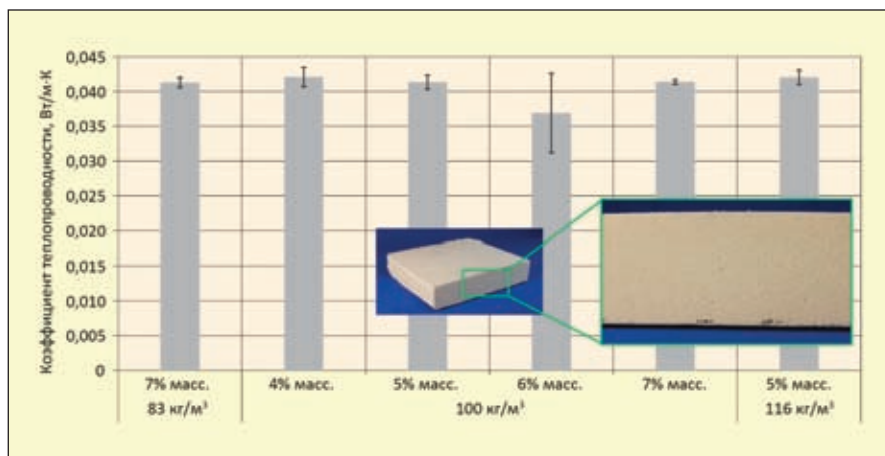


Рис. 7. Влияние содержания  $\text{CO}_2$  (% масс.) и плотности образцов ППУ ( $\text{кг/м}^3$ ) на их коэффициент теплопроводности (объект исследования – жесткий ППУ фирмы Covestro)

Сравнивая образцы ППУ, изготовленные с противодействием, с образцом, вспененным только водой (чисто химическое вспенивание), можно увидеть еще большее (на 78 %) улучшение (снижение) остаточной деформации при сжатии (см. рис. 6). Объясняется это отсутствием жестких сегментов, которые возникают в результате реакции изоцианата с водой и приводят к увеличению остаточной, т. е. необратимой, деформации.

Образцы, вспениваемые с противодействием и добавлением небольшого (0,5% масс.) количества воды, показывают снижение значения  $\varepsilon_{\text{Rest}}$  при увеличении содержания  $\text{CO}_2$  (см. рис. 6). Вода, как было указано выше, вызывает ужесточение ППУ, и образующиеся в ее присутствии жесткие сегменты необратимо разрушаются при сжатии вспененного материала, что препятствует более полному упругому после-

действию. По этой причине остаточная деформация при сжатии таких ППУ выше, чем у образцов, вспененных диоксидом углерода по механизму чисто физического вспенивания. Однако, эти же (физически вспененные с добавлением воды) образцы ППУ демонстрируют небольшое улучшение свойств за счет добавления  $\text{CO}_2$  по сравнению с чисто химически вспененным ППУ (см. рис. 6). Этот факт однозначно доказывает, что на упругое последствие эластичных ППУ положительно влияет добавляемый диоксид углерода.

Для жестких ППУ компании Covestro, используемых в основном в качестве теплоизоляции, было исследовано влияние содержания  $\text{CO}_2$  на теплопроводность образцов (габаритные размеры –  $100 \times 100 \times 15 \text{ мм}$ ). Главная задача эксперимента заключалась в поиске ответа на вопрос, не ухудшается ли теплопроводность при более высоком содержании  $\text{CO}_2$ . В процессе исследований было установлено отсутствие влияния содержания диоксида углерода: при объемной плотности, равной  $100 \text{ кг/м}^3$ , коэффициент теплопроводности всех образцов ППУ составил около  $0,04 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$  (рис. 7). Даже при меньшей ( $83 \text{ кг/м}^3$ ) или большей ( $116 \text{ кг/м}^3$ ) объемной плотности ППУ невозможно определить ее влияние на теплопроводность, что можно объяснить открытой ячеистой структурой ППУ. Но, например, у изделий из ПУ, вспененного пентаном, коэффициент теплопроводности составляет около  $0,025 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ , что значительно ниже  $0,04 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ . Таким образом, ПУ, вспененные с помощью



CO<sub>2</sub>, имеют ограниченный потенциал для использования в качестве теплоизоляции.

### Выводы

Благодаря новой технологической комбинации онлайн-инъекции CO<sub>2</sub> в линию подачи полиола и управляемого противодействия можно достигнуть высокого (максимально до 7% масс.) содержания CO<sub>2</sub> во вспениваемой ПУ-смеси и одновременно низкой объемной плотности ППУ (около 47 кг/м<sup>3</sup>). Количество добавленного в смесь диоксида углерода оказывает большое влияние на реакционную способность смеси: при повышении содержания CO<sub>2</sub> скорость реакции полиола с изоцианатом постепенно замедляется. Кроме того, результаты исследований показали, что использование CO<sub>2</sub> в качестве вспенивающего агента положительно влияет на упругое последствие эластичного ППУ. Также было установлено, что пирогенный кремнезем, добавленный в небольшом количестве в ПУ-смеси, выступает в качестве дополнительного нуклеатора и оказывает положительное влияние на однородность ячеистой структуры ППУ.

Таким образом, в работе была достигнута цель создания ППУ, вспененных большим количеством диоксида углерода, с плотностью ниже 50 кг/м<sup>3</sup> при одновременно низкой твердости при сжатии – менее 2 кПа. Вместе с тем установлено, что использование данных ППУ в качестве теплоизоляционного материала не является конкурентоспособным по сравнению с материалами, вспененными пентаном. В случае эластичных ППУ был продемонстрирован высокий потенциал упругого последствия, особенно у образцов, вспененных без воды.

Благодаря разработанным специалистами ИКВ технологии вспенивания с противодействием и соответствующему оборудованию расширены возможности создания новых блочных ППУ с укороченным временем цикла их производства. Это позволяет потенциальным изготовителям данной продукции объективно оценить преимущества использования CO<sub>2</sub> в качестве вспенивающего агента и реализовать

технология производства изделий из ППУ с противодействием для конкретных областей применения.

В ходе дальнейших исследований предполагается проверить другие нуклеаторы и стабилизаторы для получения еще более однородных по структуре ППУ, а также изучить влияние нуклеирования на эффективность комбинации химического и физического механизмов вспенивания. Еще одной задачей будет исследование возможности снижения объемной плотности ППУ до 40 кг/м<sup>3</sup> с использованием опять же комбинации обоих механизмов вспенивания.

### Благодарность

Данный проект IGF 18046 N Ассоциации исследователей в области переработки пластмасс был поддержан Федеральным министерством экономики и технологий Германии в рамках программы содействия исследованиям и развитию промышленности на основе решения немецкого бундестага, за что авторы выражают искреннюю благодарность.

### Литература

1. Holz C., Schneider D. PURE Effizienz // Kunststoffe. – 2015 – Nr. 10. – S. 113–115.
2. Lepkes R. Polyurethan – Werkstoff mit vielen Gesichtern. – Landsberg/Lech: Verlag Moderne Industrie, 2003.
3. Schloz H.-W. Polyurethan: Erfolgreich im Wettbewerb mit anderen Werkstoffen / Beitrag zur internationalen Fachtagung «Polyurethane» des Fachverbandes Schaumkunststoffe (FSK), München 6 2013ю
4. Praller A. Schäumen von Kunststoffen mit Inertgasen // Kunststoffe. – 2005. – Nr. 6. – S. 96–99.
5. Uhlig K. Polyurethan Taschenbuch. – München, Wien: Carl Hanser Verlag, 2006.
6. Hopmann Ch., Michaeli W. Einführung in die Kunststoffverarbeitung. – München: Carl Hanser Verlag, 2017.
7. Engels H. W., Pirkl H. G., Albers R. et al. Polyurethanes: Versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges // Angewandte Chemie International Edition. – 2013. – No. 52. – P. 9422–9441.
8. Verordnung zum Verbot von bestimmten die Ozonschicht abbauenden Halogenkohlenwasserstoffen / BGBl vom 06. Mai 1991. – P. 1090–1092.
9. Blowing agent options for insulation foam after HCFC phase out, Huntsman

Co., Eversberg, Belgien. – URL: <http://www.huntsman.com/polyurethanes/Media> (letzter Zugriff am 31. Juli 2017).

10. Natural foam blowing agents / Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH, Bonn, 2012.

11. BASF zeigt PU-Hartschäume für Kältegeräte. – URL: <http://www.k-zeitung.de/basf-zeigt-pu-hartschaume-fuer-kaeltegeraete/150/1086/100923/> (letzter Zugriff am 31. Juli 2017).

12. Schwarz W., Leisewitz A. Emissionen und Minderungspotential von HFKW, FKW und SF6 in Deutschland / Forschungsbericht zum Umweltforschungsplan des Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit Nr. 29841256, 1999.

13. Latz S. Herstellung von physikalisch geschäumten Polyurethan-Formteilen mit CO<sub>2</sub> als Treibmittel / RWTH Aachen, Dissertation, 2016.

14. Hopmann Ch., Latz S. Formschäumen mit CO<sub>2</sub> als Treibmittel – Mit Gasgegendruck zu niedrigeren Bauteildichten // PU Magazin. – 2013. – Nr. 1. – S. 56–60.

15. Hopmann Ch., Latz S. Foaming technology using gas counter pressure to improve the flexibility of foams by using high amounts of CO<sub>2</sub> as a blowing agent // Polymer. – 2015. – Nr. 56. – S. 29–36.

16. Hopmann Ch., Schneider D., Fischer K. Physical foaming of polyurethane with CO<sub>2</sub> // PU Magazine International. – 2017. – No. 6 – P. 424–425.

17. Lucas K. Thermodynamik. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.

### New Technology of Polyurethane Foaming by Carbon Dioxide with Counter Pressure

Ch. Hopmann, M. Heck, D. Schneider, K. Fischer

*Within the framework of several projects at the Institute of plastics processing (Aachen, Germany), studies were conducted on the production process of block polyurethane foam using counter pressure and up to 7% of the mass. carbon dioxide as a physical foaming agent. The implementation of the principle of creating a counter pressure during foaming and a specially designed CO<sub>2</sub> dosing device integrated into the foaming unit allowed to avoid a long process of saturation of the polyurethane mixture with carbon dioxide and, thus, significantly increase the productivity of the process. The new technology has been successfully tested on various polyurethane compositions.* ■

Hopmann Ch., Heck M., Schneider D., Fischer K. CO<sub>2</sub> als Treibmittel in der Online-Gasgegendrucktechnologie zur Herstellung von Polyurethanschäumen // GAK – 2018 – Nr. 10. – S. 230–235.