

# МЕТИЛАЛЬ

## ЭКОЛОГИЧЕСКИ РАЦИОНАЛЬНЫЙ ВСПЕНИВАЮЩИЙ АГЕНТ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПЕНОПОЛИУРЕТАНА

Семён Грубин – ООО «Бистерфельд Рус»

Семинар  
«Озонобезопасные технологии  
в секторе пенополиуретанов»

16 сентября 2015 г.  
МЦНТИ, Москва



## ВВЕДЕНИЕ – Этапы развития технологии

Начало 1990-х	Метилаль предложен компанией BASF в качестве вспенивателя для эластичного и интегрального ППУ
Начало 2000-х	Продвижение метилала компанией Lambiotte в качестве дополнительного вспенивающего агента в сочетании с <i>n</i> -пентаном, циклопентаном и ГФУ во всех типах пен
2010	Исследование возможности использования метилала в качестве альтернативы ГХФУ-141b системным домом Arinos Quimica Ltda. (Бразилия) в рамках ПРООН
Настоящее время	Использование метилала в качестве самостоятельного вспенивающего агента для всех типов пен в странах, где ГХФУ-141b должен быть выведен из обращения

# Сопоставление хладагона R-141b и вариантов его замены

Вспенивающий агент	Статус	Стоимость	Горючесть	Вложения в технологию	Токсикологические и экологические проблемы
ГХФУ-141b	Выведен из обращения в Европе, США и Японии; выводится из обращения в остальном мире	Средняя	Негорючий	Низкие	ОРП и ПГП
ГФУ-245fa, ГФУ-365mfc и пр.	Будут выводиться из обращения в Европе и США	Высокая	Негорючие или скрытая горючесть	Низкие	ПГП
Пентаны	Промышленное использование	Низкая	Горючие, категория 1 или 2	Высокие	Да
Метилаль	Промышленное использование в ряде стран	Средне-низкая	Горючий, категория 2	Средние	Нет
Метилформиат	Начало промышленного использования	Средне-низкая	Горючий, категория 1	От высоких до средних	Да
ГФО	Начало промышленного использования	Весьма высокая	Негорючие	Низкие	?

Вспенивающий агент	Химическая структура
<i>n</i> -Пентан	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
Циклопентан	$(\text{CH}_2)_5$
Изопентан	$\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
Метилаль	$\text{CH}_3\text{O-CH}_2\text{-OCH}_3$
Метилформиат	$\text{CH}_3\text{O-CH=O}$
ГФО-1336 mzz-Z - (2Z)-1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-бутен	$\text{CF}_3\text{-CH=CH-CF}_3$ ( <i>цис</i> )
ГФО-1233 zd-E - <i>транс</i> -1-хлор-3,3,3-трифторпропен	$\text{Cl-CH=CH-CF}_3$ ( <i>транс</i> )
ГФУ-365mfc - 1,1,1,3,3-пентафторбутан	$\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_3$
ГФУ-227ea - 1,1,1,2,3,3,3-гептафторпропан	$\text{CF}_3\text{-CHF-CF}_3$
ГФУ-245fa - 1,1,1,3,3-пентафторпропан	$\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CHF}_2$
ГФУ-134a - 1,1,1,2-тетрафторэтан	$\text{CH}_2\text{F-CF}_3$
ГХФУ-141b - 1,1-дихлор-1-фторэтан	$\text{Cl}_2\text{FC-CH}_3$
Метиленхлорид	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$

# Идентификация метилаля

Химическая структура :  $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_3$   
другое название – диметоксиметан

Класс химических веществ : ацетали  
(не эфиры, не диэфиры)

Зарегистрирован в реестре REACH в 2010 г.

Синтез из природного газа : для получения не используются невозобновляемые ресурсы, такие как нефть

Потенциально возможно получение из растительного сырья

## Токсичность

	Классификация (GHS/CLP)	Фразы риска
Метилаль	-	-
Циклопентан	-	-
ГФУ-365mfc	-	-
ГФУ-245fa	-	-
ГФУ-134a	-	-
ГХФУ-141b	-	-
<i>n</i> -Пентан	Токсичность при аспирации - кат. 1; Токсичность для органов-мишеней при разовом воздействии - кат. 3	Xn R65; R66, R67
Изопентан	Токсичность при аспирации - кат. 1; Токсичность для органов-мишеней при разовом воздействии - кат. 3	Xn R65; R66, R67
Метилформиат	Острая токсичность (при попадании в ЖКТ/вдыхании) - кат. 4; Сильное повреждение/раздражение глаз - кат. 2; Токсичность для органов-мишеней при разовом воздействии - кат. 2; Токсичность для органов-мишеней при разовом воздействии - кат. 3 (раздражение органов дыхания)	Xn R20/21/22, R68/20/21/22; Xi R36/37
Метиленхлорид	Канцерогенность - кат. 2	Xn R40

Метилаль, циклопентан и ГФУ не требуют маркировки по токсикологическим причинам

## Пределы воздействия на рабочем месте (ч/млн)

	Австрия	Бельгия	Дания	Финляндия	Франция	Германия	Италия	Испания	Швеция	Швейцария	Велико-британия	США
Метилаль	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000		1000	1000	1000
Изопентан	600	600	500	500	1000	1000		1000	600	600	600	600
n-Пентан	600	600	500	500		1000			600	600		600
Циклопентан		600	300		600		600	600		600		600
ГФУ-365mfc	Рекомендованный производителем ориентировочный предел воздействия: 1000 ч/млн											
ГФУ-227ea	Рекомендованный производителем ориентировочный предел воздействия: 1000 ч/млн											
ГФО-1233 zd-E	Рекомендованный производителем ориентировочный предел воздействия: 800 ч/млн											
ГФО-1336mzz-Z	Рекомендованный производителем ориентировочный предел воздействия: 500 ч/млн											
ГФУ-134a												1000
ГХФУ-141b												500
ГФУ-245fa												300
Метилформиат	50	100	50	50	100	50	100	100	100	50		100
Метиленхлорид	50	50	35	100	50	75	50	50	35	50	100	25

Метилаль характеризуется наивысшим официально установленным  
в большинстве стран пределом воздействия на рабочем месте

# Экотоксичность

	Классификация (GHS/CLP)	Фразы риска	Класс WGK
Метилаль	-	-	1
ГФУ-365mfc	-	-	1
ГФУ-227ea	-	-	1
ГФУ-245fa	-	-	1
ГФУ-134a	-	-	1
Метилформиат	-	-	1
Метиленхлорид	-	-	2
ГФО-1336mzz-Z	-	-	Нет данных
Циклопентан	Хроническая токсичность для водных организмов - кат. 3	R52/53	1
ГФО-1233 zd-E	Хроническая токсичность для водных организмов - кат. 3	R52/53	Нет данных
n-Пентан	Хроническая токсичность для водных организмов - кат. 2	N R51/53	2
Изопентан	Хроническая токсичность для водных организмов - кат. 2	N R51/53	2
ГХФУ-141b	Хроническая токсичность для водных организмов - кат. 3 Наносит ущерб здоровью населения и окружающей среде, разрушая озон в верхних слоях атмосферы	R52/53, N R59	

Метилаль, как и ряд других вспенивателей, не требует маркировки по экотоксикологическим причинам



# Поведение в атмосфере

## Озоноразрушающий потенциал (ОРП)

Озоноразрушающий потенциал (ОРП) метилала по определению равен нулю, поскольку метилаль не содержит атома галогена

## Фотохимический потенциал образования озона (ФПОО)

Метилаль обладает низким ФПОО

Это подтверждается его коэффициентом максимальной добавочной реакционной способности (MIR), равным 0,94, что значительно ниже, чем, например, у пентанов:

Вспениватель	MIR	% увеличения
Метилаль	0,94	
<i>n</i> -Пентан	1,31	+ 39%
Изопентан	1,45	+ 54%
Циклопентан	2,39	+ 154%

Вспениватель	ОРП
Метилаль, пентаны, метилформиат	0
ГФУ	→ 0
ГХФУ-141b	0,11
ХФУ-11 (трихлорфторметан)	1

Таким образом, эмиссия метилала способна внести лишь незначительный вклад в формирование озона в приземном слое атмосферы

## Потенциал глобального потепления (ПГП)

Метилаль характеризуется незначительным ПГП

	ПГП 100 лет
Метилаль	Незначительный
n-Пентан	Незначительный
Изопентан	Незначительный
Метилформиат	Незначительный
Диоксид углерода	1
ГФО-1233 zd-E	1
ГФО-1336 mzz-Z	2
Метиленхлорид	9
Циклопентан	11
ГХФУ-141b	725
ГФУ-365mfc	804
ГФУ-245fa	858
ГФУ-134a	1300
ГФУ-227ea	3350

## Время жизни в атмосфере

Метилаль: 2,3 дня  
ГХФУ-141b: 9,2 года

## Обобщение данных по маркировке вспенивателей

Маркировка			
Вспениватель	Токсичность	Экотоксичность	Поведение в атмосфере
Метилаль	+	+	+
ГФО-1336 mzz-Z	+	+	+
Метилформиат	-	+	+
Метиленхлорид	-	+	+
Циклопентан	+	-	+
ГФО-1233 zd-E	+	-	+
ГФУ-365mfc	+	+	-
ГФУ-245fa	+	+	-
ГФУ-134a	+	+	-
n-Пентан	-	-	+
Изопентан	-	-	+
ГХФУ-141b	+	-	-

Среди рассмотренных вспенивающих агентов только метилаль и ГФО-1336 mzz-Z не подлежат маркировке как опасные хотя бы по одному из показателей

# ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТИЛАЛЯ В СРАВНЕНИИ С ДРУГИМИ ВСПЕНИВАТЕЛЯМИ

## Температура кипения

Вспенивающий агент	Температура кипения (°C)
Циклопентан	49
Метилаль	42,3
Метиленхлорид	40
ГФУ-365mfc	40
<i>n</i> -Пентан	36
ГФО-1336 mzz-Z	33
ГХФУ-141b	32
Метилформиат	31,5
Изопентан	28
ГФО-1233 zd-E	19
ГФУ-245fa	15
ГФУ-227ea	-16,5
ГФУ-134a	-26

Метилаль остаётся жидким до температуры +42,3 °C.

Поэтому метилаль более прост в обращении по сравнению с другими вспенивателями, имеющими более низкую температуру кипения.

# Молекулярный вес и вспенивающая способность

Вспенивающую способность можно оценить по молекулярному весу вещества

	Молекулярный вес	Вспенивающая способность
Метилформиат	60	1,27
Циклопентан	70	1,09
<i>n</i> -Пентан	72	1,06
Изопентан	72	1,06
Метилаль	76	1
Метиленхлорид	84	0,90
ГФУ-134а	102	0,75
ГХФУ-141b	117	0,65
ГФО-1233 zd-E	130,5	0,58
ГФУ-245fa	134	0,57
ГФУ-365mfc	148	0,51
ГФО-1336 mzz-Z	164	0,46
ГФУ-227ea	170	0,45

Вспенивающая способность метилалля примерно на треть выше, чем у ГХФУ-141b. Она сопоставима со вспенивающей способностью пентанов.

## Растворимость в полиолах и изоцианатах

Метилаль полностью смешивается со всеми полиолами, включая полиолы на основе сложных ароматических полиэфиров

У него нет предела растворимости, в отличие от таких вспенивателей как пентаны или ГФУ

Метилаль можно использовать в сочетании со вспенивающими агентами, обладающими ограниченной растворимостью, для улучшения их совместимости с полиолами

Смесь, вес. %		Растворимость смеси в 20 г полиола Tercarol 8092 (г)
<i>n</i> -Пентан	Метилаль	
100	0	Не смешивается
50	50	5,3
40	60	Полностью смешивается
0	100	Полностью смешивается

Метилаль также смешивается с изоцианатами

## Понижение вязкости полиолов

Метилаль является сильным понизителем вязкости

Степень понижения зависит от вязкости самого полиола:  
чем выше вязкость, тем сильнее понижение

Состав, вес.%		Вязкость (мПа.с)	
Полиол	Метилаль	Терсарол 8092 (при 20°С)	Полиол с вязкостью 930 мПа.с при 22°С
100	0	21840	930
98	2	8740	700
96	4	4566	500
94	6	3183	380
92	8	1416	300
90	10	448	235
85	15	361	140



# Горючесть

Вспениватель	Точка вспышки (°C)	Классификация (GHS/CLP)	Фразы риска
Изопентан	-51	Горючая жидкость, кат. 1	F+ R12
<i>n</i> -Пентан	-40	Горючая жидкость, кат. 1	F+ R12
Метилформиат	-28	Горючая жидкость, кат. 1	F+ R12
Циклопентан	-40	Горючая жидкость, кат. 2	F R11
Метилаль	-30,5	Горючая жидкость, кат. 2	F R11
ГФУ-365mfc	< -27	Горючая жидкость, кат. 2	F R11
Метиленхлорид	Нет	Не горючий	Не горючий
ГФО-1336mzz-Z	Нет	Не горючий	Не горючий
ГФО-1233zd-E	Нет	Не горючий	Не горючий
ГФУ-227ea	Нет	Не горючий	Не горючий
ГФУ-245fa	Нет	Не горючий	Не горючий
ГФУ-134a	Нет	Не горючий	Не горючий
ГХФУ-141b	Нет	Не горючий	Не горючий

Метилаль классифицируется как горючая жидкость класса 2 (тот же класс горючести, что и у ГФУ-365mfc, не смешанного с ГФУ-227ea)

Он менее горюч, чем *n*-пентан, изопентан и метилформиат, которые относятся к 1-му классу горючести

Неудобства, связанные с горючестью, можно существенно снизить за счёт смешения метилала с полиолами.

При небольшом содержании метилала (до 2-3%) образуются смеси с высокой температурой вспышки в закрытом сосуде:

Состав смеси, вес.%		Температура воспламенения в закрытом сосуде (°C) смеси метилала с полиолом:				
Полиол	Метилаль	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
100	0	—	—			
99.5	0.5	> 70.0				
99	1	48.0		> 70.0	> 70.0	70.0
98.5	1.5	39.0		58.0	56.0	47.0
98	2	25.5	45.0	53.0	37.0	35.5
96	4	9.0	31.5			
94	6	2.0	22.0			
92	8	-3.0	12.5			
90	10	-10.0	7.5			

(1): Полиол с вязкостью 930 мПа·с при 22 °C

(2): Полиол на основе пропокселированного сорбита, г.ч. 456, вязкость 14500 мПа·с при 25 °C

(3): Полиол на основе сложного аромат. полиэфира, г.ч. 289, вязкость 6410 мПа·с при 25 °C

(4): Полиол на основе сложного аромат. полиэфира, функц. 2, г.ч. 235, вязкость 3850 мПа·с при 25 °C

(5): Полиол на основе сложного аромат. полиэфира, функц. 2, г.ч. 242, вязкость 3670 мПа·с при 25 °C

Большее содержание метилала в смесях с полиолами (до 7-8%) позволяет получать высокое значение температуры вспышки смеси в открытом сосуде:

Смесь полиол – метилаль 92,5 / 7,5 вес.%	Температура воспламенения в открытом сосуде по Кливленду (°C)
С полиолом для напыляемой пены	64
С полиолом для производства панелей	68

## Горючесть

Даже ещё более высокое содержание метилала (до 8-9%) позволяет получать негорючие смеси с полиолами:

Состав смеси, вес. %		Характер горения (в присутствии пламени)
Полиол (вязкость 930 мПа·с)	Метилаль	
98	2	Возгорания не происходит
96	4	Возгорания не происходит
94	6	Возгорания не происходит
92	8	Возгорания не происходит
90	10	Разовое воспламенение паров; дальнейшее горение в присутствии пламени не происходит
88	12	Воспламенение паров; может повторяться, но система проявляет свойства самозатухания
86	14	Непрерывное горение

Смеси полиолов с содержанием метилала до 12% воспламеняются в присутствии источника огня, но проявляют свойства самозатухания. Согласно п. 2.6.4.5. Директивы ЕС № 1272/2008 маркировка таких продуктов как **горючих веществ**, относящихся к категории 3, **не требуется**.

## Горючесть

С другими вспенивателями, характеризующимися как горючие вещества категорий 1 и 2 (напр., *n*-пентан и циклопентан), эффекта снижения воспламеняемости полиольных смесей не наблюдается:

Состав смеси, вес. %		Температура воспламенения в закрытом сосуде (°C) смеси с:	
Полиол (вязкость 930 мПа·с)	Вспениватель	Метилалем	<i>n</i> -Пентаном
100	0	–	–
98	2	25.5	7.0
96	4	9.0	< -18
94	6	2.0	< -18
92	8	-3.0	< -18
90	10	-10.0	< -18

Состав смеси, вес. %		Температура воспламенения в закрытом сосуде (°C) смеси с:	
Voranol RH360 (полиол на основе сложного полиэира с вязкостью 2500-3500 мПа·с при 25 °C)	Вспениватель	Метилалем	Циклопентаном
98	2	65	35.5

## Изоляционные свойства

Вспенивающий агент	$\lambda$ (мВт/м·К) при 25°C
ГФО-1233 zd-E	9.94 – 10.2 (20°C)
ГХФУ-141b	10
ГФУ-365mfc	10.6
ГФО-1336 mzz-Z	10.7
Метилформиат	10.7
<b>Метилаль</b>	<b>11</b>
Циклопентан	12 - 13
ГФУ-245fa	12.5 (24°C)
ГФУ-227ea	13.3
Изопентан	13.8
ГФУ-134a	14.5
<i>n</i> -Пентан	14.6

Значение теплопроводности метилалля – одно из самых низких среди используемых на практике вспенивающих агентов.

При частичной замене *n*-пентана, циклопентана и ряда ГФУ на метилаль изоляционные свойства пены будут улучшаться.

# Стабильность в ПУ системах

**Метилаль** является ацеталем.

**Ацетали стабильны в нейтральных и щелочных средах.**

Поскольку рецептуры полиуретанов обычно имеют щелочной характер, **гидролиз метилала в системах на водной основе не происходит.**

pH	Количество обнаруживаемого формальдегида, ч/млн	
	Исходное	Через 1 год
4.0	0,29	0,58
3.5	3,57	403

Метилаль / вода 30/70, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20 °C

В водных растворах кислот ацетали могут подвергаться гидролизу.

Тем не менее, метилаль обладает очень медленной скоростью гидролиза: через 1 год при уровне pH 4 и выше следы гидролиза метилала отсутствуют.

При более низких pH скорость гидролиза остаётся невысокой.

**Метилформиат**, напротив, будучи сложным эфиром, **может подвергаться гидролизу в щелочной среде**, т.е. как раз в тех условиях, которым соответствуют полиольные компоненты полиуретановых систем.

Период полуразложения метилформиата при 25 °C:

pH 4:	257,8 час
pH 7:	28,6 час
pH 9:	0,7 час

## Растворяющая способность – обеспечение пространственной стабильности пены

Растворяющая способность метилала позволяет ему легко смешиваться с полиолами. Также её используют для повышения смешиваемости вспенивающих агентов с низкой растворяющей способностью.

Тем не менее, высокая растворяющая способность создаёт проблему сохранения пространственной стабильности пены.

Растворяющая способность метилала **несколько выше, но всё же сопоставима** с растворяющей способностью других широко используемых вспенивателей.

Проблему сохранения пространственной стабильности **можно решить** за счёт принятия следующих мер:

- **использование разветвлённых полиолов;**
- **использование аминополиолов;**
- **использование сшивателей;**
- **подбор эффективных ПАВ-пеностабилизаторов;**
- **увеличение количества воды в рецептуре;**
- **увеличение изоцианатного индекса;**
- **небольшое повышение плотности пены**

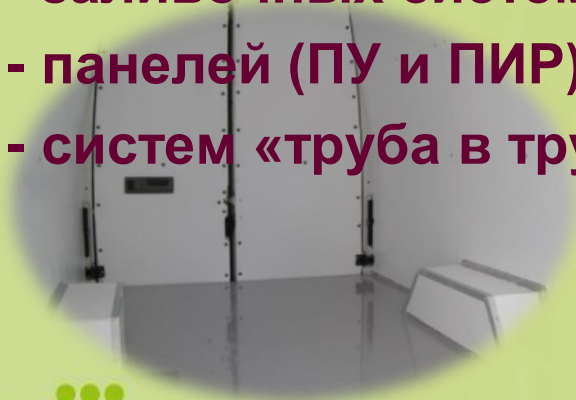
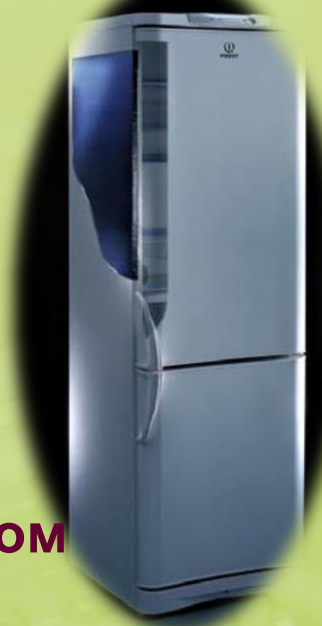
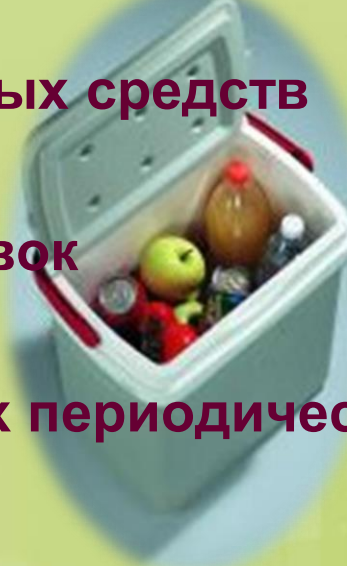
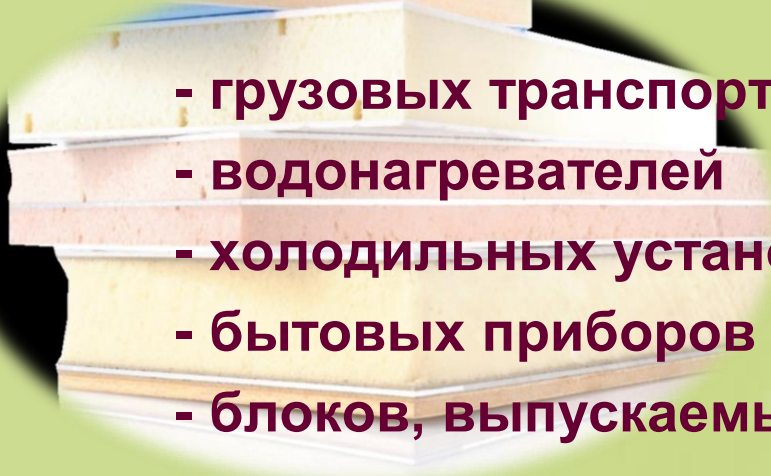


# ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТИЛАЛА В КАЧЕСТВЕ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО ВСПЕНИВАТЕЛЯ

# Типы рецептур с метилалем

Метилаль используется в рецептурах жёстких ППУ для:

- грузовых транспортных средств
- водонагревателей
- холодильных установок
- бытовых приборов
- блоков, выпускаемых периодическим методом
- напыляемых систем
- заливочных систем
- панелей (ПУ и ПИР)
- систем «труба в трубе»



# Типы рецептур с метилалем

Метилаль находит применение в рецептурах

## Полужёстких ППУ:

- упаковка

## Эластичных ППУ:

- вязкоупругие блочные пены (периодическое производство)
- вязкоупругие формованные пены
- высокоэластичные формованные пены
- другие типы эластичных пен

## Интегральных ППУ:

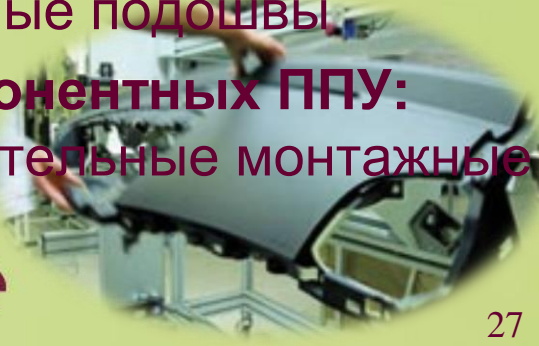
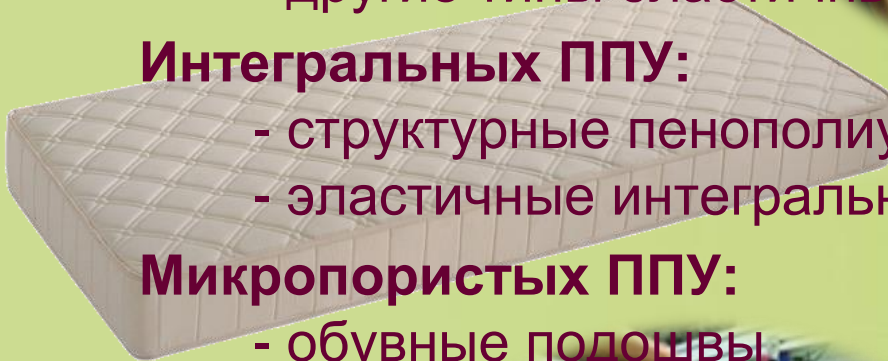
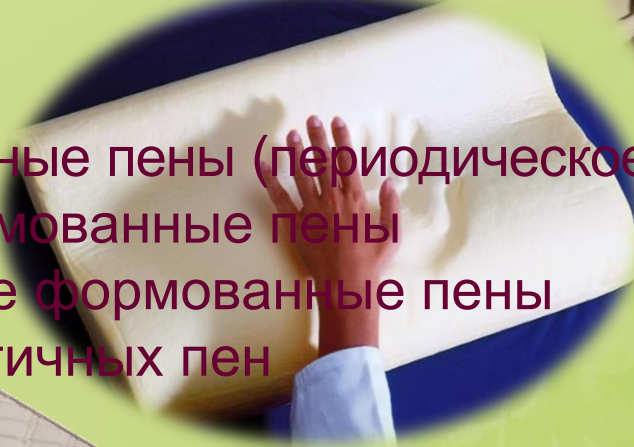
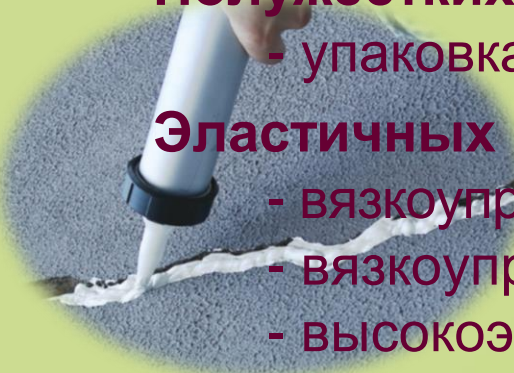
- структурные пенополиуретаны
- эластичные интегральные пены

## Микропористых ППУ:

- обувные подошвы

## Однокомпонентных ППУ:

- строительные монтажные пены



## Типы рецептур с метилалем

Метилаль используется в широком спектре рецептур **жёстких пенополиуретанов** различного назначения. **Примеры стартовых рецептур доступны по запросу.**

В **эластичных пенах** метилаль применяется в небольших концентрациях, поэтому в большинстве случаев такие рецептуры являются **негорючими**.

Метилаль является очень эффективным вспенивателем для рецептур **интегральных пен**, как содержащих, так и не содержащих воду. В рецептурах с водным вспениванием добавка метилаля **существенно повышает качество плотного кернавого слоя**.

В **однокомпонентных пенах** метилаль применяется в качестве добавки. Он выполняет различные функции, в том числе **снижает вязкость при низкой температуре**.

# Примеры: метилаль в рецептурах эластичных ППУ

## ЭЛАСТИЧНАЯ БЛОЧНАЯ ПЕНА

Компоненты	Весовые части		
	Пример 1 (сравнение)	Пример 2	Пример 3
<b>SYStol T 151</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>
<b>Вода</b>	<b>4.50</b>	<b>4.50</b>	<b>4.50</b>
<b>Tegostab BF 2370</b>	<b>1.20</b>	<b>1.40</b>	<b>1.50</b>
<b>Dabco 33 LV</b>	<b>0.30</b>	<b>0.33</b>	<b>0.60</b>
<b>Октоат олова</b>	<b>0.24</b>	<b>0.38</b>	<b>0.80</b>
<b>Метилаль</b>	<b>0</b>	<b>5.00</b>	<b>10.00</b>
<b>ТДИ</b> (соотношение изомеров 2,4 : 2,6 = 80 : 20)	<b>110</b>	<b>110</b>	<b>110</b>

Источник: Elastogran GmbH, Германия

# Примеры: метилаль в рецептурах эластичных ППУ

## ЭЛАСТИЧНАЯ БЛОЧНАЯ ПЕНА

Физические свойства	Стандарт	Пример 1	Пример 2	Пример 3
Объёмная плотность [кг/м <sup>3</sup> ]	DIN 53 420	21.3	17.8	15.7
Прочность на сжатие [кПа]	DIN 53 577	3.5	2.5	1.7
Удлинение при разрыве [%]	DIN 53 571	138	137	149
Прочность на растяжение [кПа]	DIN 53 571	82	65	58
Эластичность по отскоку [%]	DIN 53 573	45.9	44.9	44.5
Остаточная деформация при сжатии (50%/70°C/22Н) [%]	DIN 53 572	2.2	3	4.5
Сопротивление сжатию 40% [Н]	DIN 53 576	199	145	102

Источник: Elastogran GmbH, Германия

# Примеры: метилаль в рецептурах эластичных ППУ

## ЭЛАСТИЧНАЯ БЛОЧНАЯ ПЕНА

Метилалем можно **заменить метиленхлорид**

Вспенивающий агент	Энтальпия испарения при давлении насыщения ( $10^7$ Дж/кмоль)
Метилаль	2,8886 (при 298,00 К)
Метиленхлорид	2,8451 (при 298,15 К)

Использование метилала позволяет **снизить оплавление (скорчинг)** при огневом дублировании

Метилаль придаёт пене **ощущение тактильной мягкости**

# Примеры: метилаль в рецептурах эластичных ППУ

## ВЯЗКОУПРУГАЯ ФОРМОВАННАЯ ПЕНА

	Метилаль		ГХФУ-141b	
	%	ч/100	%	ч/100
Multranol 9199T	75,00	80,50	74,30	80,50
Voranol 2120	16,15	17,30	16,00	17,33
Voranol 4701	2,02	2,20	2,00	2,17
Niax L-5440 (силикон А)	0,25	0,27	0,25	0,27
Tegostab В 8409 (силикон В)	1,01	1,08	1,00	1,08
Dabco BL-11 (катализатор А)	0,15	0,16	0,15	0,16
Dabco 33-LV (катализатор В)	0,30	0,32	0,30	0,32
Вода	3,00	3,22	3,00	3,25
Метилаль	2,12	2,27	-	-
ГХФУ-141b	-	-	3,00	3,25
<b>Всего</b>	<b>100,00</b>	<b>107,32</b>	<b>100,00</b>	<b>108,33</b>

Источник: Univar Brasil (бывш. Arinos Quimica Ltda.)



# Примеры: метилаль в рецептурах эластичных ППУ

## ВЯЗКОУПРУГАЯ ФОРМОВАННАЯ ПЕНА

Свойства	Ед. изм.	Метилаль	ГХФУ-141b
Плотность пены	кг/м <sup>3</sup>	46,7	48,6
Упругость	%	10	12
Предел прочности на разрыв	кПа	109,2	101,4
Распространение надрыва	Н/мм	545,3	518,2
Удлинение при разрыве	%	461	494,8
Ост. деформация при сжатии 50%	%	3,6	3,7
Сопротивление сжатию 25%	Н	31	36
Сопротивление сжатию 40%	Н	43	46
Сопротивление сжатию 65%	Н	72	73

Источник: Univar Brasil (бывш. Arinos Quimica Ltda.)

# Примеры: метилаль в рецептурах интегральных ППУ

## ИНТЕГРАЛЬНАЯ ПЕНА

Компоненты	Весовые части		
	Пример 1 (сравнение)	Пример 2	Пример 3
Lupranol 2045	67.40	66.40	63.40
Lupranol 2043	11.65	11.00	11.20
Pluracol 973	13.00	13.00	13.00
Этиленгликоль	6.00	6.00	6.00
Lupragen N 201 (33% ТЭДА в ДПГ)	1.10	1.10	1.10
Вода	0.85	0.60	0.40
Метилаль	0	1.90	4.90
Полиизоцианат*	56.90	52.30	48.40

Источник: Elastogran GmbH, Германия

\*форполимер, основанный на дифенилметандиизоцианате, модифицированном карбодиимидом дифенилметандиизоцианате и полифенилполиметиленполиизоцианатами с содержанием NCO 26,3 вес.%

# Примеры: метилаль в рецептурах интегральных ППУ

## ИНТЕГРАЛЬНАЯ ПЕНА

Пример	Твёрдость по Шору (DIN 53505)	Объёмная плотность, центральная зона [кг/м <sup>3</sup> ] (DIN 53420)	Объёмная плотность, периферическая зона [кг/м <sup>3</sup> ] (DIN 53420)	Поверхность (микроскопический анализ)
1	A78	400	750	Неравномерная, наличие отверстий
2	A76	410	920	Гладкая, закрытая
3	A74	390	960	Гладкая, закрытая

Источник: Elastogran GmbH, Германия

# Рецептуры ППУ с метилалем

## Приёмы снижения воспламеняемости рецептур ППУ, содержащих метилаль

- Распределение общего количества метилала в системе между компонентами А и В (полиолом и изоцианатом).  
При этом получаются две смеси с ограниченной воспламеняемостью вместо одной смеси с повышенной и одной смеси с пониженной воспламеняемостью.
- Увеличение содержания воды в рецептуре.
- Использование метилала в комбинации с негорючими либо умеренно горючими вспенивателями:
  - ГФУ-245fa
  - ГФУ-365mfc / ГФУ-227ea
  - ГФУ-134a
  - ГФО

# МЕТИЛАЛЬ В СОЧЕТАНИИ С ДРУГИМИ ВСПЕНИВАТЕЛЯМИ

# Метилаль в сочетании с другими вспенивателями

Наибольший интерес с практической точки зрения представляет использование метилаля в комбинации с:

- *n*-Пентаном
- Циклопентаном
- ГФУ-365mfc / ГФУ-227ea
- ГФУ-245fa
- ГФУ-134a

Основные преимущества использования метилаля:

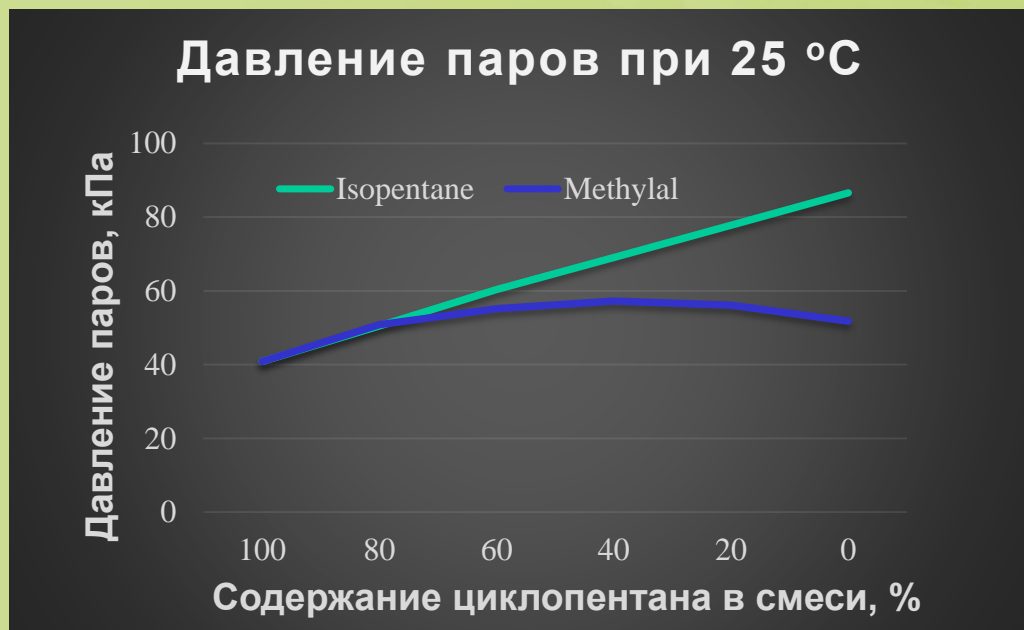
- Хорошая смешиваемость
- Текучесть
- Парциальное давление
- Однородность пены
- Размер ячеек
- Теплопроводность
- Адгезия
- Стоимость

## Метилаль в сочетании с *n*-пентаном

- Метилаль **повышает способность *n*-пентана к смешиванию** с компонентами системы
- Метилаль **повышает однородность вспенивания**.  
Сокращается число пор, мелких отверстий, кратеров и т.п. дефектов
- Метилаль **уменьшает размер ячеек**
- При частичной замене *n*-пентана метилаль **облегчает перемешивание** полиола, изоцианата и вспенивателя в **смесительной головке**
- Метилаль в сочетании с *n*-пентаном **улучшает текучесть системы**
- В смесях с *n*-пентаном метилаль **повышает давление, создаваемое *n*-пентаном**
- Метилаль **улучшает адгезию** пены к металлическим поверхностям
- Метилаль **снижает теплопроводность пены**
- При использовании комбинации *n*-пентана и метилала **обеспечивается теплопроводность** пены, близкая к получаемой с использованием циклопентана

# Метилаль в сочетании с циклопентаном

- Метилаль повышает давление циклопентана. При низком содержании (20%) метилаль создаёт такое же давление, как изопентан





# Метилаль в сочетании с циклопентаном

- Метилаль снижает теплопроводность газовой фазы пены по сравнению с изопентаном и позволяет добиться улучшения изоляционных свойств

Вспенивающий агент	$\lambda$ (мВт/м·К) при 25°C
Циклопентан	12 - 13
Изопентан	13,8
Метилаль	11

Смесь (80/20) циклопентана с	$\lambda$ (мВт/м·К) при 25°C
Изопентаном	12,76
Метилалем	12,2

- Метилаль повышает скорость роста пены
- Метилаль повышает предел прочности ППУ при сжатии
- Метилаль придаёт те же преимущества, что были описаны применительно к смеси с *n*-пентаном

# Метилаль в сочетании с ГФУ-365mfc

## – Теплоизоляционные свойства

При добавлении в небольших количествах к ГФУ-365mfc метилаль снижает конденсацию при низких температурах в ячейках жёстких пен, тем самым улучшая изоляционные свойства

Теплопроводность при 10 °С (исходная / после старения):

Состав смеси, вес. %		$\lambda$ (мВт/м·К) пены на основе полиола	
ГФУ-365mfc	Метилаль	Terate	Stepan
100	0	23,4 / 27,3	23,3 / 26,5
85	15	23,0 / 26,9	22,3 / 26,7
75	25	22,8 / 26,8	22,9 / 26,8

ПИР, индекс 250

Источник: Solvay, Брюссель, Бельгия

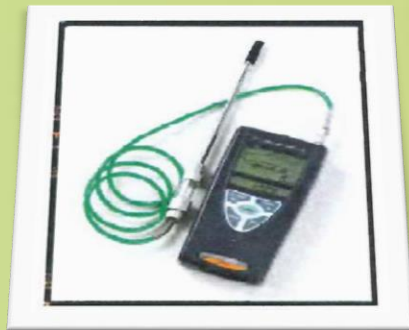
- **Горючесть** полиольного компонента **не увеличивается**, а **огнестойкость пены не ухудшается** при добавлении небольших количеств метилала к ГФУ-365mfc
- Добавление метилала **снижает стоимость** рецептур с ГФУ-365mfc

## Рекомендации для системных домов / производителей ПУ систем с метилалем

- Использование надлежащих средств индивидуальной защиты
- Использование герметичных емкостей для смешения с подушкой из осушенного азота
- Взрывозащищённое исполнение оборудования (насосы, мешалки, теплообменники, осветительные приборы)
- Электрическое заземление оборудования и емкостей (использование заземляющих зажимов)
- Датчик паров метилала с сигналом тревоги, установленным на значении 20% от нижнего КПВ (что примерно равно пределу воздействия на рабочем месте и составляет 1000 ч/млн)
- Достаточная вентиляция
- Осуществление дозирования метилала в смесительные ёмкости ниже уровня жидкости, к которой он добавляется
- Неукоснительное следование требованиям паспорта безопасности, местных законодательных актов и предписаний в области ОТ и ТБ

## Рекомендации для переработчиков / потребителей ПУ систем с метилалем

- Использование надлежащих средств индивидуальной защиты
- Электрическое заземление оборудования и емкостей (использование заземляющих зажимов)
- Использование датчика паров метилала с сигналом тревоги, установленным на значении 20% от нижнего КПВ (что примерно равно пределу воздействия на рабочем месте и составляет 1000 ч/млн) либо периодические проверки промышленной гигиены и условий труда, осуществляемые поставщиком либо сертифицированной третьей стороной
- Достаточная вентиляция
- Неукоснительное следование требованиям паспорта безопасности, местных законодательных актов и предписаний в области ОТ и ТБ



**Датчик паров метилала  
с диапазоном обнаружения  
0 – 2000 ч/млн**

# Отзыв потребителя метилала (системный дом)

- Период проведения испытаний: весна-осень 2014 г.
- Объекты исследования:
  - напыляемые ППУ
  - предизолированные трубы
  - заливочные системы

## Сравнение вспенивающих агентов - тезисы

Параметр	Вода	ГХФУ-141b	Метилаль
Растекаемость смеси А+В	Плохо	Нормально	Хорошо
Вязкость компонента А	Плохо	Хорошо	Хорошо
Теплопроводность	Плохо	Хорошо	Нормально
Горючесть	Нормально	Хорошо	Плохо
Усадка твёрдых ППУ ( $\rho > 30 \text{ кг/м}^3$ )	Хорошо	Плохо	Плохо
Предельное содержание, %	-	10	5
Фактор вспенивания	-	Нормально	Хорошо

# Отзыв потребителя метилала (системный дом)

## Краткие выводы:

- 1) Важный параметр метилала – степень чистоты. Так, технический метилаль содержит большое количество (до 6%) метанола, который обрывает полимерную цепь при образовании ППУ, что особенно критично для высокомолекулярных, низкофункциональных полиолов.
- 2) Метилаль обладает прекрасным сродством в качестве растворителя, как для любых полиолов, так и для диизоцианатов; лучше, чем фреон R-141b. Отсюда вытекают более низкие вязкости, как для комп. А, так и для смеси А+В, и лучшая растекаемость готовой смеси А+В в форме.
- 3) Фактор вспенивания у метилала выше, чем у фреона. Если задать условный объём, равный 1, то соотношение Фреон/Метилаль будет следующим:  $1 = 5(\text{ф}) : 3(\text{м})$
- 4) Ограничение содержания метилала в составе комп. А связано в первую очередь с пожароопасностью. Так, при содержании 14% при температуре вспышки полиол горит постоянным пламенем. Во вторую очередь – из-за наличия в метилале воды и метилового спирта по причинам, указанным выше. Поэтому необходим тщательный входной контроль этого компонента.

Исходя из вышеизложенного, целесообразно установить некий баланс использования метилала в качестве физического вспенивателя, принимая во внимание:

- фактор вспенивания,
- цену на рынке,
- технические характеристики,

что будет справедливо как для полной замены физических вспенивателей на метилаль, так и для создания пары для фреона R-141b в рецептурах.

# Метилаль – выпускаемые марки

Спецификация	Косметический	Безводный*	Чистый*	Технический
Метилаль	99.5 % мин.	99.9 % мин.	99.5 % мин.	93 % мин.
Метанол	< 1 ч/млн	< 0.05 %	< 0.05 %	6.5 % макс.
Формальдегид	< 1 ч/млн	< 0.005 %	< 0.0005 %	< 0.02 %
Вода	< 0.5 %	< 0.03 %	< 0.5 %	< 0.25 %

\* По желанию потребителя может быть дезодорирован

## Рекомендации по применению:

- Для полиуретановых рецептур
  - Марка «Чистый» – стандартная рекомендация
  - Марка «Безводный» – в случае смешения с изоцианатом (добавление к компоненту Б)
- Для однокомпонентных рецептур (монтажные пены и т.п.)
  - Марка «Безводный»

# Lambiotte &Cie

Avenue des Aubépines, 18 – B-1180 Brussels, Belgium

Tel : +32 2 379 25 20 – Fax : +32 2 375 31 55

info@lambiotte.com – www.lambiotte.com

**Дистрибьютор:**

**ООО “Бистерфельд Рус”**



*Россия, 125040, г. Москва,  
ул. Скаковая, д. 5, офис 4*

**Biesterfeld**

*Тел./факс: +7 (495) 587-7167*

*E-mail: info@biesterfeld.ru*

*www.biesterfeld-spezialchemie.ru*