

УДК 678.8

А.Е. Сорокин¹, М.М. Платонов¹, С.В. Малышенков¹**ОСОБЕННОСТИ ВСПЕНИВАНИЯ ПОЛИИМИДНЫХ СМОЛ ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-4-7-7

Рассмотрен подход к вспениваю полиимидных смол и композиций на их основе при пониженном давлении. Проведено сравнение свойств пенопластов, полученных путем вспенивания в воздушной среде и при пониженном давлении. Показано, что вспенивание в условиях разрежения позволяет получать материал с более стабильными прочностными показателями и повышенной термостойкостью. Проведено сравнение свойств полученного материала с импортными разработками. Рассмотрены технологии их изготовления, свойства, а также переработки в изделия различной геометрической формы.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 16. «Сверхлегкие пеноматериалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1–4].

Ключевые слова: полимерный материал, жесткий пенополиимид, вакуум, вспенивание, прочность при сжатии, термостойкость.

The approach of the blowing polyimide resins and thereof compositions under reduced pressure is considered in the article. A comparison of the properties of foams obtained by foaming in air and under reduced pressure has been made. It was shown that the foaming under vacuum allows to obtain material possessing more stable strength properties and high thermal stability. A comparison of the properties of the material obtained from imported developments has been made. The technology of their production, properties and processing of different geometries products have been shown.

The work was performed as part of the strategic direction number 16. «Ultra-light foam» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1–4].

Keywords: polymeric material, rigid polyimide foam, vacuum, foaming, compressive strength, heat resistance.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Первоначально в качестве заполнителей трехслойных панелей элементов крыла летательных аппаратов использовали алюминиевые сотовые конструкции, затем соты на основе арамидной бумаги и фенольных смол. Применение термостойких пенопластов-заполнителей в трехслойных панелях элементов крыла летательных аппаратов началось в 1970-х годах.

В качестве заполнителей с высокими физико-механическими показателями и термостойкостью могут использоваться фенолформальдегидные [5–9] и кремнийорганические пены [10, 11], но они уступают пенополиимидам либо по термостойкости, либо по стойкости к ударному воздействию.

Технологические процессы получения пенополиимидов могут быть непрерывными или периодическими, со вспениванием форполимера в закрытой или открытой

форме, а также методом свободного подъема. При этом процессы порообразования, происходящие при вспенивании, могут происходить как за счет газов (углекислый газ, пары воды или спиртов), выделяющихся при химическом взаимодействии в полиимидных смолах, так и путем введения в рецептуру различных порофоров и вспенивателей (низкомолекулярные спирты; кислоты; эфиры; вещества, разлагающиеся с выделением газов (ЧХЗ-21, ЧХЗ-57), и т. д.) [12–16]. Для регулирования формы и размеров образующихся пор, стабильности и изотропности структуры пенопласта, в рецептуру добавляют пено- и структурорегуляторы (кремнийорганические соединения, микростеклофазы, аэросилы, углеродные нанотрубки, поверхностно-активные вещества и т. д.) [12, 14–16]. Причем путем изменения количества добавок можно регулировать весовые и прочностные показатели материала.

Наиболее распространенным способом изготовления таких пенопластов является периодический метод термического вспенивания. Как правило, этот метод имеет две (вспенивание и имидизация) или три стадии процесса (плавление, вспенивание и имидизация) [13, 17]. К преимуществам этого метода можно отнести простое и доступное аппаратное обеспечение, возможность регулирования структуры и свойств материала за счет изменения параметров технологического процесса. К недостаткам следует отнести низкую производительность, сложность формования изделий большой толщины из-за низкой теплопроводности материала, ограниченность размеров получаемого материала габаритами оборудования.

Исключить проблему низкой теплопроводности, препятствующей вспениванию при воздействии теплового потока, позволяет использование микроволнового излучения. Но, с другой стороны, промышленные микроволновые печи менее доступны по сравнению с термошкафами [14].

Для решения проблемы с габаритами пенопласта и увеличением производительности процесса, присущей периодическим способам вспенивания, используют непрерывные методы. Такой способ позволяет получать пенополиимиды со стабильными ячеистой структурой, плотностью и механическими показателями [18]. В этом случае пенопласт получают на конвейерной ленте из порошкового форполимера, проходящей через камеру с инфракрасным излучением, что требует последующей механической обработки материала и увеличивает количество отходов.

В случае изготовления изделий сложной формы, для снижения производственных издержек и отходов производства [19], полиимидную смолу вспенивают и распыляют с получением вспененных микросфер, которые смешивают с олигоимидным связующим, композицию помещают в форму, а затем проводят отверждение и имидизацию полуфабриката.

С целью снижения расхода материала и упрощения технологии изготовления изделия сложной формы получают непосредственным вспениванием внутри обшивок изделия [20].

Актуальным способом изготовления пенопластов является вспенивание при пониженном давлении. Такая технология является сложнореализуемым процессом, так как требует использования дорогостоящего аппаратного обеспечения, оснастки и контрольных систем. Реализовать этот метод можно при изготовлении ответственных деталей в машиностроении, самолетостроении, ракетостроении и т. п. Преимущество этого метода заключается в гарантированном заполнении формы изготавливаемым пенопластом, так как из формуемого объема постоянно будут удаляться излишки выделяющегося газа-вспенивателя, что снизит долю брака при изготовлении продукции. Метод позволяет также значительно увеличить производительность.

В связи с этим метод вакуумного вспенивания используют при получении пенопластов на основе фосфата кальция [21] и суспензий нитрила кремния [22], металлических [23] и стеклянных пен [24–26].

Среди полимерных пенопластов методом вакуумного формования изготавливают трехслойные панели с полиуретановым наполнителем для холодильных и морозильных систем и комплексов. Использование вакуума при производстве трехслойных панелей с полиуретановым наполнителем позволяет значительно увеличить производительность процесса, улучшить качество изделий, а также заполняемость формующего объема полиуретаном. Под воздействием разрежения при таком производстве осуществляют впрыск компонентов в формующий объем и непосредственно вспенивание материала. Использование такой технологии повышает прочность при отрыве пенополиуретана от обшивки и его прочность при сжатии [27–31].

Таким образом, исследование процесса вспенивания в условиях разрежения может способствовать созданию перспективных технологий, позволяющих повысить изотропность и прочностные показатели материала, снизить долю брака и отходов производства.

Материалы и методы

Образцы пенополиимида изготавливали из композиций на основе смолы БФДИ, выпускаемой АО «Институт пластмасс» по ТУ224-510-002-09-349–2012, содержащих кремнийорганический пенорегулятор (КОП), азотсодержащий порофор типа ЧХЗ и мелкодисперсные стеклянные частицы (МСЧ).

Композиции форполимера изготавливали путем его дробления вручную с помощью ступки, с последующим смешением с модифицирующими добавками в шаровой мельнице. Затем производили просев полученных композиций через сито с размером ячеек 500×500 мкм. Просеянные композиции распределяли равномерным слоем по дну формы, предварительно защитив ее рабочие поверхности с помощью фторопластовой ленты и лакоткани. Форму с форполимером накрывали крышкой и стягивали болтами.

Вспенивание композиций и исходного форполимера проводили термическим методом в воздушной среде и вакууме. Изготовление пенопласта в воздушной среде осуществляли с помощью трехстадийного вспенивания (плавление→вспенивание→имидизация) в закрытой форме. Для изготовления пенопласта при пониженном давлении форму для вспенивания с навеской форполимера и композиций на его основе помещали под двойной вакуумный мешок согласно схеме, представленной на рис. 1.

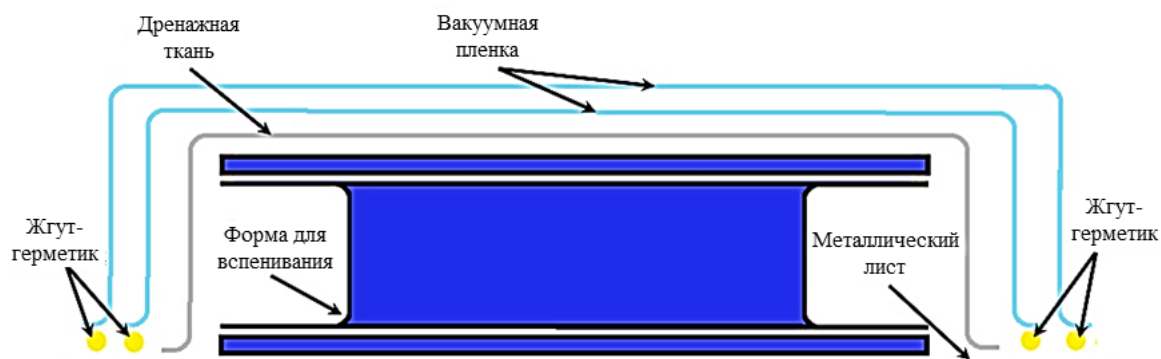


Рис. 1. Схема расположения оснастки под двойным вакуумным мешком

Из-под каждого вакуумного мешка проводили откачку воздуха по каналам, подключенным к вакуумному насосу, для создания разрежения. Поскольку при вспенивании происходит выделение избыточных газов, то из-под вакуумных мешков в процессе вспенивания их постоянно удаляли путем откачки с помощью вакуумного насоса. Вспенивание проводили при давлениях под вакуумным мешком 0,02 и 0,06–0,08 МПа.

Резку образцов осуществляли на ленточной пиле. Образцы пенополиимида испытывали на горючесть по АП-25 (Приложение F, Часть I) и ОСТ1 90094–79; прочность при сжатии определяли по ГОСТ 23206–78; кажущуюся плотность – по ГОСТ 409–77; термостойкость – по ASTM E 1641–2007; водопоглощение – по ГОСТ 17177–94.

Результаты и обсуждение

Исследование влияния процесса вспенивания проводили при значениях пониженного давления 0,02 и 0,06–0,08 МПа. Для процесса вспенивания использовали четыре композиции на основе смолы БФДИ:

- композиция 1: форполимер – смола БФДИ;
- композиция 2: форполимер БФДИ+КОП;
- композиция 3: форполимер БФДИ+КОП+ЧХЗ;
- композиция 4: форполимер БФДИ+КОП+ЧХЗ+МСЧ.

Таблица 1

Свойства экспериментальных образцов пенополиимида, вспененного при пониженном давлении

Условный номер композиции	Давление при вспенивании, МПа	Плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа
1	0,02	0,210	1,05
	0,06–0,08	0,205	0,80
2	0,02	0,210	1,40
	0,06–0,08	0,210	1,05
3	0,02	0,205	1,30
	0,06–0,08	0,200	2,35
4	0,02	0,220	3,40
	0,06–0,08	0,220	2,80
	0,06–0,08	0,120	0,60

В табл. 1 приведены результаты исследования свойств пенопластов, изготовленных при пониженном давлении. Установлено, что изготовленные при давлении 0,02 МПа пенопласты на основе композиций 1, 2 и 4 характеризуются более высоким значением предела прочности при сжатии по сравнению с пенопластами на основе этих композиций, отформованных при давлении 0,06–0,08 МПа, а на композиции 3 наблюдается обратная зависимость, что может быть связано с особенностями отличающейся рецептуры пенопласта. Максимальной прочностью при сжатии характеризуется пенополиимид на основе композиции 4, изготовленный при давлении 0,02 МПа. Следует отметить, что используемые многокомпонентные композиции позволяют регулировать структуру пенополиимида, что и приводит к повышению его физико-механических характеристик. Структуры пенополиимидов на основе композиций 1 и 4 приведены на рис. 2. Пенополиимид на основе композиции 1 (рис. 2, а) характеризуется мелкопористой тонкостенной структурой, которая не обеспечивает необходимый уровень прочностных свойств материала. В отличие от нее композиция 4 (рис. 2, б) имеет более крупнопористую толстостенную структуру. Увеличение толщины стенок пор приводит к росту прочностных характеристик материала. Однако в результате роста толщины стенок пор

материала происходит увеличение и самих пор, что, вероятно, приводит к повышению водопоглощения материала. При выдержке материала в течение 72 ч в водной среде пенопласт на основе композиции 1 характеризуется привесом в 28,3%, а на основе композиции 4 – 97,5%.

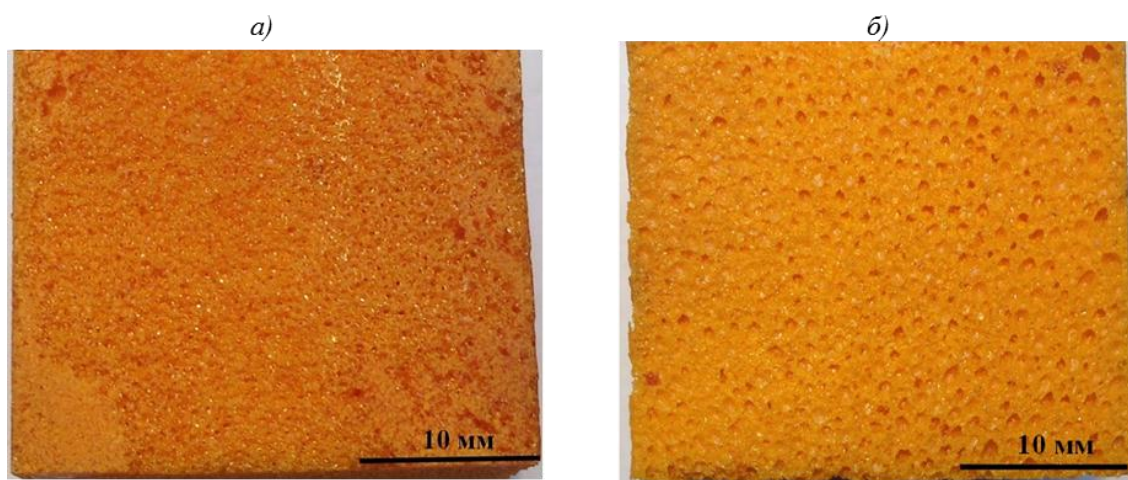


Рис. 2. Пенополиимиды на основе композиций 1 (а) и 4 (б)

Для проведения сравнительного анализа пенопластов, изготовленных при пониженном и нормальном давлениях, выбраны две композиции – 1 и 4.

На рис. 3 приведена зависимость предела прочности при сжатии пенополиимида на основе композиции 4, изготовленного при атмосферном давлении, от его кажущейся плотности. На зависимости изображены минимальное, среднее и максимальное значения предела прочности при сжатии пенопласта, а также проведена средняя линия. С повышением предела прочности незначительно увеличивается разброс его значений – с 11 до 13%, что свидетельствует о стабильности показателей материала. Видно также, что предел прочности находится практически в прямо пропорциональной зависимости от плотности, что делает возможным линейное регулирование свойств пенопласта путем изменения массы используемой навески при его изготовлении.

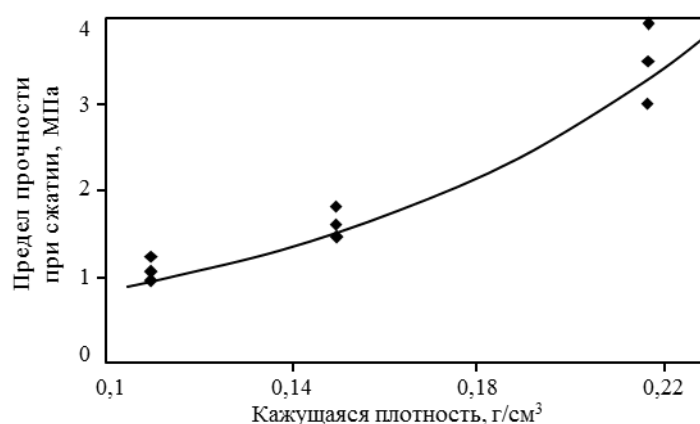


Рис. 3. Зависимость прочности пенополиимида на основе композиции 4 от его плотности

Значения плотности и предела прочности при сжатии пенополиимидов на основе композиций 1 и 4, изготовленных при атмосферном и пониженном давлениях, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Условный номер композиции	Плотность, кг/м ³			Предел прочности при сжатии, МПа, при давлении вспенивания, МПа		
	при давлении вспенивания, МПа			при давлении вспенивания, МПа		
	0,02	0,06–0,08	0,101 (атмосферное)	0,02	0,06–0,08	0,101 (атмосферное)
1	<u>0,195–0,225</u> 0,210	<u>0,195–0,215</u> 0,205	<u>0,185–0,210</u> 0,200	<u>0,95–1,15</u> 1,05	<u>0,65–0,90</u> 0,80	<u>0,85–1,05</u> 0,95
4	<u>0,215–0,225</u> 0,220	<u>0,205–0,230</u> 0,220	<u>0,214–0,220</u> 0,217	<u>3,30–3,65</u> 3,40	<u>2,65–3,05</u> 2,80	<u>3,2–3,95</u> 3,50
4	–	<u>0,105–0,130</u> 0,120	<u>0,106–0,115</u> 0,110	–	<u>0,55–0,65</u> 0,60	<u>0,96–1,22</u> 1,05

При сравнении прочностных показателей пенопластов, изготовленных при пониженном (0,02 и 0,06–0,08 МПа) и атмосферном давлениях, установлено, что при давлении 0,06–0,08 МПа наблюдаются минимальные значения прочности при сжатии пенопластов на основе композиций 1 и 4. Свойства пенополиимидов, изготовленных при давлениях 0,02 МПа и атмосферном, находятся на одном уровне. Однако у пенопластов (композиция 4), изготовленных при пониженном давлении наблюдается более узкий разброс (7%) прочностных показателей по сравнению с материалом, изготовленным при атмосферном давлении (13%), что свидетельствует о повышении изотропности материала по длине и ширине пеноблока. Вероятно, уменьшение разброса прочностных показателей вызвано величиной давления избытков вспенивающего газа в форме при изготовлении материала.

Вспенивание полимерных материалов сопровождается выделением газообразных продуктов. Эти продукты формируют пористую структуру материала. Как правило, для формирования стабильной и равномерной пористой структуры пенопласта используют избыток вспенивающих газов. В результате требуется произвести удаление избытка газов, чтобы они не препятствовали подъему пенопласта. На рис. 4 приведена схема удаления воздуха из формы при вспенивании.



Рис. 4. Схема удаления вспенивающих газов

Изготовление пенополиимида при атмосферном давлении сопровождается образованием внутри формы избыточного давления за счет излишков вспенивающего газа, которые в основном вытесняются через предусмотренные зазоры между крышкой формы и ее корпусом. Скорость удаления газов в этом случае определяется разницей давлений внутри и снаружи формы, и не может быть изменена за счет других условий и факторов процесса. При этом избыточное давление может приводить к образованию градиента плотности пенопласта по толщине блока.

Скорость удаления избытков вспенивающих газов при формовании в условиях разрежения также определяется разницей давлений внутри и снаружи формы, которая достигается при более низких абсолютных значениях. В результате величина избыточного давления в форме снижается по сравнению со вспениванием в атмосферных условиях. Вспенивающаяся композиция при этом подвергается меньшему воздействию избыточного давления, что, вероятно, улучшает заполняемость формы и снижает разброс плотности пенопласта по высоте, обеспечивая более высокую стабильность значений его прочности при сжатии.

Таким образом, регулирование структуры и прочностных свойств пенополиимида можно проводить не только за счет тщательного подбора его рецептуры, но и путем изменения давления вспенивания.

Поскольку пониженное давление при вспенивании приводит к изменению состава газовой атмосферы в непосредственной близости от изготавливаемого материала, то целесообразно определить влияние на свойства конечного материала наиболее активного химического элемента воздуха – кислорода. Для этого выбраны два показателя, характеризующие взаимодействие материала с кислородом – горючесть и термостойкость.

Таблица 3

Горючесть пенополиимидов

Давление вспенивания	Толщина образца, мм	Продолжительность экспозиции пламенем горелки, с	Продолжительность остаточного горения, с	Длина обугливания, мм	Продолжительность горения капель, с	Классификация
Атмосферное	9,52	12	0	4	0	Трудногораемый
0,02 МПа			0	3		

При исследовании горючести пенопластов на основе композиции 4, вспененных при пониженном и атмосферном давлении, установлено, что в обоих случаях материал является трудногораемым. Результаты испытаний приведены в табл. 3. По результатам испытаний установлено, что при вспенивании в условиях разрежения длина обугливания уменьшается на 1 мм по сравнению с пенопластом изготовленным при атмосферном давлении, что не является значительным улучшением характеристик материала. Таким образом, показано, что горючесть является малочувствительной характеристикой для исследования влияния давления вспенивания и определяется исключительно природой этого материала.

В отличие от горючести термостойкость материала более чувствительна к условиям вспенивания. Исследования по определению термостойкости пенополиимидов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Термостойкость пенополиимидов

Условия вспенивания пенополиимида	Термостойкость (температура начала деструкции), °С
Атмосферное давление	375
Пониженное давление	520

При вспенивании материала в инертной среде и при пониженном давлении резко увеличивается его термостойкость – с 375 до 520°С.

Вспенивание композиции 4 на основе олигоимидной смолы при пониженном давлении $\sim 0,02$ МПа снижает активность взаимодействия материала с кислородом воздуха. В результате количество окисленных реакционных центров, образующихся при формировании на поверхности пенополиимида, резко снижается. При проведении испытания материала на термостойкость в воздушной среде, активация процессов деструкции пенопласта смещается в область более высоких температур. Установлено, что наиболее чувствительным показателем к условиям вспенивания пенопласта является термостойкость, так как значение показателя определяется количеством реакционных центров на его поверхности.

Таким образом, изготовление пенополиимида при пониженном давлении позволяет получать материал с более высокой стабильностью прочностных показателей и повышенной термостойкостью за счет исключения влияния избыточного давления вспенивающих газов и кислорода воздуха на формирующуюся структуру пенопласта.

Заключения

1. Проведенное исследование создало предпосылки, позволяющие проводить регулирование структуры пенополиимида не только за счет корректировки строения исходных олигомеров или введения в рецептуры модифицирующих добавок, но и путем изменения давления вспенивания.

2. Использование при вспенивании композиций на основе олигоимидных смол пониженного давления способствует повышению изотропности пенопласта, а также резко увеличивает его термостойкость – с 375 до 520°C.

3. Установлено, что наиболее чувствительной характеристикой к изменению давления при вспенивании является термостойкость материала, в то время как его горючесть практически не зависит от технологических условий изготовления материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение: итоги и перспективы // *Вестник Российской академии наук*. 2002. Т. 72. №1. С. 3–12.
4. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. №1. С. 36–39.
5. Композиция для получения пенопласта: пат. 2213752. Рос. Федерация; опубл. 10.10.03.
6. Парахин И.В., Туманов А.С. Фенолокаучуковый пенопласт повышенной пластичности // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №4 (33). С. 65–67. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-4-65-67.
7. Парахин И.В., Туманов А.С. Фенольно-каучуковый пенопласт марки ВРП-4 // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №1 (30). С. 42–46. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-42-46.
8. Саматадзе А.И., Парахин И.В., Трошкин И.В., Поросова Н.Ф., Туманов А.С. Фенольно-каучуковый пенопласт с пониженной горючестью // *Все материалы*. Энциклопедический справочник. 2013. №2. С. 14–17.
9. Shivakumar K.N., Argade S.D., Sadler R.L., Sharpe M.M., Dunn L., Swaminathan G. Processing and properties of a lightweight fire resistant core material for sandwich structures // *Journal of Advanced Materials*. 2006. Vol. 38. No. 1. P. 1–17.
10. Каблов Е.Н., Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Столянков Ю.В., Румянцева Т.В. Пенополиимиды // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2015. №4. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.01.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-4-9-9.

11. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Изотова Т.Ф., Гуреева Е.В. Композиционные термопластичные материалы и пенополиимиды // Труды ВИАМ. электрон. науч.-технич. журн. 2013. №11. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.01.2017).
12. Полиимидная пена и метод ее получения: пат. 101812232 Китай; заявл. 9.04.10; опубл. 25.08.10.
13. Композиция для получения пенополиимида: пат. 2024562 Рос. Федерация; заявл. 30.04.92; опубл. 15.12.94.
14. Жесткий конструкционный пенополиимидный материал и способ его получения: пат. 102127225 Китай; заявл. 8.12.10; опубл. 20.07.11.
15. Forming a foamed polyimide article: pat. 3249561 USA; filed 18.03.63; publ. 3.05.66.
16. Ambient cure polyimide foam: pat. 4263410 USA; filed 19.02.80; publ. 21.04.81.
17. Process of preparing polyimides from isocyanates and polycarboxylic acids: pat. 3489696 USA; filed. 6.10.66; publ. 13.06.70.
18. Способ и оборудование для непрерывного вспенивания полиимидного порошка: пат. 5338765 США; заявл. 23.11.93; опубл. 16.08.94.
19. Вспененный полиимидный блок и способ его получения: заявка 20040229969 США; заявл. 21.04.04; опубл. 18.11.04.
20. Способ получения теплостойкого и теплоизоляционного бака: заявка 2004256561 Япония; заявл. 16.09.04; опубл. 16.03.06.
21. Ahn M.-K., Moon Y.-W., Koh Y.-H., Kim H.-E. Production of highly porous triphasic calcium phosphates scaffolds with excellent in vitro bioactivity using vacuum-assisted foaming of ceramic suspension (VFC) technique // *Ceramics International*. 2013. No. 39. P. 5879–5885.
22. Vogt U.F., Gorbar M., Dimopoulos-Eggenschwiler P., Broenstrup A., Wagner G., Colombo P. Improving the properties of ceramic foams by a vacuum infiltration process // *Journal of the European Ceramic Society*. 2010. No. 30. P. 3005–3011.
23. Ahn M.-K., Jo I.-H., Koh Y.-H., Kim H.-E. Production of highly porous titanium (Ti) scaffolds by vacuum-assisted foaming of titanium hydride (TiH₂) suspension // *Materials Letters*. 2014. No. 120. P. 228–231.
24. Qu Y.-N., Su Z.-G., Xu J., Huo W.-L., Song K.-C., Wang Y.-L., Yang J.-L. Preparation of ultralight glass foams via vacuum-assisted foaming // *Materials Letters*. 2016. No. 166. P. 35–38.
25. Vacuum refining of glassy materials with controlled foaming: pat. 0257238 France; filed 29.06.87, publ. 04.10.89.
26. Vacuum refining of glass or the like with enhanced foaming: pat. 0297405 France; filed 22.06.88; publ. 04.01.89.
27. Method and apparatus for vacuum foaming of panels: pat. 1048429 Spain; filed 27.03.00; publ. 08.10.03.
28. Method and apparatus for vacuum foaming refrigerator cabinets: pat. 1781457 Spain; filed 27.03.00; publ. 30.07.10.
29. Apparatus and method for vacuum foaming a refrigerator cabinet: pat. 2012099379 Korea, China; filed 17.01.12; publ. 17.01.11.
30. Vacuum-assisted foaming method and apparatus for moulding insulation of refrigeration containers: pat. 2011260351 USA; filed 17.02.10; publ. 27.10.11.
31. Method and rotary drum installation for vacuum foaming of refrigerators: pat. 2006013002 Spain; filed 17.02.10; publ. 09.02.06.