

---

# Introducción al desarrollo de formulaciones para espuma rígida de poliuretano (PU)

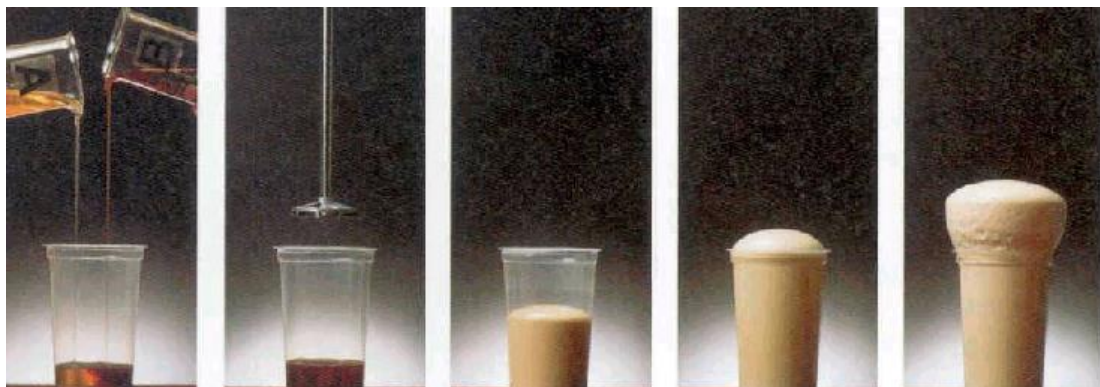
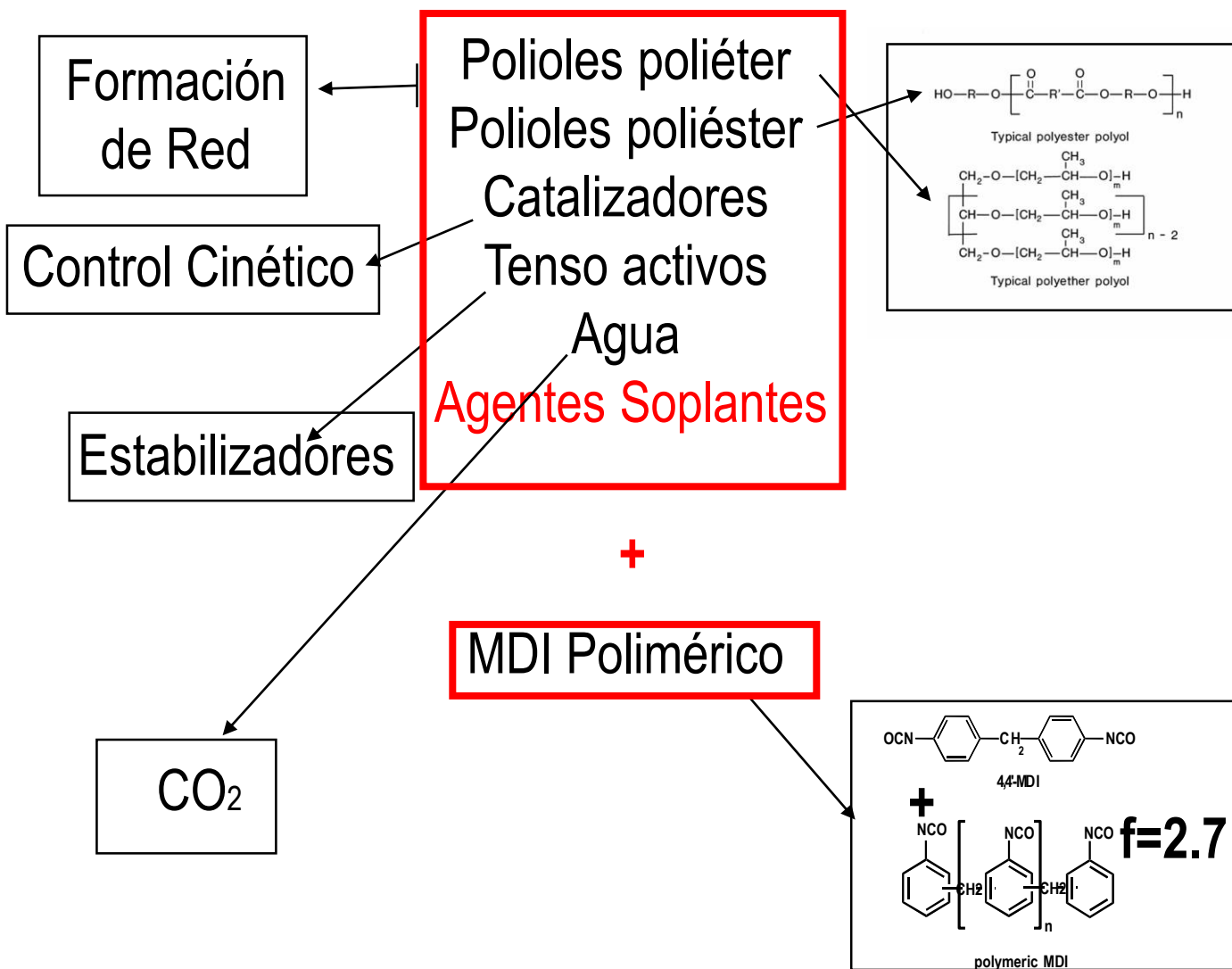
Miguel W. Quintero  
Consultor del PNUD

5 de febrero de 2018



*Al servicio  
de las personas  
y las naciones*

# Formulación de PU



---

# Isocianatos ( $\text{-N=C=O}$ )

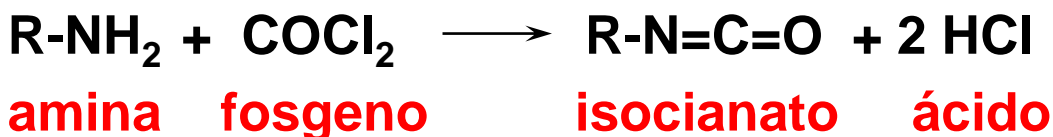
TODOS LOS ISOCIANATOS USADOS  
EN LA INDUSTRIA TIENEN **AL MENOS DOS**  
**GRUPOS NCO**

**Funcionalidad:** # grupos reactivos por molécula

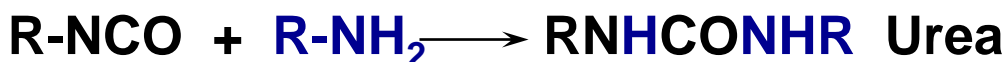
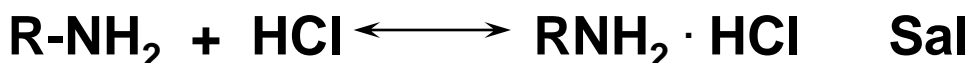
- PARA ESPUMA FLEXIBLE **TDI** es usado
- PARA ESPUMA RIGIDA **MDIP** es usado

# LOS ISOCIANATOS

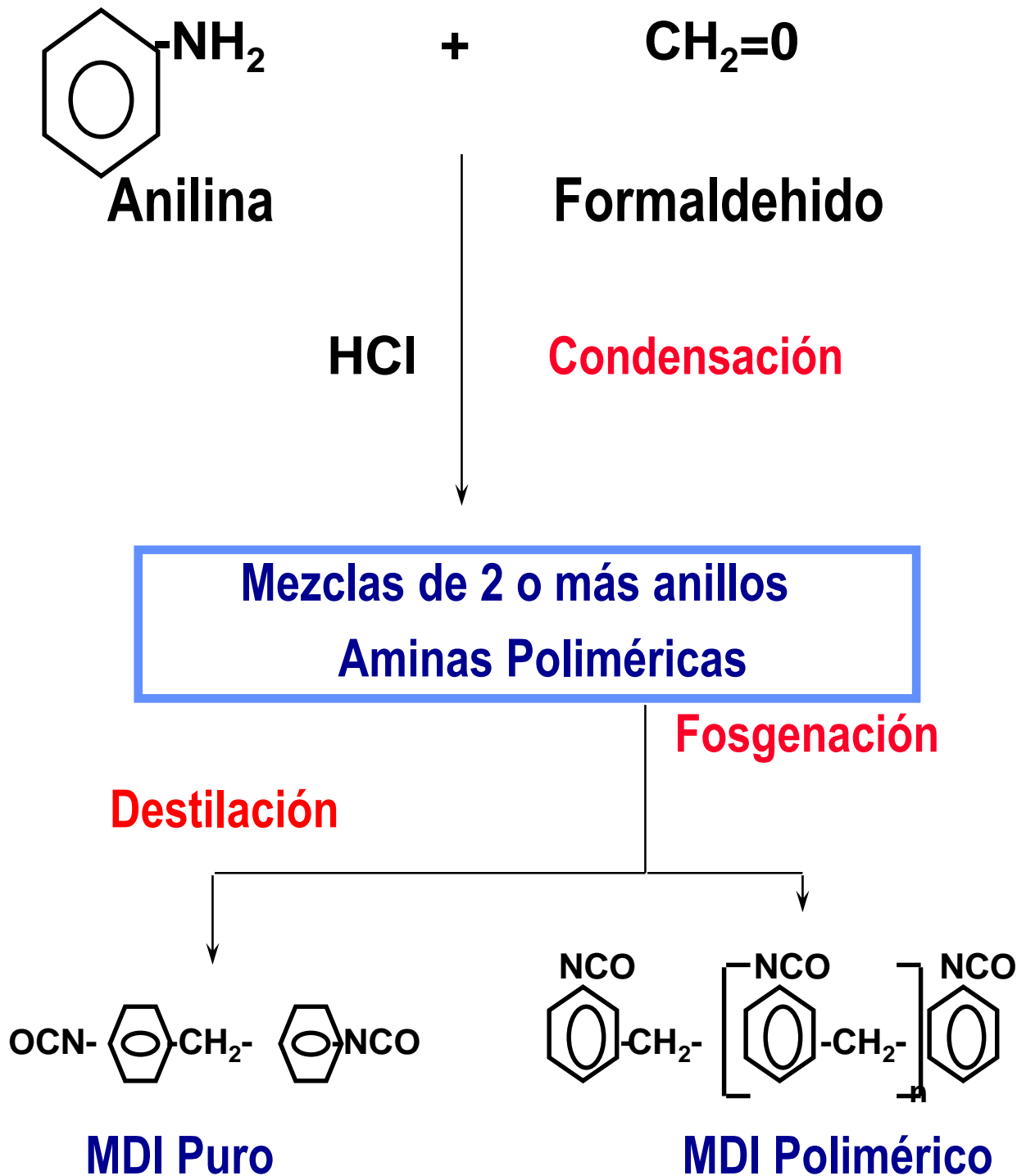
## Fosgenación de una Amina



## Reacciones Colaterales



# Producción de MDI & MDIP



---

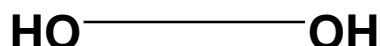
# *¿Qué es un poliol formulado?*

- Mezcla de polioles
  - *Poliol poliéter de alta funcionalidad*
  - *Poliol poliéter de baja funcionalidad*
  - *Poliol iniciado con aminas*
  - *Poliol poliéster*
- Surfactante – Agente tenso-activo
- Catalizadores
  - *Soplado*
  - *Gelado*
  - *Trimerización*
- Otros aditivos
- Agua
  - *Formación de CO<sub>2</sub>*
- Agente soplante

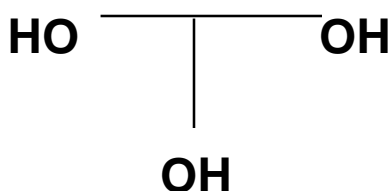
# ¿ Qué es el Poliol ?

Una molécula que contiene dos o más grupos OH

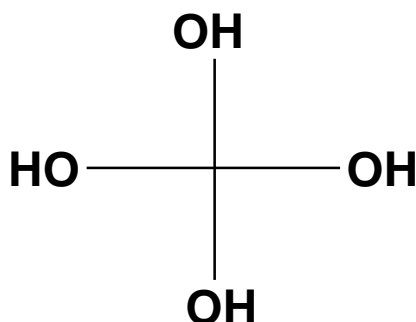
**Diol**



**Triol**

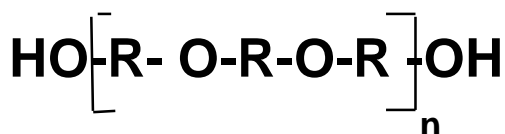


**Tetrol**

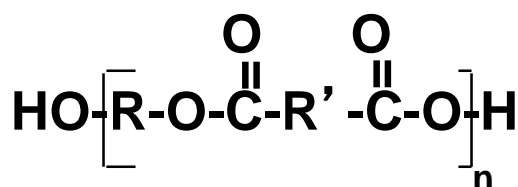


Peso  
Equivalente:  
Peso  
Molecular  
por OH

## Tipos de Polioles:



**Poliéter**

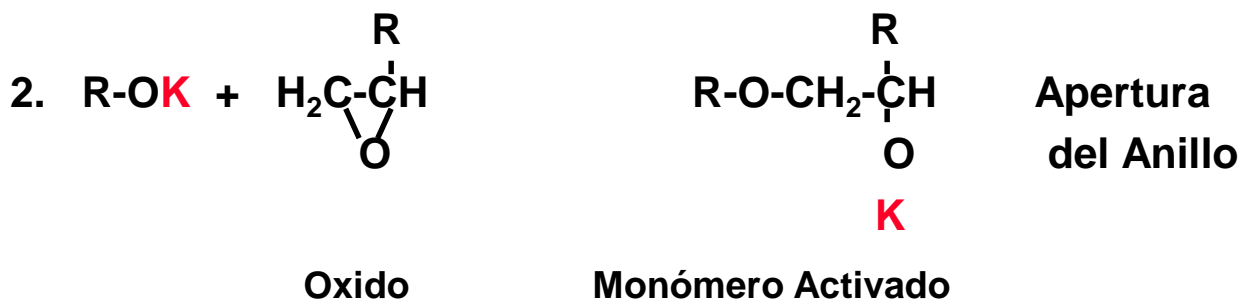
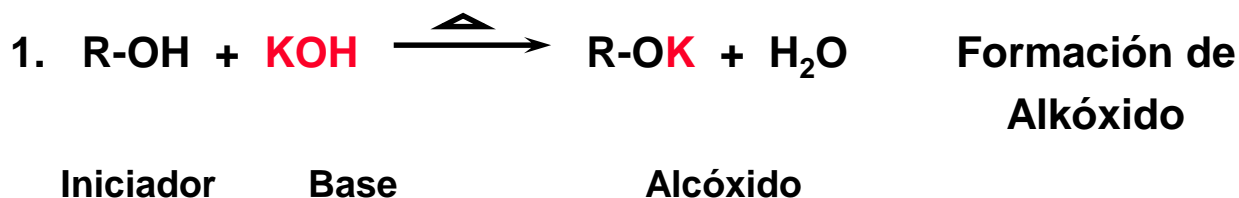


**Poliéster**

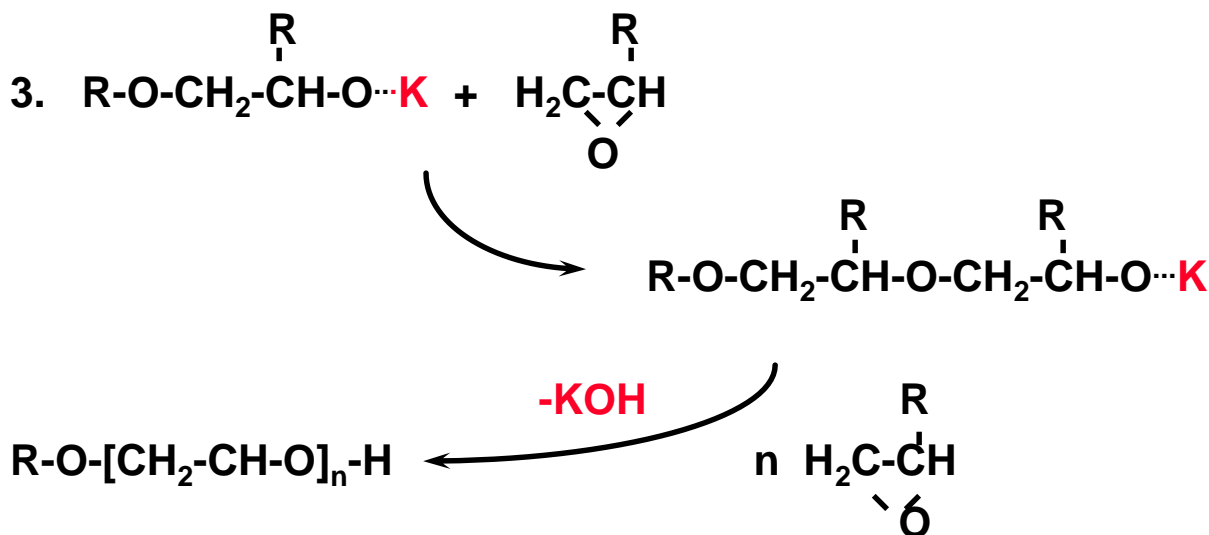
**Funcionalidad:** # grupos reactivos por molécula

# ¿Cómo se hacen los Polioles?

Adición de óxido a compuesto con hidrógeno activo



Inserción del Monómero

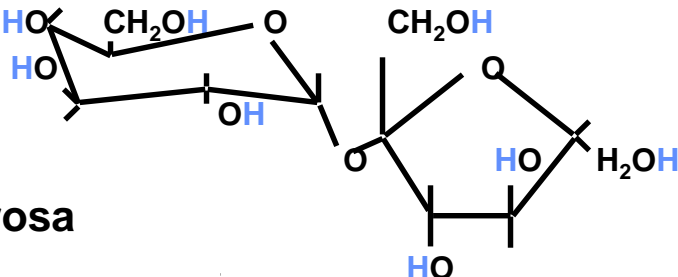


**Poliol Poliéter**

**Propagación y Terminado**



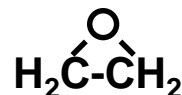
# Iniciadores Comunes

<u>Functionality</u>	<u>Example</u>	<u>Structure</u>
2	Agua	$\text{H-O-H}$
2	Etilen Glicol	$\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
2	1,2 Propilen glicol	$\begin{array}{c} \text{HO-CH}_2\text{-CH-OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
3	Glicerina	$\begin{array}{c} \text{HO-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$
4	Etilen diamina	$\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$
4	Pentaeritrol	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-OH} \\   \\ \text{HO-CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$
6	Sorbitol	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-OH} \\   \\ \text{H-C-OH} \\   \\ \text{HO-C-H} \\   \\ \text{H-C-OH} \\   \\ \text{H-C-OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$
8	Sucrosa	

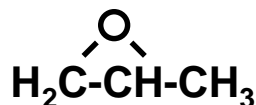
# Variaciones Infinitas

## Oxidos Disponibles

Oxido de Etileno (EO)



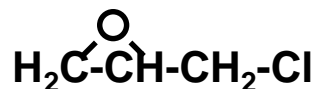
Oxido de Propileno (PO)



Oxido de Butileno (BO)



Epiclorhidrina (EPI)



## Potenciales Estructuras del Polímero

Homopolímero      Inic. - Oxido 1 -OH

Poliol de Bloque      Inic. - Oxido 1   Oxido 2   Oxido 1 -OH

Poliol Capeado      Inct. - Oxido 1   Oxido 2 -OH

Heteropolímero  
Aleatorio      Init. - Mezcla Oxidos -OH

---

# *Tensoactivo*

---

## Definición:

Agente activo de superficie cuya molécula posee **un lado hidrofílico y otro hidrofóbico**.

Ejp: Jabón, Detergentes

Para Uretano: Usualmente basado en **silicona** (polisiloxanos con cadenas laterales poliéter)

## Funciones:

**Emulsifica** los ingredientes incompatibles

Disminuye la **tensión superficial**

Promueve la **nucleación**

**Estabiliza** la espuma

Controla el drenaje de material en la pared de la celda

## Efectos de la Estructura:

**Alto PM del siloxano:** Aumenta actividad superficial, reduce solubilidad, aumenta costo

**Alto PM del poliéter:** Disminuye actividad superficial, aumenta solubilidad

---

# Catalizador

---

## Definición:

Sustancia que provee una menor energía de activación para la reacción sin participar en ella (**Acelera la reacción**)

## Tipos de Catalizadores:

Complejos Metálicos (Sn, Plomo o Zinc)

Sales metálicos (Sodio o Potasio)

Aminas Terciarias

## Tipos of Reacciones:

Gelación - Crecimiento del Polímero

Soplado - Agua con Isocianato

Trimerización - Isocianato consigo mismo

Nota: Deben balancearse los procesos de gelación y soplado para un óptimo desempeño de la espuma

---

# Agua

## Función:

Reacciona con isocianato para formar dióxido de carbono que sirve como agente soplante. La amina resultante reacciona con más isocianato para producir poliurea en la estructura del polímero

## ¿Por qué se usa agua?

### Pros:

- Mejora la capacidad de flujo de la espuma

- Produce CO<sub>2</sub> (agente espumante)

- La poliurea es un polímero duro que mejora la resistencia de la espuma

- No es costosa ??

### Cons:

- Afecta la adhesión - Espuma arenosa

- El CO<sub>2</sub>: bajo aislamiento térmico

Ingrediente	Denominación	Funcionalidad	Peso Equivalente	Partes por peso	Partes por 100 de poliol
S/G Poliol	Glicerina/Azúcar	4.60	130.00	43.61	71.60
Poliol 2	Iniciado con EDA	4.00	90.00	17.30	28.40
Poliol 3	Diol de alto PM	2.00	500.00	0.00	0.00
Poliol 4	Poliol 4	4.80	160.29	0.00	0.00
Poliol 5	Poliol 5	3.00	85.00	0.00	0.00
Catalizador 1	DMCHA			0.33	0.54
Catalizador 2	Trietanolamina 85			0.33	0.54
Catalizador 3	Dabco 33LV			0.37	0.61
Aditivo 1	TCP			11.57	19.00
Aditivo 2				0.00	0.00
Surfactante	Niax 6900			0.68	1.12
Agua			9.00	0.78	1.28
Agente Soplante	HCFC - 141B			25.03	41.09
<b>TOTAL</b>				<b>100.00</b>	<b>164.18</b>
Isocianato	PMDI	2.70	134.30	104.78	172.03
<b>Indice</b>			1.27		
Partes de Agente Soplante por 100 de poliol formulado			33.39		
Peso equivalente del lado poliol			122.03		
Relación Isocianato/Poliol			1.048		
<b>Moles totales de gas / kg de polímero</b>			1.43	<b>Fracción Molar</b>	
Moles de CO <sub>2</sub> / kg de polímero			0.24	0.17	
Moles de agente soplante/ kg de polímero			1.19	0.83	
Peso molecular por entrecruzamiento			341.14		
Peso equivalente promedio de los polioles			115.43		
Peso equivalente promedio de los polioles + Agua			100.42		
Promedio de la funcionalidad del poliol (en número)			4.36		
Funcionalidad Efectiva			5.13		
% de agente soplante en la formulación (espuma)			12.22		
Enlaces de Urea/ Enlaces de Uretano			0.08		
# de grupos reactivos/kg de formulación			3.00		

---

# REACCIONES FUNDAMENTALES

- GELACIÓN:

Isocianato + Polioli = **POLIURETANO**

- SOPLADO:

Isocianato + Agua = **POLIUREA**

+

Dioxido de Carbono

Agente soplante

- TRIMERIZACIÓN

3\*ISOCIANATOS = **POLIISOCIANURATO**

---

# Cálculos de Formulación

- **Base de Cálculo:** 100 partes en peso de los polioles
- **Peso equivalente (PE):** Peso molecular del compuesto por cada grupo reactivo
- **Número de OH (# OH):** mg de KOH equivalentes al contenido de hidroxilos en un gramo de poliol
- **Funcionalidad:** Número de grupos reactivos por molécula

$$PE = \text{Peso molecular} / \text{Funcionalidad}$$

$$PE \text{ del poliol} = 56,100 / \# \text{ OH}$$

$$PE \text{ del Isocianato} = 42 \times 100 / \% \text{ NCO}$$

- **Índice:** número de grupos reactivos en el lado isocianato por número de grupos reactivos en el lado poliol.

$$\text{Índice} = \# \text{ de grupos NCO} / \# \text{ de grupos OH (incluyendo H}_2\text{O)}$$

*PE del Agua = 9.....Por qué?*



Ingrediente	Denominación	Funcionalidad	Peso Equivalente	Partes por peso	Partes por 100 de polioli
S/G Polioli	Glicerina/Azúcar	4.60	130.00	43.61	71.60
Polioli 2	Iniciado con EDA	4.00	90.00	17.30	28.40
Polioli 3	Dioli de alto PM	2.00	500.00	0.00	0.00
Polioli 4	Polioli 4	4.80	160.29	0.00	0.00
Polioli 5	Polioli 5	3.00	85.00	0.00	0.00
Catalizador 1	DMCHA			0.33	0.54
Catalizador 2	Trietanolamina 85			0.33	0.54
Catalizador 3	Dabco 33LV			0.37	0.61
Aditivo 1	TCP			11.57	19.00
Aditivo 2				0.00	0.00
Surfactante	Niax 6900			0.68	1.12
Agua			9.00	0.78	1.28
Agente Soplante	HCFC - 141B			25.03	41.09
<b>TOTAL</b>				<b>100.00</b>	<b>164.18</b>
Isocianato	PMDI	2.70	134.30	104.78	172.03
<b>Indice</b>			1.27		
Partes de Agente Soplante por 100 de polioli formulado			33.39		
Peso equivalente del lado polioli			122.03		
Relación Isocianato/Polioli			1.048		
<b>Moles totales de gas / kg de polímero</b>			1.43	<b>Fracción Molar</b>	
Moles de CO <sub>2</sub> / kg de polímero			0.24	0.17	
Moles de agente soplante/ kg de polímero			1.19	0.83	
Peso molecular por entrecruzamiento			341.14		
Peso equivalente promedio de los polioli			115.43		
<b>Peso equivalente promedio de los polioli + Agua</b>			100.42		
<b>Promedio de la funcionalidad del polioli (en número)</b>			4.36		
<b>Funcionalidad Efectiva</b>			5.13		
% de agente soplante en la formulación (espuma)			12.22		
Enlaces de Urea/ Enlaces de Uretano			0.08		
# de grupos reactivos/kg de formulación			3.00		

---

# ¿Cómo relacionar la formulación con las propiedades de la espuma?

Dos propiedades críticas de la espuma:

***Conductividad térmica:***

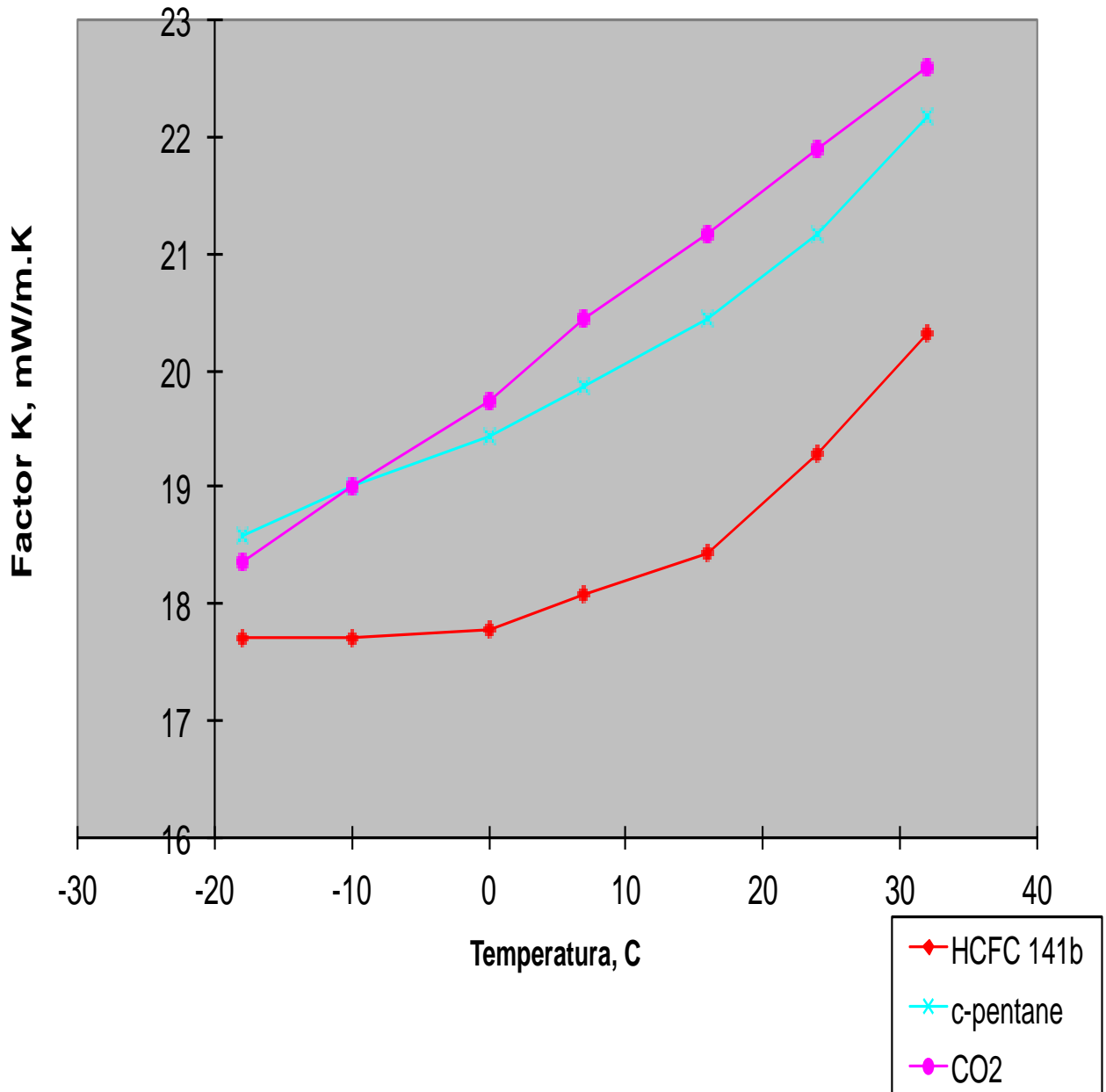
$$\lambda_{\text{espuma}} = \lambda_{\text{gas}} + \lambda_{\text{PU sólido}} + \lambda_{\text{convección}} + \lambda_{\text{radiación}}$$

*Depende en buena medida del  $\lambda_{\text{gas}}$*

***Resistencia mecánica (Resistencia a la compresión:***

- Presión del gas la celda
- Resistencia mecánica del polímero

# Factor K vs. Temperatura



---

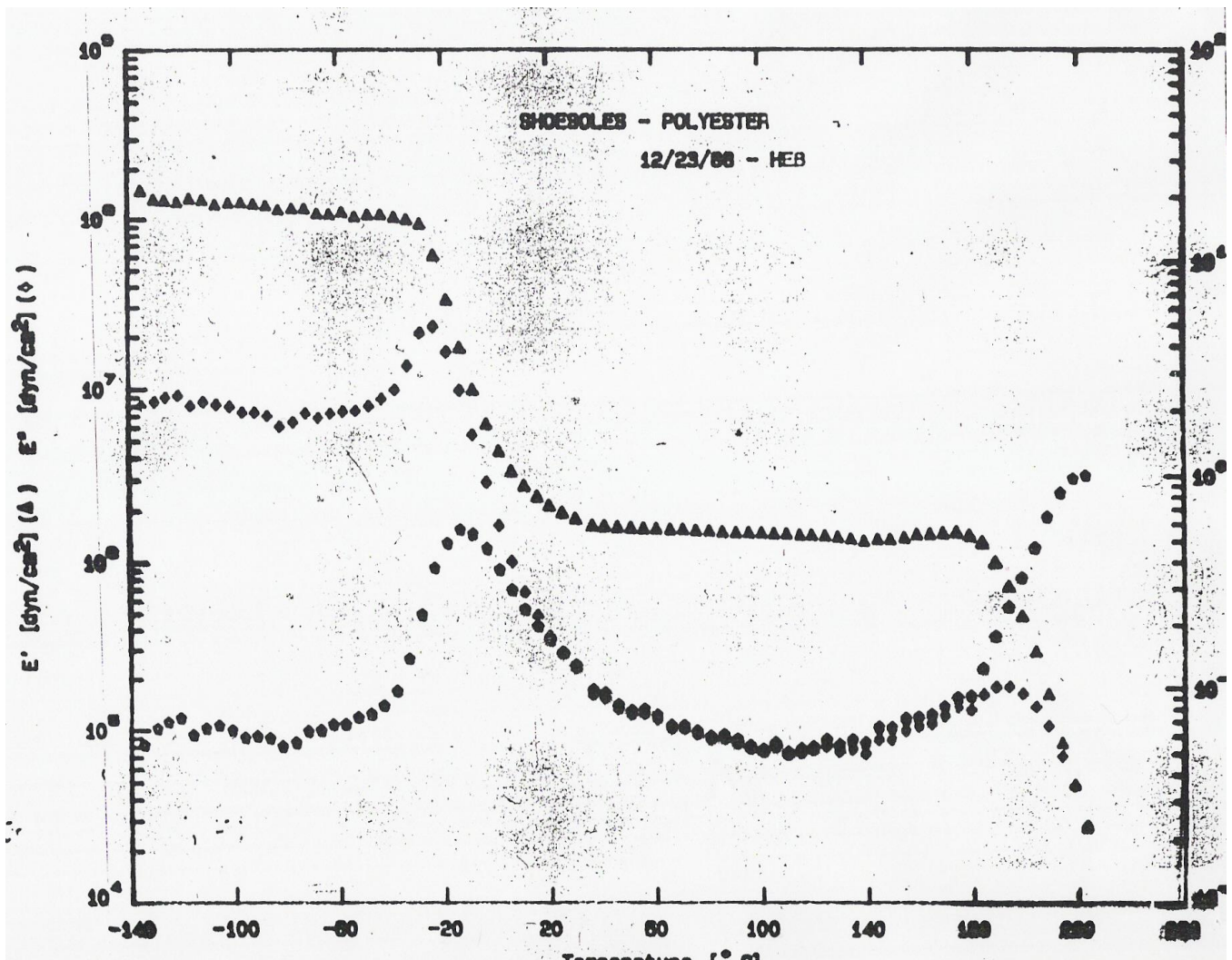
# ¿Cómo relacionar la formulación con las propiedades de la espuma?

## PARÁMETROS DE FORMULACIÓN:

- Moles totales de gas/kg de polímero
  - ✓ Refleja de la Densidad libre de crecimiento
- Peso equivalente promedio de polioles + agua
  - ✓ Correlaciona con la Tg del polímero
  - ✓ Relación con la adhesión ("friability")
  - ✓ Debe estar entre 92 y 100
- Funcionalidad promedio en número
  - ✓ Estabilidad dimensional de la espuma
- Funcionalidad Efectiva

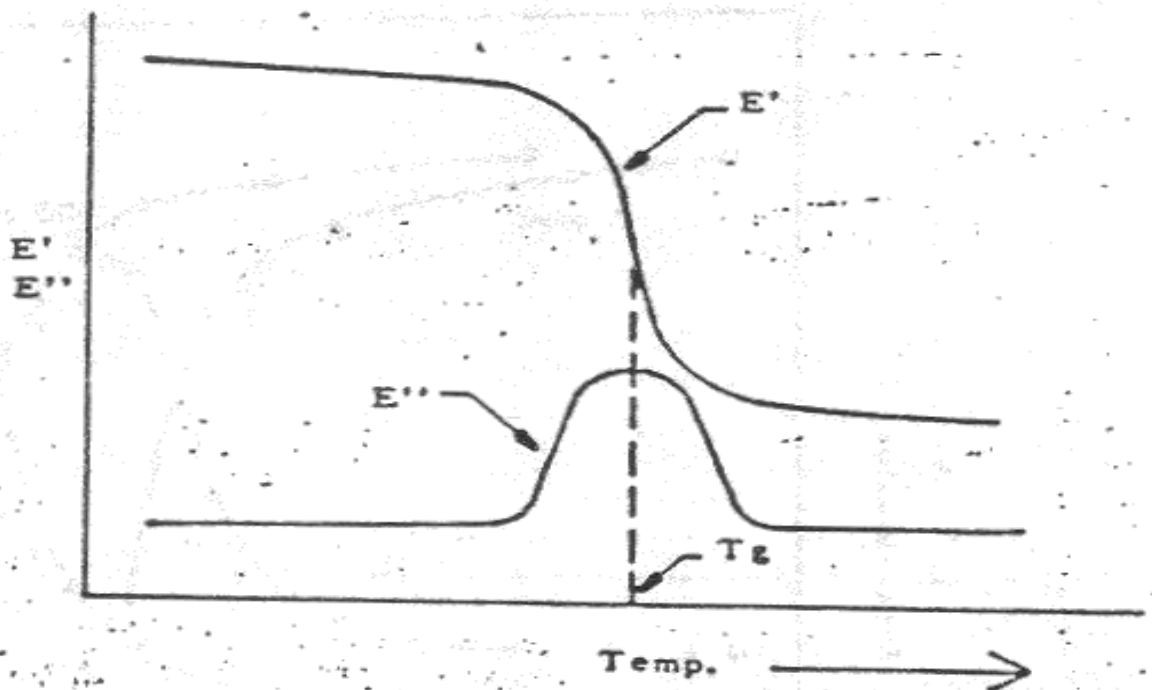
# Temperatura de Transición Vítrea ( $T_g$ )

Temperatura a la cual un polímero amorfo tipo vidrio llega a ser un material tipo caucho



# Análisis Mecánico Dinámico

- El módulo de elasticidad ( $E$ ) es determinado en función de la temperatura y/o frecuencia
- Utilizando los módulos de almacenamiento y pérdida puede calcularse el  $T_g$  como el pico del  $\tan \delta$  ( $= E''/E'$ )



Young's modulus,  $E$ , versus temperature.

---

# FORMACION DE LA ESPUMA

---

## MEZCLA DE LOS DOS COMPONENTES

*“IMPINGEMENT” - Alta presión. Una buena mezcla es crítica*

## TIEMPO DE CREMA

*Comienzo de la reacción/ Inicio del crecimiento*

## TIEMPO DE HILO

*Medida de formación del polímero. Formación del primer hilo continuo*

Reacción altamente exotérmica

## TIEMPO PARA TACTO LIBRE

*Superficie de la espuma deja de ser pegajosa*

## TIEMPO DE CRECIMIENTO

*Tiempo necesario para el total crecimiento de la espuma*

---

# FORMACIÓN DE LA ESPUMA...

- **Nucleación**

*Generación de burbujas de gas (**inicialmente**  $CO_2$ ) en el líquido que reacciona*

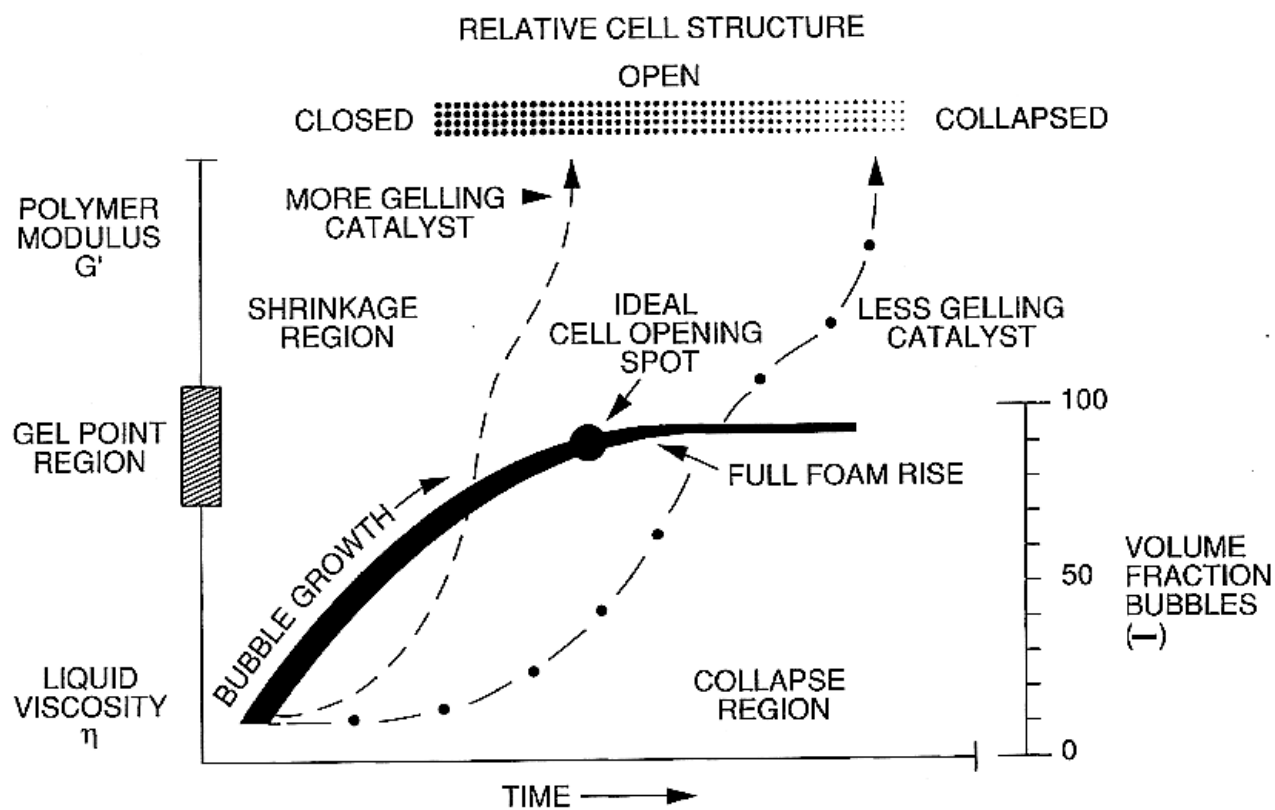
- **Crecimiento de las burbujas**

***Expansión del gas** en las burbujas  
Formación de **nuevas burbujas***

- **Estabilización de las burbujas**

*Actividad del tensoactivo  
Desarrollo del polímero (elasticidad)*





- 
- La morfología de la espuma (tamaño de celda, contenido de celdas cerradas, etc.) está relacionada con la **cinética de formación del polímero**
  - Existe un **balance entre la expansión de los gases y el desarrollo del polímero**

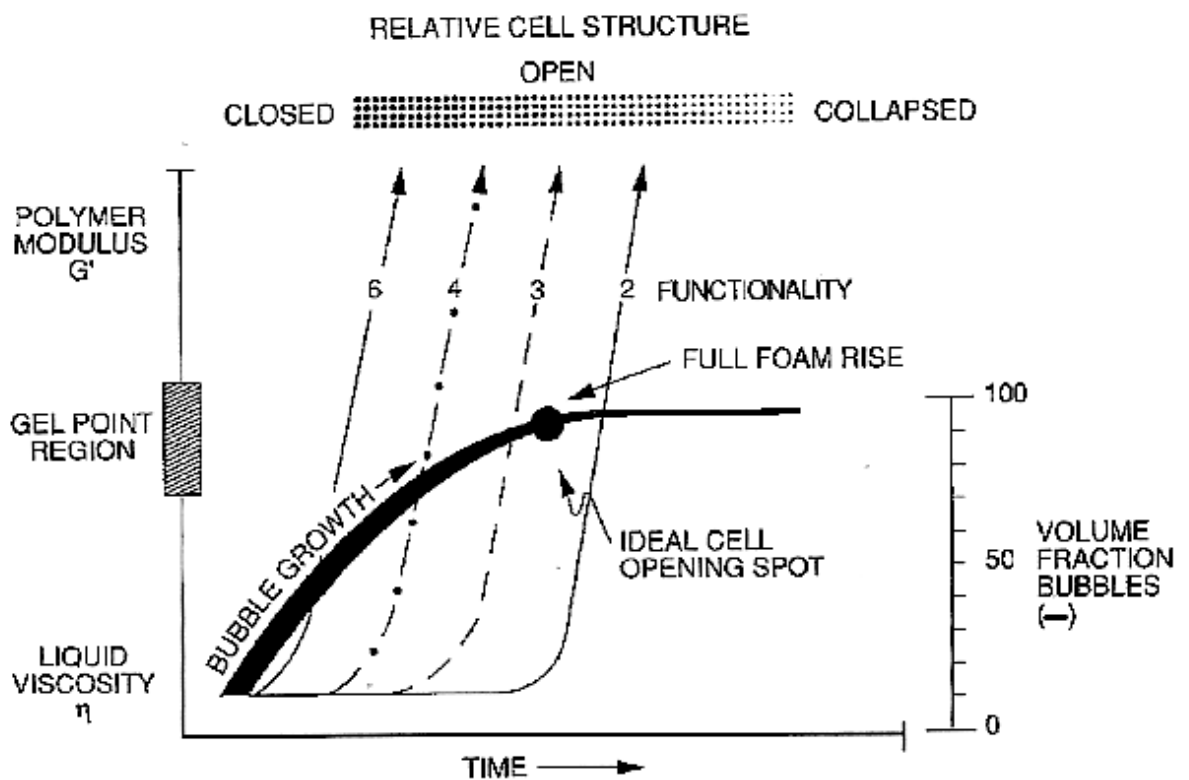
**Punto de Gel:** cuando las moléculas del polímero alcanzan un tamaño “infinito” (comparable al del recipiente que lo contiene) (Dusek, 1989)

Stockmayer, 1952, J. Polym. Sci., IX (1), 70:

$$p^2 = 1 / (f_e - 1) (g_e - 1)$$

Conversion en el gel

Espuma rígida	32 %
Espuma flexible	77 %



---

# **Diseño Estadístico de Experimentos (DOE)...una técnica útil**