

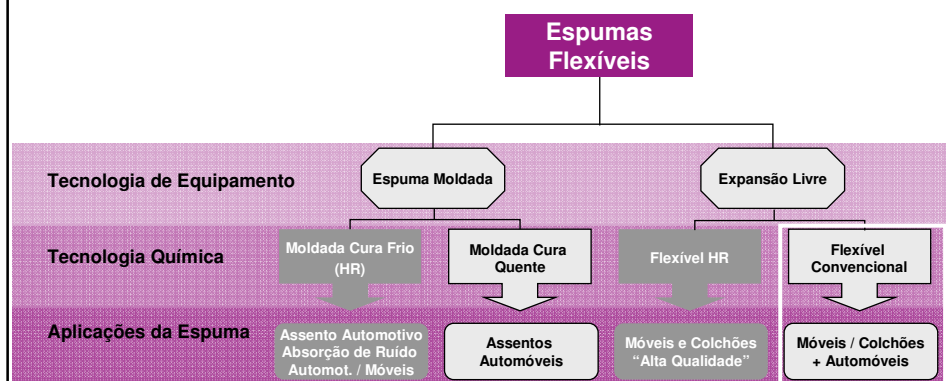
# Ajustando Propriedades Físicas de Espumas Flexíveis

Feipur/2010

Celso I. Toyoshima  
Annegret Terheiden

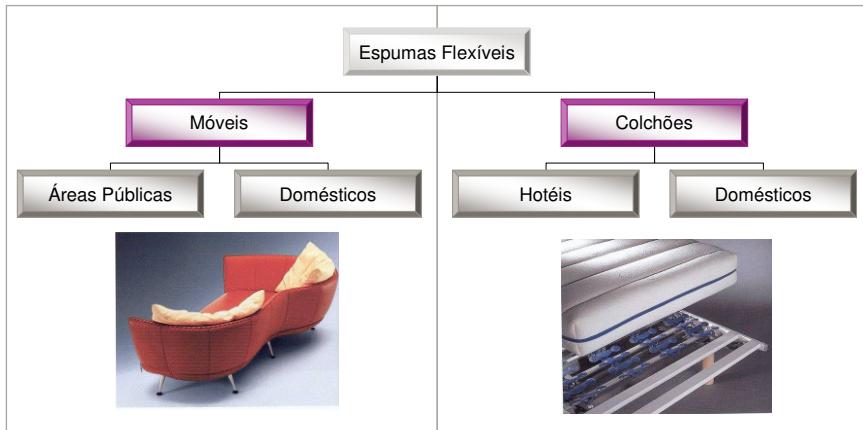


## Introdução – Segmentação das Espumas Flexíveis



Slide 2

## Introdução – Aplicações das Espumas Flexíveis



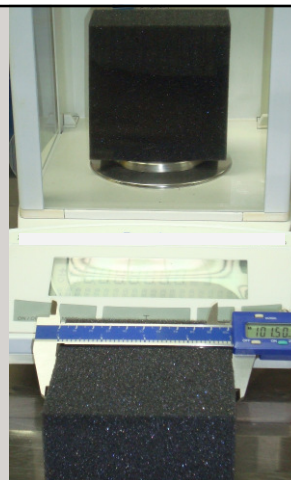
➔ Requisitos diferentes e, portanto, as propriedades físicas dependem do tipo de aplicação

## Propriedades das Espumas Flexíveis

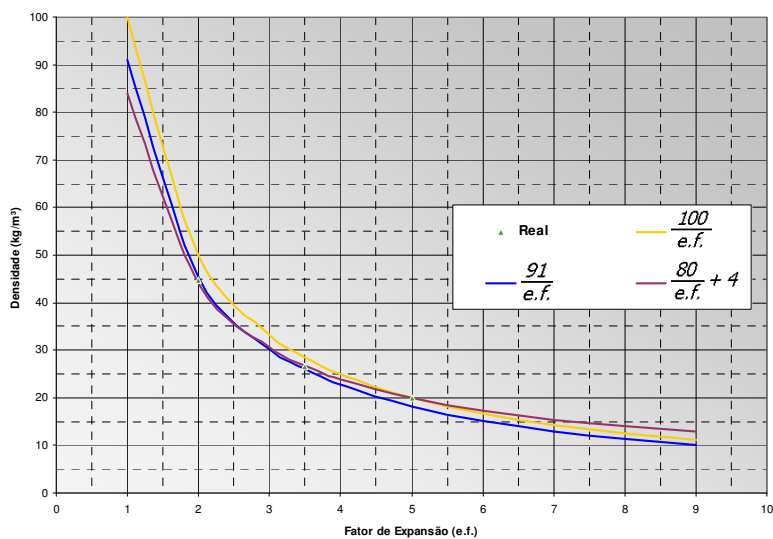


- Densidade
- Permeabilidade ao Ar (Air Flow)
- Suporte por Compressão (CLD)
- Suporte por Indentação (ILD)
- Resiliência
- Fator de Conforto
- Fadiga Dinâmica
- Resistência à Tração
- Alongamento na Ruptura
- Deformação Permanente
- Tamanho da Célula
- Resistência à Queima
- Emissões de Voláteis

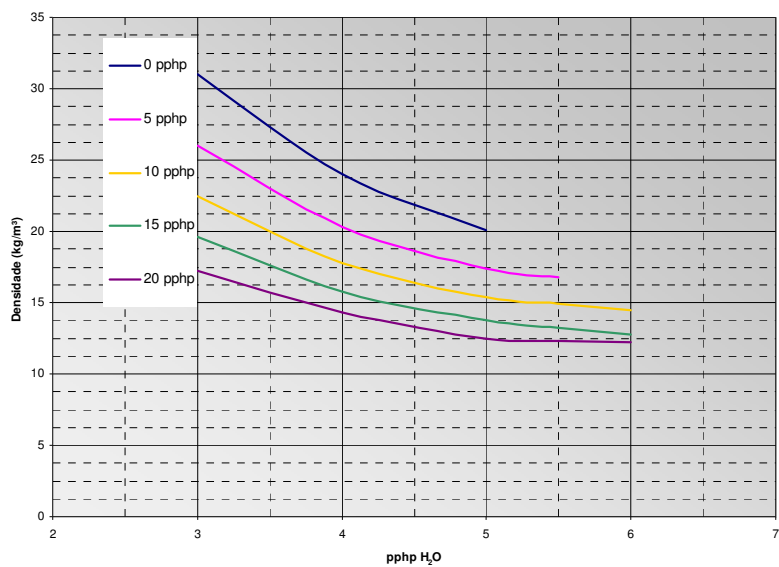
## Densidade



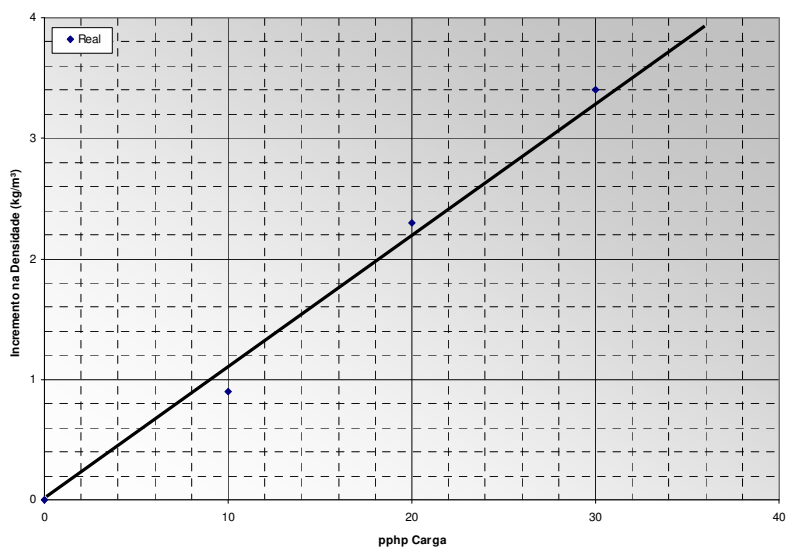
## Densidade



## Densidade x Cloreto de Metileno



## Densidade x Carga



## Permeabilidade ao Ar (Air Flow)



## Permeabilidade ao Ar (Air Flow) (I)



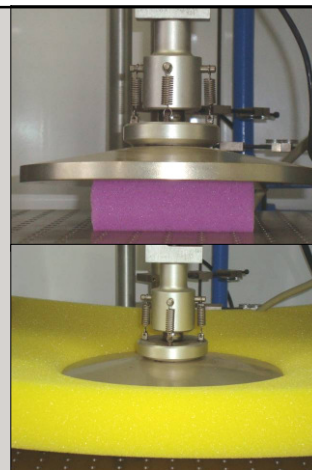
Aumento de	Impacto na Permeabilidade ao Ar	Exemplos	
		Tipo de Espuma	Permeabilidade ao Ar (mm H <sub>2</sub> O)
Kosmos® 29	Fecha as Células	D24 – 0,1 pphp	17
		D24 – 0,2 pphp	66
Quantidade de Silicone	Fecha as Células	D23 – 1,0 pphp	61
		D23 – 2,0 pphp	>250
Índice de TDI	Fecha as Células	D24 – <115>	51
		D24 – <125>	>170

## Air Permeability (Air Flow) (II)



Aumento de	Impacto na Permeabilidade ao Ar	Exemplos	
		Tipo de Espuma	Permeabilidade ao Ar (mm H <sub>2</sub> O)
Tegoamin®	Modifica	D24 – 0,1 pphp DMEA	38
		D24 – 0,4 pphp DMEA	13
		D24 – 0,1 pphp TEDA	40
		D24 – 0,2 pphp TEDA	30
		D24 – 0,4 pphp TEDA	56
Poliol Co-Polimérico (CPP)	Abre as Células	D25 – 0 pphp	10
		D25 – 60 pphp	5
Carga	Abre as Células	D12 – 10 pphp	175
		D14 – 30 pphp	34

Suporte por Compressão (CLD) e Suporte por Indentação (ILD)



## Suporte por Compressão (CLD) e Suporte por Indentação (ILD)



Aumento de	Impacto no CLD / ILD	Exemplos (*em vermelho: Permeabilidade ao Ar)	
		Tipo de Espuma	CLD (kPa)
Índice de TDI	Aumenta	D23 – <110>	2,28
		D23 – <120>	2,67
Poliol Co-Polimérico	Aumenta	D23 – 0 pphp	2,28
		D23 – 20 pphp	2,60
Catalisador de Estanho	Aumenta	D25 – 0,16 pphp	3,36 (10)
		D25 – 0,19 pphp	4,06 (18)
		D25 – 0,16 pphp	3,83 (>300)
Tipo de Tegoamin®	Modifica	D25 – Tegoamin® 33	3,36
		D25 – Tegoamin® LDI	4,01
Ortegol® FS 1	Reduz	D20 – 0 pphp	1,68
		D20 – 1 pphp	1,56

\* Silicone modificado para um mais ativo tentando obter uma Permeabilidade ao Ar semelhante

Resiliência



## Resiliência



Aumento de	Impacto na Resiliência	Exemplos Tipo de Espuma	Resiliência (%)
Índice de TDI	Reduz	D24 – <105>	43
		D24 – <125>	28
Quantidade de Silicose	Reduz	D24 – 1,0 pphp	32
		D24 – 4,0 pphp	23
Permeabilidade ao Ar	Reduz	D24 – 0,1 pphp Cat. Estanho	42
		D24 – 0,2 pphp Cat. Estanho	32
		D24 – 0,1 pphp TEDA	35
		D24 – 0,2 pphp TEDA	40
Reticulante	Reduz	D24 – 0,4 pphp TEDA	38
		D23 – 0,0 pphp	44
		D23 – 0,3 pphp	40
Poliol Co-Polimérico	Reduz	D25 – 0% CPP	41
		D25 – 60% CPP	31
		D25 – 90% CPP	21

## Fator de Conforto

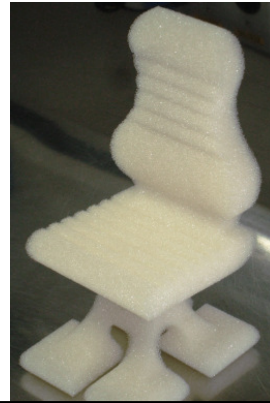




## Fator de Conforto



- Definição: Fator de Conforto =  $\frac{ILD (65\%)}{ILD (25\%)}$
- Desta Forma:
  - Maior ILD (65%) → Aumenta o Fator de Conforto
  - Menor ILD (25%) → Aumenta o Fator de Conforto
  - Maior Resiliência → Aumenta o Fator de Conforto



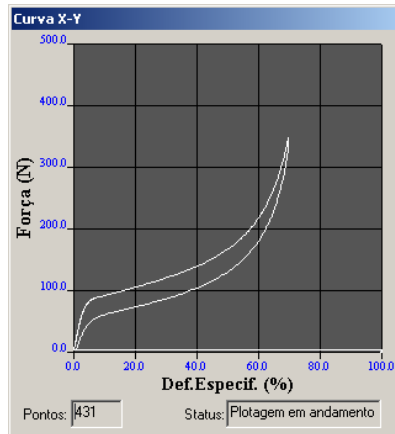
## Fadiga Dinâmica



## Fadiga Dinâmica

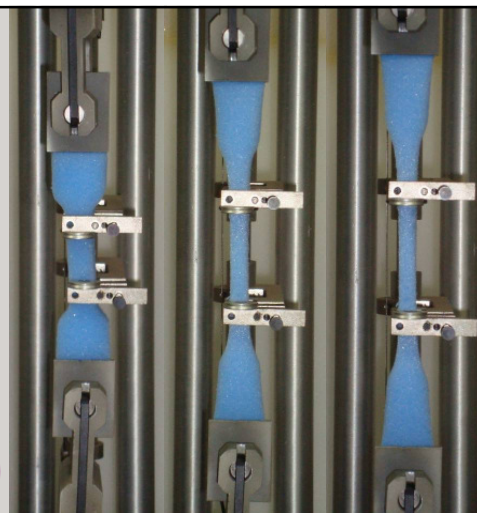


- Definição: Perda de Espessura e Suporte após compressões sucessivas



- Histerese = Perda de Energia
- Perda Contínua de Energia = Fadiga
- Após Fadiga = Histerese Reduzida
- Menor Histerese = Menor Fadiga

Resistência à Tração e Alongamento na Ruptura

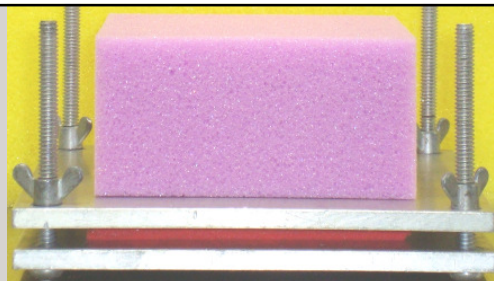


## Resistência à Tração e Alongamento na Ruptura



Aumento de	Impacto na Tração	Impacto no Alongamento	Tipo de Espuma	Exemplos	
				Resist. Tração (kPa)	Alongam. (%)
Espuma de Referência*				100	188
Índice de TDI	Reduz	Reduz	D23 – <120>	88	113
Reticulante	Mínimo	Aumenta	D23 – 0,3 pphp	98	227
Poliol Co-Polimérico	Mínimo	Reduz	D23 – 20 pphp	100	158
Kosmos® 29	Reduz	Reduz	D23 – 0,19 pphp	89	160
Cloreto de Metileno	Reduz	Reduz	D23 – 4,5 pphp	86	123
Carga	Reduz	Reduz	D25 – 20 pphp	56	111

\* Espuma de Referência produzida com D23; Índice de TDI: 110; cat. de Estanho: 0,16 pphp; sem Reticulante, Poliil Co-polimérico, Cloreto de Metileno ou Carga



## Deformação Permanente

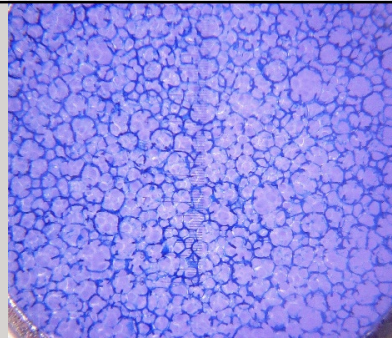


## Deformação Permanente

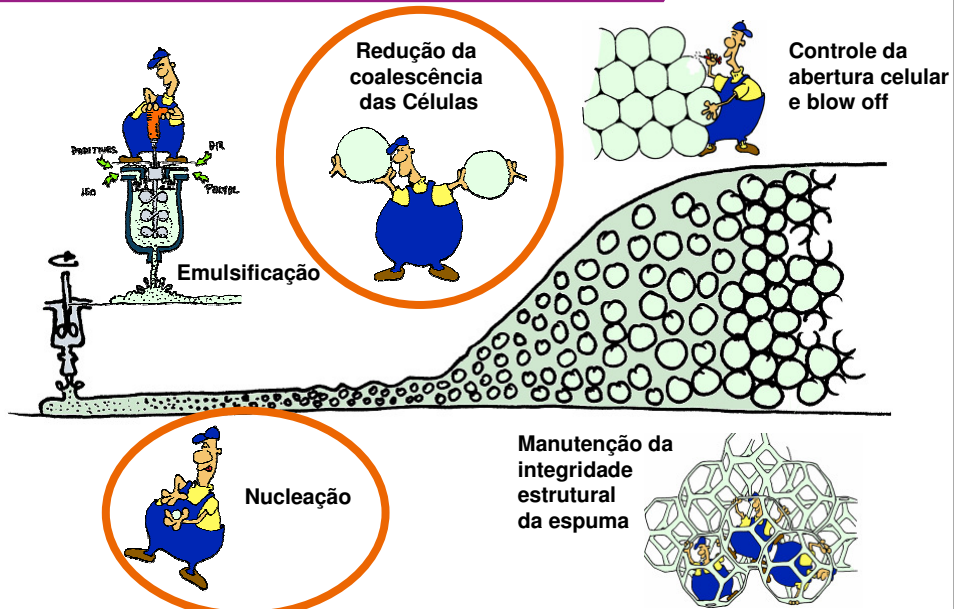


Aumento de	Impacto na Deformação Permanente	Exemplos	
		Tipo de Espuma	Deform. Permanente (% perda de espessura) (22h a 70 °C, Compressão de 90%)
Índice de TDI	Aumenta	D23 – <110>	5
		D23 – <120>	7
Poliol Co-Polimérico	Aumenta	D25 – 0 pphp	5
		D25 – 70 pphp	12
		D25 – 90 pphp	26
Kosmos® 29	Aumenta	D23 – 0,16 pphp	5
		D23 – 0,19 pphp	7
Reticulante	Aumenta	D23 – 0 pphp	5
		D23 – 0,3 pphp	7
Cloreto de Metileno	Reduz	D23 – 0 pphp	5
		D23 – 4,5 pphp	4

## Estrutura Celular



## Diversos passos na produção de Espumas Flexíveis

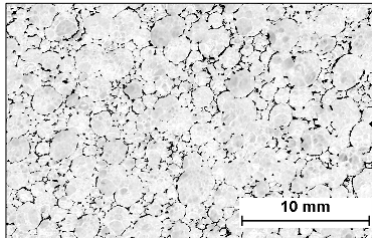


### Impacto na Estrutura Celular

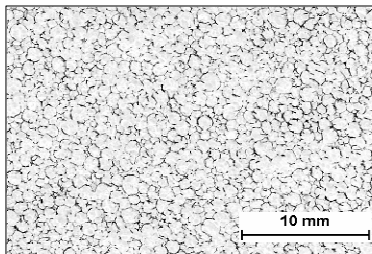
- Nucleação -



## Nucleação - Influência do Tipo de Surfactante



Surfactante não adequado



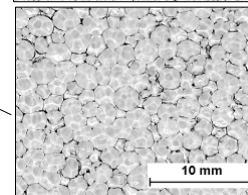
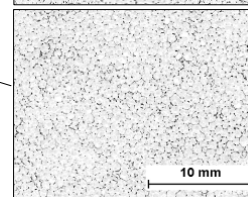
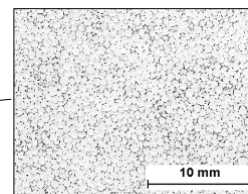
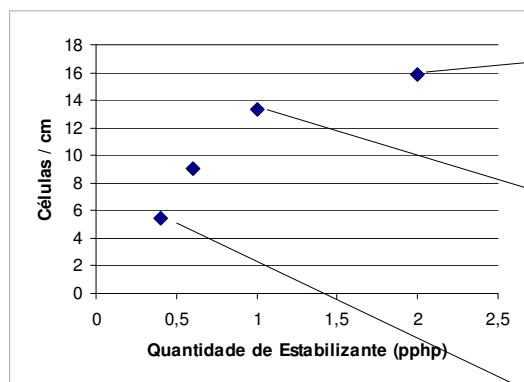
Surfactante adequado

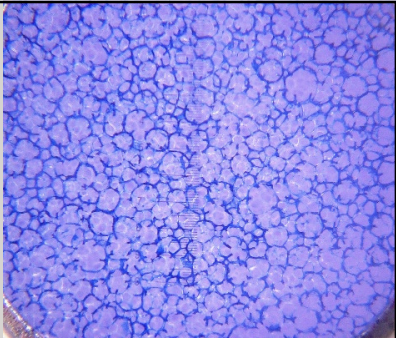
**A Eficiência da Nucleação é relacionada à natureza química (polaridade) do surfactante (características hidrofílica ou hidrofóbica)**

A escolha do surfactante correto depende da polaridade da formulação

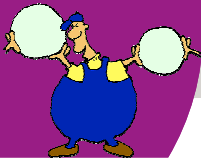

- Tipo de polioli
  - Polioli 100% PO
  - Polioli hidrofílico utilizado como abridor de células
  - Polióis de óleos vegetais
- Tipo de Retardante de Chama
  - Ret. Chama Halogenado
  - Ret. Chama Fosforado

## Nucleação – Influência da Quantidade de Surfactante


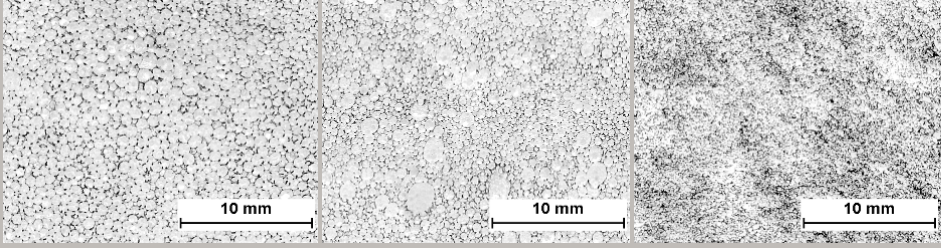




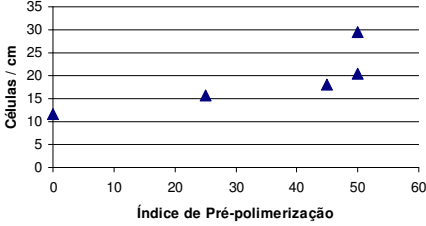
**Impacto na Estrutura Celular**  
- Coalescência -

**Influência da Viscosidade na Estrutura Celular**

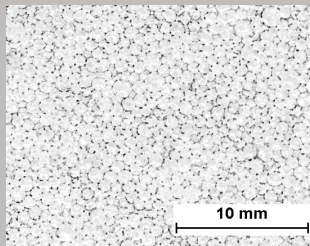



Referência	25 % Pré-polímero	50 % Pré-polímero
860 mPa*s	3 400 mPa*s	99 400 mPa*s

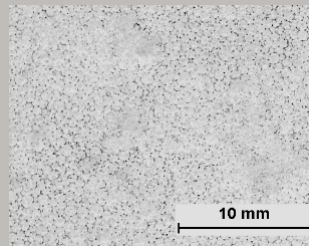


Índice de Pré-polymerização	Células / cm
0	10
25	15
45	18
50	20
50	30

## Aumento de Viscosidade pelo Reticulante



**Referência (12 células/cm)**



**Amina Polimérica (16 células/cm)**

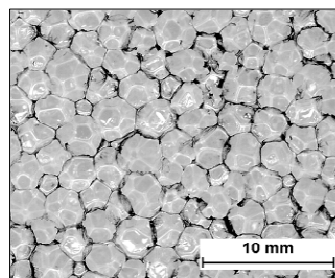
Espuma de célula mais fina e bem aberta, porém mais macia.  
Aumento na quantidade de estanho e TDI necessários

## Espuma poliéter de Estrutura Celular Grossa



### Modos de produção de espuma poliéter de célula grossa:

- Polioli e TDI: Baixa injeção de gás
- Uso de Promotores de Coalescência: óleos de silicone (espuma fechada)
- Uso de polioli 100% PO e TEGOSTAB® B 1903 (espuma relativamente aberta)



4.0 células / cm





## Resistência à Queima



## Metodologias de Queima de Espumas Importantes para Espumas Flexíveis



**MVSS 302**  
Queima Horizontal

Teste de flamabilidade padrão para a indústria automotiva

Retardantes de chama líquidos



**Cal 117**  
Queima Vertical

Teste padrão para a indústria moveleira nos EUA

Retardantes de chama líquidos



**BS 5852**  
Fogo em caso de falha

Atualmente o teste de flamabilidade mais crítico para móveis residenciais. Requisito para espumas no Reino Unido

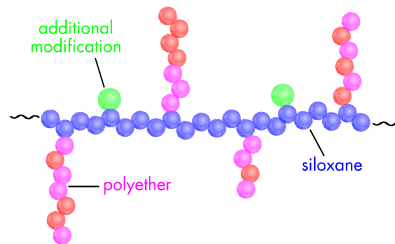
Retardantes de chama líquidos e Melamina

## Propriedades da Espuma que Influenciam na Flamabilidade



<b>Densidade:</b>	Densidades reduzidas favorecem a queima
<b>Tamanho da célula:</b>	Células menores aumentam a superfície interna da espuma e favorecem a queima
<b>Porosidade:</b>	A flamabilidade é fortemente influenciada pela passagem de ar. Espumas mais porosas favorecem a queima
<b>Densidade da Rede:</b>	A flamabilidade é fortemente reduzida ao se aumentar a reticulação (maior índice, funcionalidade do isocianato, uso de reticulantes)
<b>Uso de Cargas:</b>	Além dos aditivos de retardância típicos, como a melamina ou grafite expansível, o uso de cargas, em geral, favorecem a queima.

## Estabilizadores para Espumas Otimizadas para Retardância à Chama



Surfactantes Convencionais:	<b>&gt;14% Siloxanos degradáveis</b> Não recomendados para aplicações de Retard. à Chama
Surfactantes Universais:	<b>10-13% Siloxanos degradáveis</b> Adequado para espumas sem Ret. de Chama e espumas com retardância à chama, exceto para BS5852
Surfactantes "FR" :	<b>&lt;9% Siloxano degradáveis</b> Otimizado para aplicações de Retardância à Chama

R. Landers, R. Ziegler, A. Denizhan, "Silicone FR Stabilizer for Ester Foam", apresentado na UTECH 2009.

## Influência dos Estabilizadores no Teste “Crib V”



(formulação CME: 22 kg/m<sup>3</sup>)

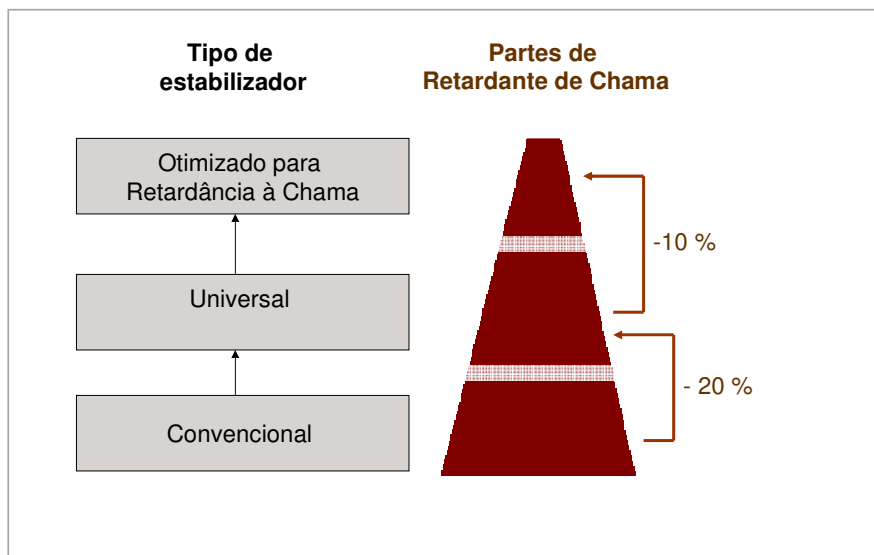


Surfactante não Adequado  
Perda de Massa >120 g



Surfactante Adequado:  
TEGOSTAB® B8239,  
Perda de Massa << 60 g

## Impacto dos Tipos de Estabilizadores no Retardante de Chama



## Diversas Formulações com Retardantes de Chama



**Diversas formulações de Retardação à Chama devido a:**

• **Vários Tipos de Retardantes à Chama**

- Retardantes à Chama Halogenados
- Retardantes à Chama não-Halogenados, base fósforo

• **Vários Tipos de Polióis**

- Hidrofílicos (ex.: para espuma viscoelásticas)
- Polióis de óleos vegetais

⇒ **Mudanças na Matriz Poliuretânica**

- ⇒ **Mudanças na latitude de processo mais provável devido a mudanças na compatibilidade das matérias-primas.**

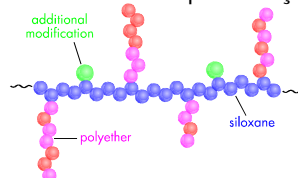
## Otimização dos Surfactantes para Espumas com Retardante de Chama



**Diversidade de formulações com Retardância à Chama**

⇒ São necessários diferentes tipos de silicões para Retardância à Chama que são otimizados para seu impacto em

- Flamabilidade
- Potência de Estabilização e Latitude de Processo
- Propriedades de Compatibilização e Emulsificação



## Emissões de Voláteis (VOC) em Espumas Flexíveis

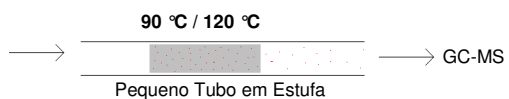


## Campos de Aplicação em que Baixas Emissões são Obrigatórias



### Automotive Industry

Teste	Método	Condições Utilizadas	Observações	Apresentação do Resultado	
Fogging	DIN 75 201	Gravimétrico	100 °C/16h	Vaso Fechado	mg abs.
Staining	PV3937	Detecção de Cor	100 °C/72h	Avaliação de PVC para aminas	Cor Vermelha
VOC	Toyota (TSM0510G)	GC/MS	65 °C/13min	Termodesorção de troca atmosférica	µg/g espuma (substâncias de referência)
VOC	VW55 031 (VDA 277)	GC	120 °C/5h	Cromatografia "Headspace" Vaso Fechado	µg C/g espuma
VOC	DaimlerChrysler PB VWL709 (VDA 278)	GC/MS	90 °C/30min	Termodesorção de troca atmosférica	µg/g espuma (equivalentes tolueno) limite: 100 ppm total VOC
FOG	DaimlerChrysler PB VWL709 (VDA 278)	GC/MS	120 °C/1.5 h	Termodesorção de troca atmosférica	µg/g espuma (equivalentes hexadecano)



## Campos de Aplicação em que Baixas Emissões são Obrigatórias



### Indústria Colchoeira

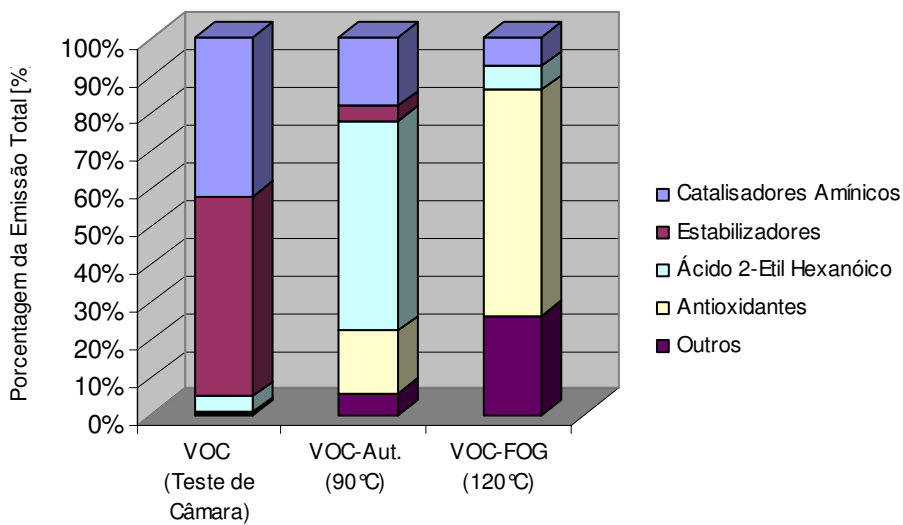
Rótulo	Critério de teste de Câmara de VOC
<b>IKEA®</b>	TVOC < 1200 µg/m³ (2d), < 600 µg/m³ (28d)
	TVOC < 500 µg/m³ (7 dias) + 150 µg/m³ siloxanos
	TVOC < 500 µg/m³ (7 dias) e < 200 µg/m³ (28 dias)
	TVOC < 500 µg/m³ (24 – 30 horas)
	TVOC < 500 µg/m³ (16 horas)
	TVOC < 500 µg/m³ (16 horas)
	TVOC < 500 µg/m³ + 300 µg/m³ para siloxanos (16 horas)

Câmara de Teste com troca contínua de ar

23 °C

GC-MS

## Comparação de Voláteis Típicos para Diferentes testes de VOC



## Uso de Catalisadores Otimizados para Espumas Flexíveis de Baixas Emissões

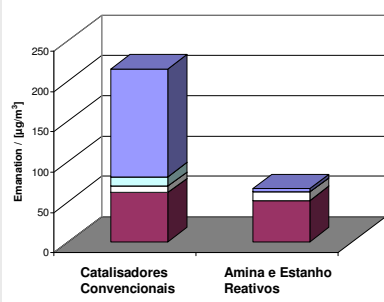


### EMISSÕES em espumas flexíveis com diferentes catalisadores

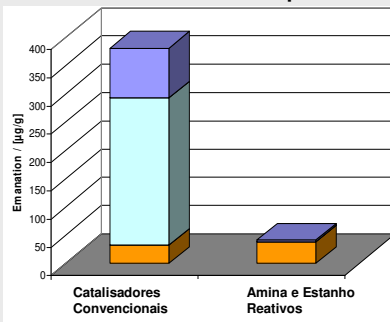
100 pphp Poliol  
2.5 pphp Água  
0.8 pphp Surfactante  
34.0 pphp Isocyanato (TDI T80), <108>  
variado catalisadores

■ Catalisadores Amínicos  
■ Ácido 2-Etil Hexanóico  
■ Estabilizadores  
■ Antioxidantes  
■ Outros

Emissões em Câmara de Teste a 23°C



Emissões de VOC a 90°C por 30 min



## Como Formular uma Espuma Otimizada para Emissões



### Uma espuma de baixa emissão pode ser conseguida utilizando

- Catalisadores amínicos e de estanho de baixa emissão
- Estabilizadores otimizados para VOC
- Retardantes de Chama de baixa emissão (base fósforo)
- Aumento do índice de TDI e redução de polioliol com SAN para obtenção de dureza
- Uso de polióis sem antioxidantes voláteis

