

Gemma Rius Painous

**IMPLANTACIÓ DE L'ÚS D'UN MOTLLE A PRESSIÓ EN SISTEMES
VISCOELÀSTICS**

TREBALL DE FI DE GRAU

dirigit per Dr. Benjamin Meseguer Vidagany

Grau de Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2014

AGRAÏMENTS

Agraeixo a l'empresa Bayer MaterialScience S.L de Tarragona per permetre'm realitzar el Treball Experimental als seus laboratoris.

Al meu tutor Benjamin Meseguer, a la meva responsable en el laboratori Marinel·la Roige i a tots els companys pel seu assessorament, paciència i ànims donats.

També al meu tutor acadèmic, Joan Carvajal, per seguir-me, preocupar-se i aconsellar-me durant el temps de realització del treball.

ÍNDIX:

1. Abstract	Pàg.3
2. Comentarís previs	Pàg.4
3. Objectiu	Pàg.5
4. Introducció	Pàg.6
5. Fonament	Pàg.7
5.1 Poliuretà	Pàg.7
5.2 Matèries primeres	Pàg.7
5.2.1 Poliols	Pàg.7
5.2.2 Isocianats	Pàg.9
5.3 Control de qualitat i reactivitat dels productes	Pàg.9
5.4 Reaccions principals	Pàg.10
5.5 Aplicacions	Pàg.12
5.6 Tipus d'espumes flexibles estudiades	Pàg.13
6. Part experimental	Pàg.14
6.1 Reactius i toxicitat	Pàg.14
6.2 Equips de protecció individual (EPI's)	Pàg.14
6.3 Preparació solució mare	Pàg.14
6.4 Preparació patrons	Pàg.15
6.5 Preparació de mostres	Pàg.16
6.6 Condicions experimentals del motlle	Pàg.17
6.7 Ús de l'equip IN MOULD PRESSURE per l'anàlisi dels patrons i mostres	Pàg.17
7. Resultats i discussió	Pàg.20
7.1 Estudi producte A	Pàg.20
7.2 Estudi producte B	Pàg.27
7.3 Estudi producte C	Pàg.35
8. Ús de IN MOULD PRESSURE com a mètode de control de qualitat.....	Pàg.39
8.1 Procediment	Pàg.39
8.2 Mostres	Pàg.39
8.3 Comparació de productes estudiats	Pàg.44
9. Conclusions	Pàg.45
10. Bibliografia	Pàg.48

Annexos

1. ABSTRACT

We will study how to implement the use of a pressure moulding machine “IN MOULD PRESSURE” as a quality control analysis for viscoelastic systems in Research&Development of polyurethanes laboratory in Bayer MaterialScience S.L.

Until now, the use of this mould pressure has been specific to qualitative control with the comparison between samples and standards. The aim of this project is to find out about the mould pressure in different products: how to detect (quantitatively) an excess or a deficit of stabilizer in order to correct it. Actually, there isn't any laboratory technique to carry out it.

Furthermore, we will investigate the different factors which should be involved in results.

The main function of a stabilizer in final foam is to open or to close the cell's foam. When the percentages of the stabilizer varied, different compression and decompression pressures are measured.

Finally, because of the results, we took advantage of this information to fix a qualitative specification interval using the pressure moulding machine for different types of Bayer's products.

2. COMENTARIS PREVIS

L'objectiu del meu treball ha sigut posar en funcionament l'equip IN MOULD PRESSURE, un motlle nou en el laboratori de Research&Development de poliuretans de l'empresa Bayer MaterialScience S.L. de Tarragona. Aquest motlle no està acceptat com un mètode estàndard i, per això, es segueix un estudi des de l'inici per poder assignar-li una funció aplicable en activitats de l'empresa.

Ha sigut necessari realitzar un control de seguretat abans de començar a treballar amb l'aparell, per tal d'evitar qualsevol risc i tenir coneixement sobre la seva manipulació correcta.

Tot el contingut d'aquest treball és propietat exclusiva de Bayer MaterialScience SL i, per tant, no es pot fer ús d'aquesta informació sense prèvia autorització.

3. OBJECTIU:

L'objectiu és optimitzar l'ús del motlle a pressió, IN MOULD PRESSURE, en el desenvolupament de sistemes viscoelàstics per poder quantificar un excés o dèficit d'estabilitzant en diferents mostres.

A més a més, s'ha realitzat un estudi per establir un rang d'especificació de diferents productes de Bayer mitjançant una interpretació qualitativa.

4. INTRODUCCIÓ:

El projecte s'ha dut a terme en el laboratori de Research&Development de poliuretans de l'empresa de Bayer MaterialScience S.L de Tarragona on s'encarreguen del control de qualitat i desenvolupament d'espumes flexibles, semi-flexibles i rígides de poliuretà, amb una enorme diversitat d'aplicacions, i de l'estudi de les seves propietats físiques i químiques.

L'empresa ofereix una àmplia varietat de matèries primeres per a la producció de poliuretans de tots els tipus: rígids i flexibles, fràgils i elàstics, espumats i sòlids. Hi ha un gran rang de poliols, diisocianats i additius adequats per a la formulació de diferents materials i, a més a més, es treballa dia a dia investigant, proposant i discutint noves modificacions per tal d'aconseguir les condicions i qualitat requerides per cada client [1].

En aquest treball es realitzarà un estudi de tres productes viscoelàstics pneumàtics diferents per comprovar si es compleixen les expectatives d'aquest equip sobre la capacitat de determinar de manera quantitativa un excés o dèficit de l'estabilitzant del producte en cada cas. A més a més, es farà un seguiment dels factors que poden influir en els resultats.

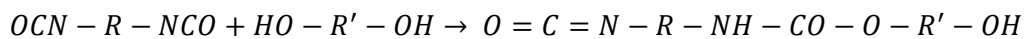
Aquest estudi és un pas endavant en el funcionament d'aquest motlle ja que fins ara s'utilitzava per fer un control qualitatiu de l'espuma, sense estudiar la quantitat d'estabilitzant en concret. L'objectiu de quantificar el contingut erroni d'un estabilitzant en espumes viscoelàstiques va sorgir de la hipòtesi següent: tenint en compte una de les funcions de l'estabilitzant d'obrir o tancar la cel·la de l'espuma, es mesurarà diferent pressió al variar els percentatges d'estabilitzant i, al descomprimir, l'aire passarà amb més o menys dificultat per les cel·les donant, així, resultats distintius.

A partir de les conclusions extretes durant aquest primer estudi es va plantejar un segon objectiu: es realitzaran rangs d'especificació per fixar uns límits i utilitzar-los de control de qualitat de les espumes flexibles següents: cinc viscoelàstiques (una dels quals és estructural) i una d'HR.

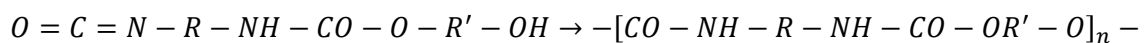
5. FONAMENT

5.1 Poliuretà

Els poliuretans (PU o PUR) són polímers amb una extremada versatilitat formats per unitats bàsiques de baix pes molecular (monòmers), enllaçades de manera covalent. Contenen àtoms de carboni, nitrogen, hidrogen i oxigen i s'obtenen a partir de la polimerització d'addició de diferents poliols, de dos o més grups hidroxils, amb di- o poliisocianats (difenilmetildisocianat polimèric (PMDI) i toluendiisocianat (TDI) són els més utilitzats) [3]. La reacció s'inicia, amb presència d'un catalitzador, per l'atac nucleòfil d'un grup hidroxil al carboni d'un isocianat [5]:



El dímer d'uretà format té un alcohol i un isocianat en els dos grups finals fent possible la reacció en altres diols o isocianats per tal de formar un trímer. També, hi ha l'opció de reaccionar amb altres dímers, trímers o oligòmers més complexes. Es combinen, d'aquesta manera, formant un poliuretà amb un pes molecular elevat.



L'any 1937 Otto Bayer [2] va revolucionar la indústria química amb la síntesi de la primera espuma de poliuretà a Leverkusen. No va ser fins uns quants anys endavant quan es van començar a desenvolupar materials fets amb poliuretans i s'anaven descobrint noves aplicacions per a aquests.

5.2 Matèries primeres

5.2.1 Poliols

Els poliols són compostos orgànics polimèrics que contenen grups hidroxils (-OH). Són líquids viscosos que no reaccionen entre ells i contribueixen de manera important en les propietats físiques de l'espuma de poliuretà.

El gran rang de poliuretans pot ser influenciat per la combinació de diferents poliols. Els dos grans grups que es poden distingir són [3]:

- Polièster-poliols: s'obtenen a partir de la reacció, amb despreniment d'aigua, d'àcids carboxílics amb polialcohols, com per exemple el glicol. Degut als grups polars del carbonil contribueixen més a les forces intermoleculars i propietats

físiques com són: l'estabilitat a la llum, la resistència a l'impacte i la resistència a productes químics.

- Polièters-poliols: són produïts per reacció d'alcohols amb dos o més grups hidroxils o amines amb òxids d'etilè o propilè. Poden tenir temperatures de transició vítria molt baixes a causa de l'enllaç flexible de l'èter aportant, així, bones propietats (flexibilitat) a baixa temperatura de l'uretà resultant.

Els poliols utilitzats en la fabricació d'espumes flexibles, recobriments, adhesius i elastòmers, generalment tenen una funcionalitat de dos o tres grups -OH, són lineals i de cadena llarga (per evitar molt d'encreuament), mentre que els poliols utilitzats en la fabricació d'espumes rígides tenen una funcionalitat de quatre o superior i són molt ramificats. A part de la importància de conèixer el número de grups hidroxils que hi ha en la molècula, també s'ha de tenir informació de l'índex d'OH, és a dir, en quin grau els -OH reaccionen amb els grups -NCO, i, en el cas dels polièsters-poliols, també l'índex d'acidesa.

Els principals additius dels poliols són [2],[7]:

- Catalitzadors: normalment s'utilitzen amines terciàries, àcids de Lewis i/o compostos orgànics d'estany. La seva funció és accelerar la reacció de formació del poliuretà i, per això, la seva presència és totalment necessària.
- Homogeneïtzadors de l'estructura cel·lular (estabilitzants): són compostos que estableixen l'espuma, ajudant a mesclar compostos prèviament incompatibles i, a més a més, regulen la mida i el caràcter obert i tancat de les cel·les. Els compostos utilitzats per a aquesta funció són les silicones orgàniques.
- Agents de bufament: hi ha dos vies d'on provenen aquests compostos. Una, és a partir de la reacció de l'isocianat amb aigua en la qual es desprèn diòxid de carboni gasós i actua com agent de bufament. L'altra, és amb l'addició de líquids amb un punt d'ebullició baix, fent que la barreja on està tenint lloc la reacció exotèrmica s'expandeixi degut a l'evaporació d'aquest agent.
- Agents ignífugants (retardants de flama): compostos que redueixen la capacitat de cremar dels PU. S'utilitzen tant compostos inorgànics com clorurs/bromurs i/o fòsfors orgànics i a vegades, compostos que contenen nitrogen.

- Agents antioxidants: són freqüentment utilitzats en algunes aplicacions per controlar l'envelliment del producte final.
- Altres: colorants, agents antiestàtics, agents reticulants, etc.

5.2.2 Isocianats

Els isocianats són compostos orgànics que contenen grups $-N=C=O$. Són els principals responsables de les propietats físiques de l'espuma i, a diferència dels poliols, poden reaccionar entre ells, amb alcohols i aigua. Són líquids normalment poc viscosos.

Els que s'utilitzen en més abundància, tant en espumacions rígides com en flexibles, són els diisocianats aromàtics ja que la seva aromaticitat fa que siguin molt més reactius que els isocianats alifàtics degut a la seva deslocalització electrònica en l'anell aromàtic. [3]

Els més freqüents són el difenilmetildisocianat polimèric (PMDI) i el toluendiisocianat (TDI), que es caracteritzen pel seu contingut en NCO, viscositat i acidesa [4]. Les seves estructures es troben en les Figures 1 i 2:

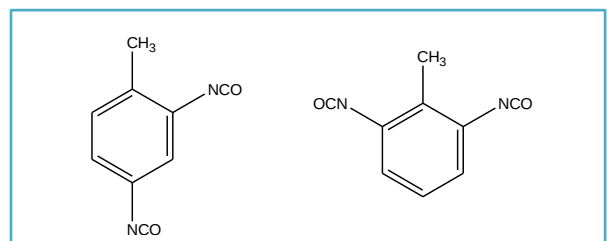
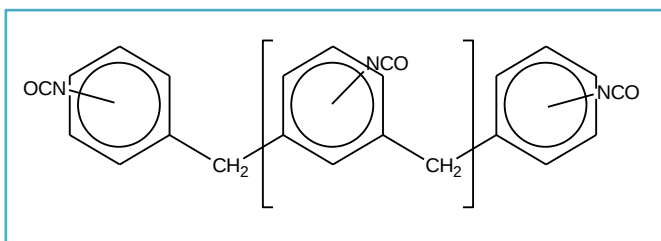


Figura 1. Estructura del difenilmetildisocianat polimèric (PMDI) **Figura 2.** Estructura del toluendiisocianat (TDI)

5.3 Control de la reactivitat i qualitat dels productes

El control de reactivitat i qualitat dels productes inclou una espumació que simula l'aplicació tècnica. Per dur a terme aquesta tasca es mescla el poliols i l'isocianat amb agitació en un vas i es deixa que l'espuma creixi lliurement (espumació lliure), com mostra la Figura 3. Durant la reacció té lloc un despreniment de calor (reacció exotèrmica).



Figura 3. Espumació lliure.

Per aquest estudi, durant la síntesi, s'anoten les següents dades que seran comparades amb les de referència per a cada tipus de producte:

- El temps d'inici: és el moment en que l'espuma comença a créixer.
- El temps de filament: indica la transició de la barreja reaccionant de l'estat líquid al sòlid. Arribat a aquest punt es calcula que la reacció ha superat un grau de conversió del 50%. Es mesura introduint un pal de fusta petit en l'espuma i observant la formació d'uns filaments.
- El temps d'expansió: quan l'espuma deixa de créixer visiblement.
- La densitat.

Per donar-la com a bona, a més a més de no col·lapsar (enlloc de créixer de manera normal s'enfonsa sense poder donar les cel·les de l'espuma) ni obtenir una cel·la massa tancada fins el punt que quedi "absorbida", s'ha d'aconseguir l'aspecte esperat del producte en qüestió.

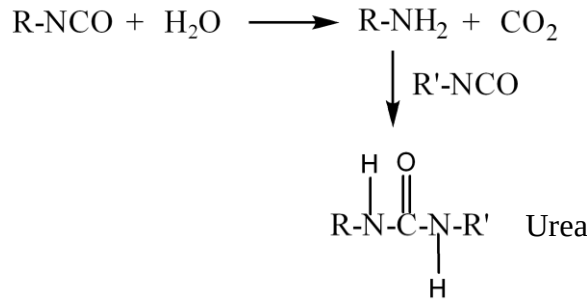
Es fan espumacions en un motlle, amb les quantitats adequades al seu volum, seguint les indicacions correctes per a cada cas. Després es compara la mida del porus, la pell, l'aspecte en general i la densitat.

Les principals propietats físiques que es mesuren són: la flexibilitat, la conducció tèrmica, resistència a la compressió, a l'estirament, a la deformació, a la flama, etc.

5.4 Reaccions principals [4],[7]

- Reacció d'isocianats amb aigua:
L'isocianat reacciona amb l'aigua (utilitzada com agent inflant en espumes flexibles) per formar la corresponent amina i diòxid de carboni. L'amina

formada reaccionarà amb algun grup isocianat disponible formant un enllaç urea, que ajuda a augmentar la duresa de l'espuma final.



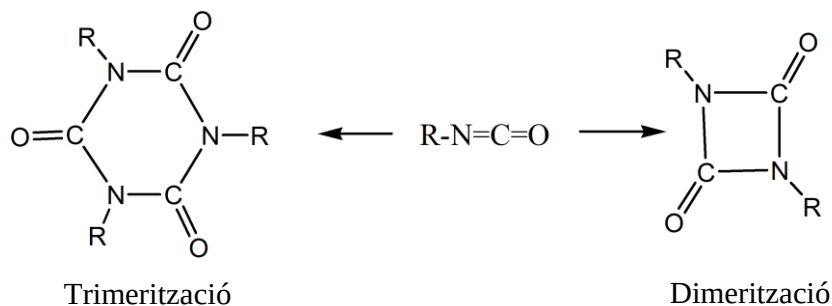
- Àcids carboxílics:

Els isocianats reaccionen amb àcids carboxílics per formar amides, urees, anhídrids i diòxid de carboni depenent de les condicions de reacció i estructures dels reactius de partida.

- Reaccions NCO-NCO: Dimerització i trimerització (PIR):

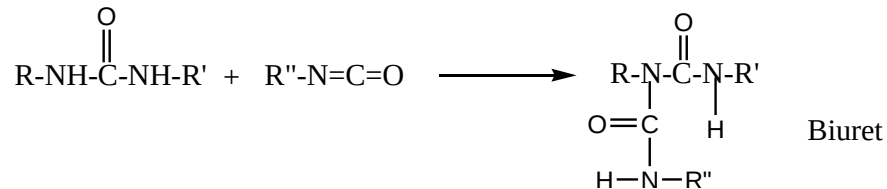
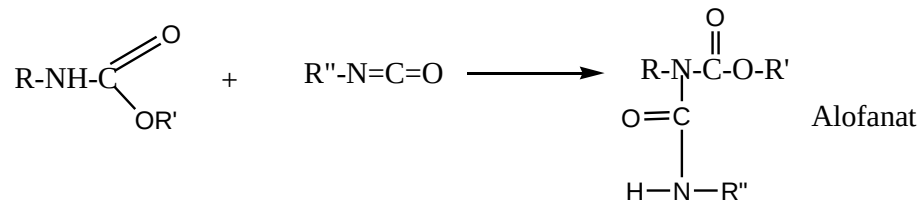
La reacció de dimerització pot ser utilitzada per modificar propietats físiques com la disminució del punt de fusió, la reducció de volatilitat d'un isocianat o per "bloquejar" isocianats.

Sotmetre els isocianats a una trimerització és un mètode per modificar propietats físiques dels ambdós reactius de partida i del polímer final. En isocianats alifàtics, per exemple, es fa ús d'aquesta reacció per augmentar la funcionalitat dels reactius destinats a aplicacions de recobriment on és necessari un gran entrecreuament i, a més a més, disminuir la volatilitat per tal de reduir els COVs (Compostos Orgànics Volàtils) emesos.



- Alofanats i Biurets:

Els enllaços d'uretà i urea contenen protons àcids capaços de reaccionar amb isocianats a altes temperatures. Els primers reaccionen donant grups alofanats i els altres obtenint biurets.



5.5 Aplicacions

L'èxit comercial dels polímers d'uretà s'atribueix a la capacitat de fabricar, de manera convenient, un gran rang de materials amb combinacions de propietats físiques per a diferents aplicacions.

L'àrea d'aplicacions de poliuretans més gran és la que fa referència a les espumes, que representen al voltant del 80% (en pes) de les ventes en tot el món. Aquest grup engloba un gran interval de materials però les tres categories generals són: rígid, semirígid i flexible [3].

Les espumes rígides són materials no elàstics i d'alta resistència a la compressió que s'utilitzen principalment per a l'aïllament i el reforçament estructural. A més a més, poden presentar una baixa conductivitat tèrmica. Alguns exemples d'aplicacions de les espumes rígides són: refrigeradors, material d'aïllament i de construcció per a cases i edificis, productes de laminació, materials de la indústria d'automòbils i d'embalatge.

Les espumes flexibles s'utilitzen en aplicacions on es necessita un alt grau d'elasticitat amb una moderada capacitat de suport de càrrega. Les destinacions més comunes d'aquest tipus d'espumes són: mobles, automobilística, embalatge, tèxtils, coixins, matalassos i equips d'esport.

Les espumes semirígides es troben entre les dos classes anteriors quan es parla dels termes de resistència a la compressió i d'absorció d'energia. Un bon exemple és el poliuretà que s'utilitza en l'interior dels volants i panells frontals dels cotxes, que presenten flexibilitat i absorció d'energia per oferir un grau de protecció als ocupants [2].

Els poliuretans també són excel·lents adhesius, segelladors i encapsulants. Entre altres nombroses aplicacions, destaca el seu ús en calçat, pintura i revestiments [2].

5.6 Tipus d'espumes flexibles estudiades

- Espuma viscoelàstic: presenta tant propietats viscoses com elàstiques quan es deforma. L'elasticitat és una propietat mecànica d'alguns materials de sofrir deformacions reversibles quan són sotmesos a forces externes i de recuperar la forma original quan aquestes ja no hi són. Això és possible per la presència de cel·les obertes i tancades en la seva estructura.
 - Espuma pneumàtica: dominen les cel·les tancades en la seva estructura, produint l'efecte que es visualitza en la Figura 4 a l'aplicar-se una pressió, i es caracteritza per ser termo-estable, és a dir, no presenta canvis a diferents temperatures.



Figura 4. Efecte d'una espuma pneumàtica quan se li aplica una pressió.

- Estructural: es caracteritza per la seva composició, majoritàriament, de cel·les obertes i per la seva sensibilitat a la temperatura.
- Producte HR (High Resilience): presenta alta resiliència, és a dir, capacitat del material de retornar a la seva forma inicial després d'haver patit una deformació, tant bon punt es deixa d'aplicar la força, gràcies a les cel·les obertes que el formen.

6 PART EXPERIMENTAL

6.1 Reactius i toxicitat

En la Taula 1 es mostren els reactius utilitzats i la seva toxicitat [8]:

Taula 1. Reactius usats i toxicitat segons el Reglament (CE) 1272/2008 [UE-GHS/CLP].

Espumes poliuretà	Substàncies no classificades com a perilloses segons Reglament (CE) 1272/2008 [UE-GHS/CLP]		
Polièter-poliol			
Catalitzador			
Estabilitzador			
Antioxidant			
Isocianat (en els productes treballats s'han utilitzat diferents tipus de PMDI)	H332 H319 H335 H315 H334 H317	 	

6.2 Equips de protecció individual (EPI'S)

En qualsevol treball al laboratori és necessària la utilització de ulleres i sabates de seguretat, bata i guants de nitril.

A més a més, el motlle es manipularà amb compte per evitar possibles enganxades de les mans, cabell i/o roba.

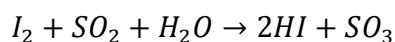
L'aparell IN MOULD PRESSURE ha passat un control de seguretat dut a terme pel Departament de Seguretat Intern.

6.3 Preparació solució mare

Es prepara una solució mare del polioli amb la formulació necessària del producte sense afegir l'aigua ni l'estabilitzador (ja que és el principal factor d'estudi i s'afegirà el tant per cent desitjat en cada cas a l'hora de preparar els patrons). La barreja s'agita uns minuts per assegurar que queda completament homogènia.

Es determina la humitat de la solució mitjançant una valoració automàtica de Karl Fischer per tal de saber exactament els grams d'aigua necessaris a afegir a la solució mare. És molt important assegurar-se que el tant per cent d'aigua que conté està dins l'interval permès i, per això, s'ha de mesurar reiteradament la humitat. En el cas que no es compleixi, s'hauran de fer les correccions adequades.

La valoració de Karl Fischer és un mètode que s'utilitza per la determinació d'aigua mitjançant una reacció estequiomètrica entre l'aigua i el diòxid de sofre. La reacció que té lloc és la següent:



El punt final es determina electromètricament: la diferència de potencial entre dos elèctrodes de Pt es manté a un cert valor fins que la presència de I_2 en excés en el medi dona lloc a l'existència de la redox I_2/I reversible, amb el qual la diferència de potencial que adquireix el sistema per al pas de la corrent baixa a un valor pràcticament nul.

Finalment, per comprovar que la solució mare està preparada correctament, es realitza una espumació lliure (control de la reactivitat) per comparar els temps d'inici, de filament i d'expansió i la densitat obtinguda. Si els valors s'ajusten correctament al rang fixat, es seguirà amb el procediment. En cas contrari s'haurà de repetir la solució mare.

6.4 Preparació patrons

Coneixent la densitat d'una espuma segons la seva espumació lliure (la densitat varia segons el producte d'estudi) i el volum del motlle, que és 3,2L, es realitzen els càlculs corresponents per saber la quantitat aproximada de grams de solució a afegir.

Seguint la formulació de cada producte i tenint en compte la relació polioli/isocianat en cada cas, es calculen els grams necessaris dels reactius per obtenir la quantitat estimada de barreja.

Es preparen patrons amb:

- Les mateixes condicions per tal de veure la repetibilitat dels resultats en tots tres productes.
- Diferents quantitats afegides en el motlle. Les quantitats estudiades seran diferents en cada un dels productes depenent de la seva densitat lliure i semblança entre ells:
 - Producte A: 185g, 205g i 240g.
 - Producte B: 240g.
 - Producte C: 230g i 270g.

- Diferents tant per cent d'aigua: amb el límit inferior i el superior permès. Aquest estudi s'ha realitzat només en el primer producte perquè solament es volia saber si hi havia un canvi molt notable.
 - Producte A: 3,65% i 3,75% d'aigua.
- Diferents índex (tant per cent de reacció del poliol amb l'isocianat respecte l'òptim, que és 100) tenint en compte que en sistemes viscoelàstics no es treballa en índex inferiors a 70. Com en el cas anterior, sols s'ha realitzat en el primer producte:
 - Producte A: 70, 75 i 80.
- Diferents tant per cent d'estabilitzant en el poliol. Es fan intervals a partir del de referència per trobar un rang mínim i màxim:
 - Producte A:
 - Estabilitzant A: 0,4%, 0,6%, 0,8%, 0,9%, 0,95%, 1,08% (referència), 1,1%, 1,2%, 1,6%.
 - Producte B:
 - Estabilitzant A: 0,7%, 1,2% (referència), 1,6%, 2%.
 - Estabilitzant B: 0%, 0,05%, 0,1% (referència), 0,15% i 0,2%.
 - Estabilitzant C: 0,2%, 0,5%, 0,7% (referència), 0,9%, 1,4%.
 - Producte C:
 - Estabilitzant A: 0,75%, 0,82%, 0,89% (referència), 1% i 1,2%.
- Diferents quantitats de catalitzador/s, únic component de la formulació de l'espuma que aporta nitrògens, per tal de variar el nitrogen contingut (en el límit inferior i superior) de les especificacions requerides. Aquesta prova solament s'ha realitzat en el cas del producte A i B, on es volia comparar la influència dels diferents catalitzadors mitjançant les gràfiques resultants.
 - Producte A: 0,1350 i dos proves amb 0,1450 (primer augmentant un catalitzador i després l'altre).
 - Producte B: 0,035 i 0,045.

6.5 Preparació de mostres

- Mostres preparades a partir de la solució mare: el procediment és el mateix que en el cas de la preparació dels patrons. A l'hora de posar l'estabilitzant, però,

l'afegeix un altre analista en un tant per cent conegut per ell per poder esbrinar-lo un cop representats els resultats, mitjançant la comparació amb els patrons ja fets.

- Mostres arxivades dels productes d'estudi realitzades en diferents dies per la planta de producció: en aquest cas la mostra ja està preparada i no cal afegir res al polioli. S'addiciona l'isocianat per començar la reacció.

En algunes mostres es determinarà el nitrogen total mitjançant la titulació potenciomètrica amb àcid perclòric en dissolució acètica.

6.6 Condicions experimentals del motlle

- Temperatura del forn: 45-46°C
- Volum del motlle: 3,2L
- Temps agitació prèvia del polioli: 15s
- Temps d'agitació de la mescla polioli/isocianat: 7s
- Quantitat de mescla afegida en el motlle: varia segons el producte
- Temps de descompressió: 5min (des de l'agitació)
- Final de la mesura: quan la pressió mesurada és igual a 0 (varia segons el producte)

6.7 Ús de l'equip IN MOULD PRESSURE per l'anàlisi dels patrons i mostres

- Parts de l'equip

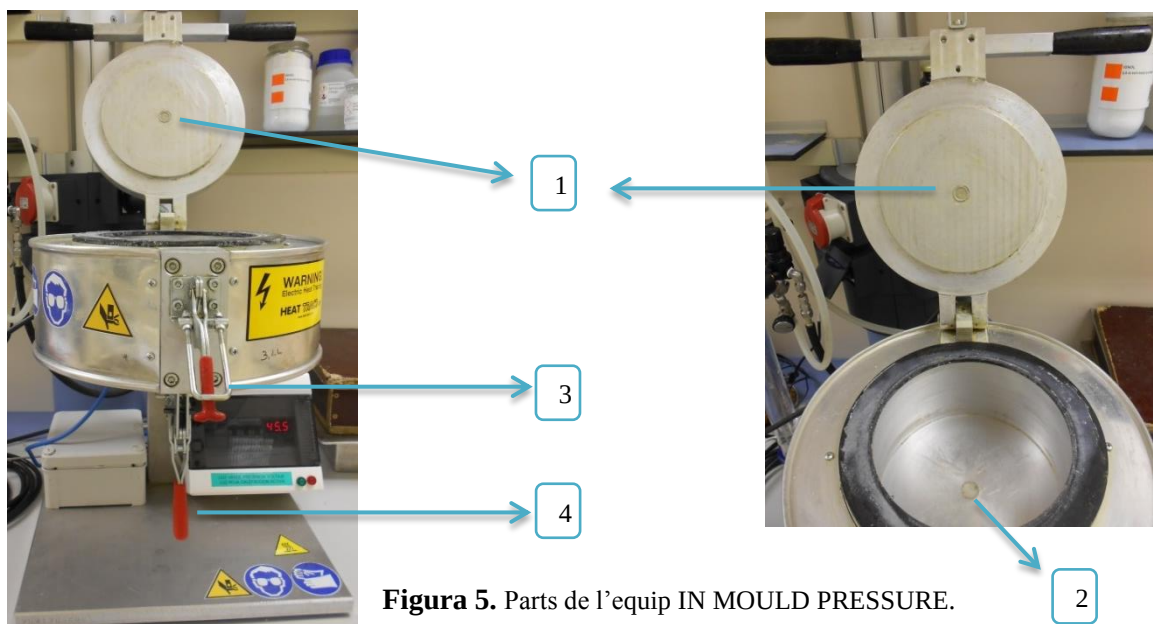


Figura 5. Parts de l'equip IN MOULD PRESSURE.

- 1 Sonda de pressió PR-35XHTT/80774 amb un interval de mesura de 0 a 1 bar.
- 2 Sonda de temperatura.
- 3 Palanca d'obertura i tancament del motlle.
- 4 Palanca de descompressió.

- **Procediment de treball**

1. Preparació del motlle:

- Encendre l'aparell.
- Temperar el motlle entre 45-46°C aproximadament.
- Per seguretat, seleccionar una temperatura màxima a la que el motlle pugui arribar (es recomana no fixar una temperatura més alta a 60°C).
- Aplicar desmoldejant al motlle cada dos espumacions.

2. Espumació:

Pesar els grams de solució mare (agitar-la prèviament per assegurar la seva completa homogeneïtat), d'estabilitzador, que s'afegeix en la solució mare, i d'isocianat.

Una vegada preparat, es segueixen els següents passos:

- Agitar prèviament el poliols durant 15 segons.
- Prémer START en el programa del ordinador per començar la mesura.
- Afegir l'isocianat al poliols.
- Agitar la mescla els segons especificats (7 segons).
- Abocar ràpidament la major quantitat possible de mescla en el motlle.
- Esperar que l'espuma comenci a sobresortir del motlle.
- Baixar la tapa amb les dos mans i prémer la tanca 3
- Als 5 minuts d'agitació de la mescla, descomprimir movent la palanca 4
- Esperar fins que la pressió arribi a 0 per parar la mesura i obrir el motlle.
- Treure l'espuma.
- Anotar la densitat de l'espuma per comparar-la amb les altres.

3. Gràfica obtinguda:

Un cop s'ha fet la mesura s'obté la gràfica mostrada en la Figura 6:

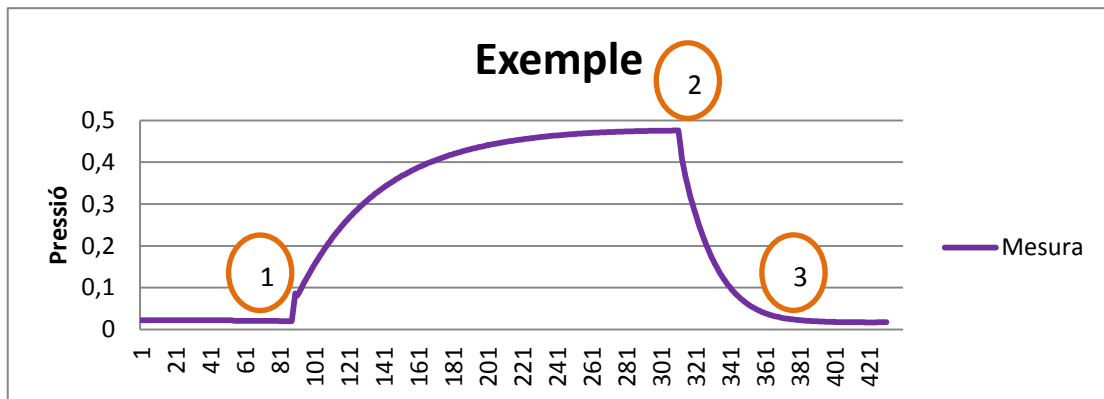


Figura 6. Exemple de la gràfica obtinguda mitjançant l'aparell IN MOULD PRESSURE.

L'eix d'ordenades senyala la pressió mesurada (bar) i l'eix d'abscisses el temps (segons) que tarda en registrar novament una pressió igual a 0 (l'espuma ja haurà acabat la seva formació).

- 1 Moment en què s'ha tancat la tapa del motlle i el sensor comença a registrar la pressió de l'espuma. Aquesta part de la corba, entre el núm. 1 i 2, no ens dóna una informació comparativa entre els diferents resultats obtinguts ja que no hi ha una repetibilitat ni cap relació amb l'objectiu proposat. Tot i això, s'ha observat una relació amb la densitat dels productes que fa variar la mesura de més o menys pressió. A més a més, quan l'espuma creix més ràpidament la pujada es fa en temps més curts i la pendent és una mica més pronunciada.
En definitiva, en totes les gràfiques que s'han obtingut no s'han extret conclusions a partir de la pressió degut a la poca informació que ens proporciona.
- 2 Aquest punt és l'inici de la descompressió (es comença als 5 minuts fixats en totes les mesures).
- 3 Moment en que la pressió arriba a 0. Els temps de descompressió seran més o menys llargs segons la dificultat que tingui l'aire de sortir, depenent de les condicions de l'espuma que s'estan treballant.

Aquesta part de la corba és la que ha donat més informació per extreure conclusions.

El temps que es triga fins que es comenci a registrar pressió depèn dels factors següents: temps en afegir l'isocianat, agitar la mescla, abocar-la en el motlle i esperar que l'espuma creixi fins dalt de tot per tancar la tapa. Com es pot veure són factors difícils de controlar i que poden fer variar aquest inici uns segons.

Per a una millor interpretació dels resultats, s'ha fet un tractament dels valors obtinguts en cada cas per tal de fixar un mateix inici, tal i com està fixat el temps de descompressió.

7 RESULTATS I DISCUSSIÓ

7.1 Estudi producte A

Aquest producte conté un sol estabilitzador. La seva funció és tancar una mica la cel·la de l'espuma.

Estudi de possibles factors influents amb el resultat

- S'estudia la repetibilitat del mètode fent tres assajos amb la formulació adient d'aquest producte sense fer cap tipus de modificació.

La Figura 7 mostra la gràfica dels resultats obtinguts:

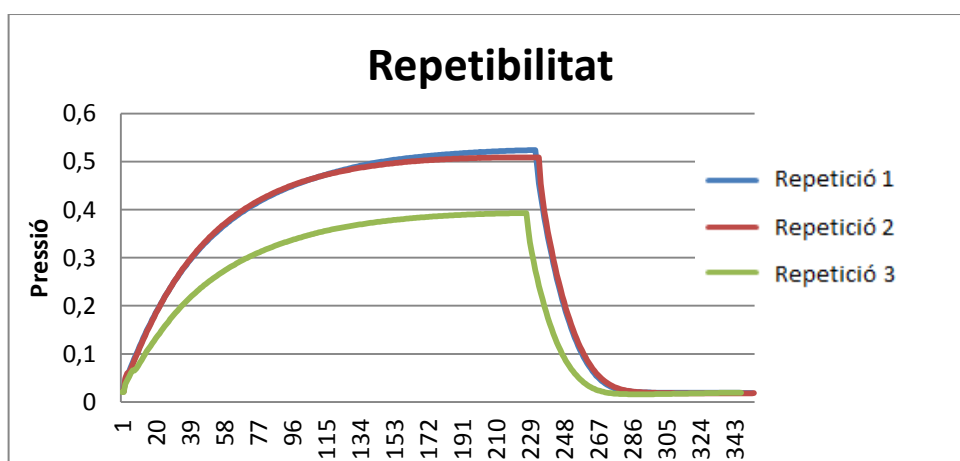


Figura 7. Mesura de tres assajos per l'estudi de la repetibilitat.

Observacions: les dos primeres repeticions són quasi iguals però en el cas de la tercera, la representació gràfica difereix. Les possibles raons d'aquest fet poden ser:

tardar una mica més en afegir la mescla en el motlle (l'espumació en el vas ja estava en procés) i, a més a més, tancar la tapa del motlle abans que en els altres casos provocant, així, que l'espuma no acabés d'omplir en el motlle. Les densitats són comparatives en els dos primers casos però la baixa densitat de la tercera repetició confirma aquesta menor quantitat de mescla afegida.

- És molt important saber quina influència té un canvi en el tant per cent de l'aigua (Figura 8), ja que es treballa sempre dins un interval marcat per cada producte.

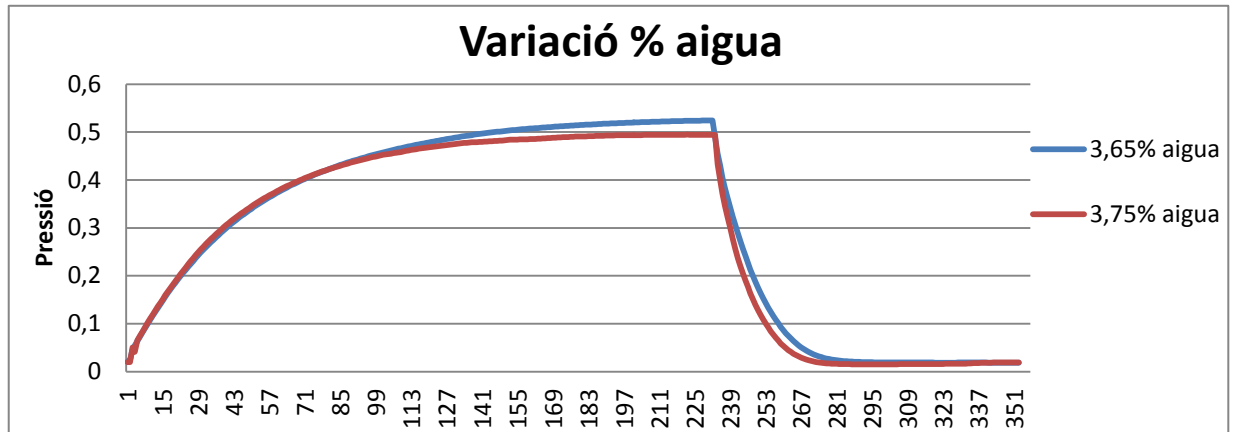


Figura 8. Proves amb dos percentatges d'aigua diferents: el límit inferior i superior permès per aquest producte.

Observacions: degut a la similitud de les corbes, es pot afirmar que no hi ha variacions de comportament entre el rang inferior i superior especificat d'aigua. Les representacions donen una pressió 0 aproximadament en el mateix temps i les densitats obtingudes són també similars.

- És necessari, també, fer un estudi sobre l'índex, expressat a la gràfica com Kz. L'òptim seria $Kz=100$, que significa que tot el polioli reacciona amb tot l'isocianat. Llavors, a mesura que disminueix l'índex, hauran menys grups $-NCO$ per reaccionar i quedaran més $-OH$ lliures, d'aquesta manera, augmenta la flexibilitat de l'espuma final.

A l'hora d'afegir l'isocianat, ràpidament, es corre el risc de posar-ne més quantitat de la desitjada, llavors és d'interès saber si pot afectar de manera destacada als resultats. En la Figura 9 estan representats tres índex diferents:

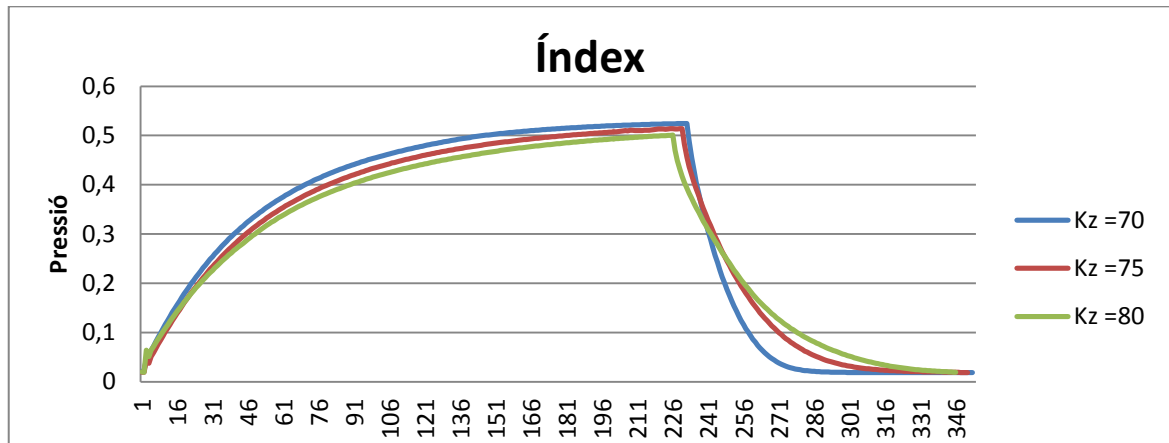


Figura 9. Alteració dels resultats amb la variació de l'índex (Kz).

Observacions: per experiència es sap que si s'augmenta el Kz, l'espuma resultant serà més dura i això fa pensar que donarà més pressió conforme va creixent però, en canvi, es pot veure com la representació que fa referència a aquest cas és la que en dona menys i l'ordre obtingut és exactament l'inrevés (encara que són molt semblants). La tendència esperada era fruit d'experiències amb altres motlles però els resultats no són comparables perquè encara no es coneix com afecta al creixement de l'espuma un motlle amb pressió.

Pel que fa a la descompressió encaixa amb la hipòtesis següent: si l'espuma és més dura, l'aire tindrà més dificultat en sortir a través de les cel·les fent que els temps de descompressió s'allarguin més que en els altres casos.

De les observacions extretes de la gràfica es pot concloure que s'ha d'anar en compte per tal de no afegir més quantitat d'isocianat de la necessària.

- Es fan proves amb diferents quantitats de barreja (poliol+isocianat) afegida en el motlle per veure quina és la millor opció per treballar (dependrà del producte d'estudi i de les seves densitats). Els resultats es mostren en la Figura 10.

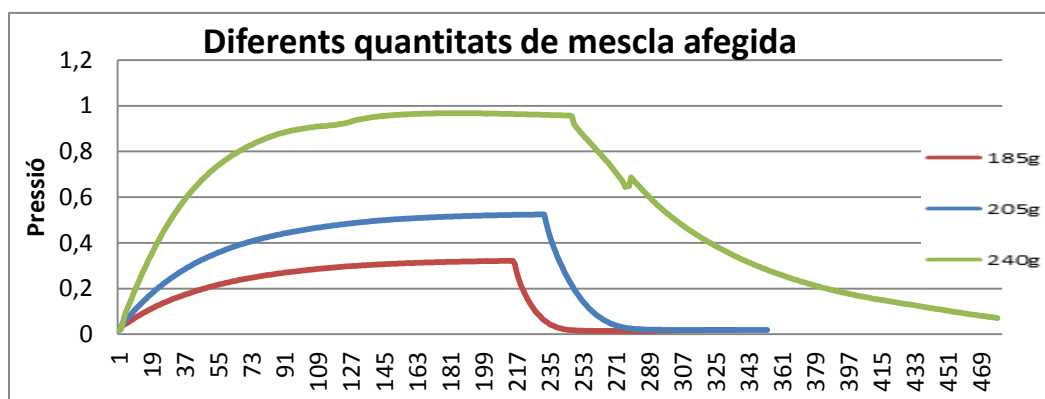


Figura 10. Resultats obtinguts per diferents quantitats de mescla afegida.

Observacions: cal destacar que en el cas dels 185g, l'espuma no va acabar d'omplir el motlle i quedava aire en la cavitat de mesura que podria interferir en els resultats. Pel que fa als 240g, els temps de descompressió s'allarguen molt respecte els altres. Es descarta la primera quantitat proposada i es seguirà treballant amb les dos altres.

Les densitats van creixent conforme es va augmentant la quantitat de mostra afegida.

- Es realitzen proves amb diferents quantitats d'estabilitzador. S'intenta buscar un límit inferior i superior a partir del de referència.

En les gràfiques de la Figura 11 no apareixen tots els percentatges provats inferiors a l'ideal ja que s'han anat descartant (els 0,4%, 0,6% i 0,8%) segons es veia que no donaven resultats d'interès i les espumes col·lapsaven per falta d'estabilitzador. Hi apareixen els resultats amb els últims tant per cent que es van utilitzar per establir un límit a aquest comportament.

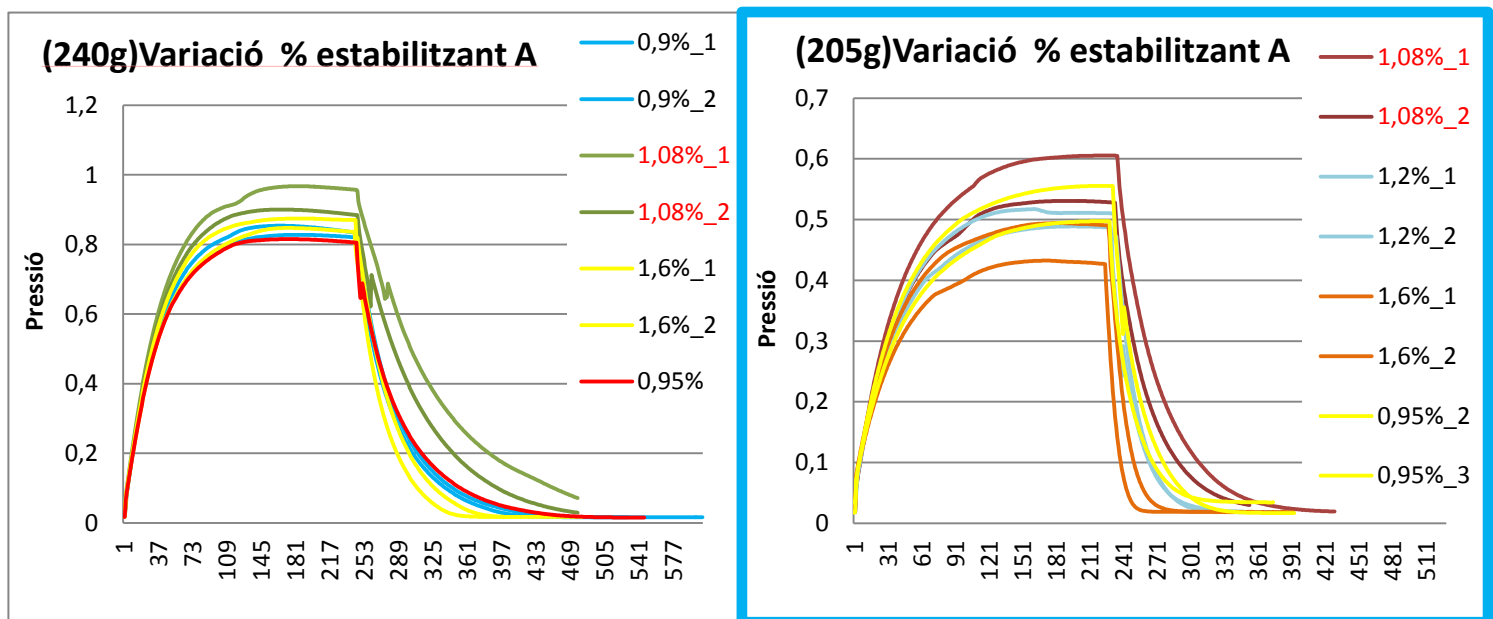


Figura 11. Proves amb dos quantitats diferents de mostra afegida variant el percentatge d'estabilitzant A. La seleccionada amb blau és la quantitat escollida.

Observacions: mirant la descompressió es veu com en els dos casos es poden distingir els tants per cent estudiats, però on s'han afegit 205g en el motlle la separació entre ells és més bona. Per això, en aquest producte es seguirà treballant amb aquesta quantitat.

En els dos casos s'han fet gràfiques amb percentatges inferiors al de referència per tal d'intentar establir un límit, però els resultats no són coherents perquè coincideixen en el lloc on estan representats els percentatges d'excés i, a més a més, sense cap ordre lògic (no hi ha una tendència de més a menys temps de descompressió, o a l'inrevés, entre els percentatges inferiors estudiats).

D'aquest estabilitzant sabem que actua tancant la cel·la de manera dèbil i la possible explicació d'aquests resultats és que amb menys quantitat d'estabilitzador de la que es necessita, l'espuma potser no té suficient força per créixer i, per això, la pressió registrada no és raonable.

Per que fa als percentatges superiors, es pot observar una tendència decreixent dels temps de descompressió conforme s'augmenten aquestes quantitats. L'excés d'estabilitzador sembla que sí modifica l'espuma. El comportament que mostra la gràfica podria semblar el contrari: a l'augmentar la duresa de l'espuma (degut a un augment de l'estabilitzador), l'aire hauria de tenir més problemes per sortir i, per tant, els temps de descompressió haurien de ser més grans. Però no és així, ja que els compostos utilitzats en la formació de l'espuma tenen una funció específica i poden variar la manera d'actuar en diferents productes segons la combinació amb altres components.

En relació a la repetibilitat entre mesures dels dos rangs, s'observa com hi ha una variació entre elles i, per tant, no és gaire bona. Com s'ha comentat anteriorment, hi ha molts factors que influeixen en la mesura. Arran d'aquests resultats poc repetitius s'estudia un altre factor per veure si pot intervenir-hi: els catalitzadors.

- Aquest producte conté dos catalitzadors diferents: catalitzador A i catalitzador B. Es fan tres tipus de mesures:
 - En el límit inferior del rang permès de nitrogen (fent els càlculs necessaris per tenir la proporció corresponent de cada catalitzador).
 - En el límit superior de l'interval fixat de nitrogen augmentant, solament, la quantitat de catalitzador A.
 - En el límit superior de l'interval fixat de nitrogen augmentant, només, la quantitat de catalitzador B.

Els resultats obtinguts es troben en la Figura 12:

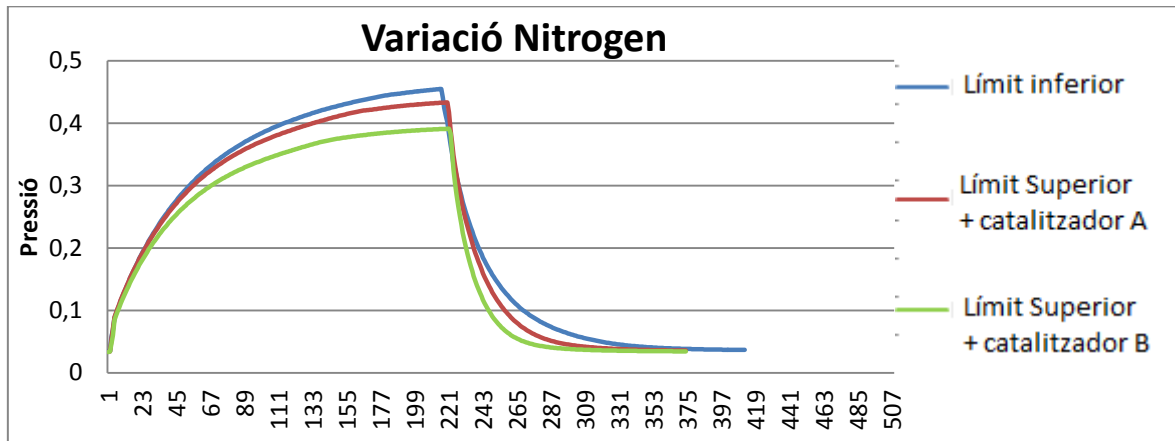


Figura 12. Variació del nitrogen contingut: tant per cent en el límit inferior i dos proves en el superior augmentant cada cop un dels catalitzadors.

Observacions: no hi ha una variació destacable entre les tres proves. Pel que fa a la forma de les gràfiques, les dos primeres tenen més forma acabada en punta i, en canvi, l'altra és una mica més arrodonida. En la descompressió veiem com, respecte al primer cas, l'augment de catalitzador A fa disminuir els temps i el catalitzador B encara més (però és un canvi molt petit). Podem concloure, llavors, que la variació no és destacable però que amb l'augment del catalitzador B afectaria un poc més als resultats.

- Tot seguit es fa una gràfica patró per establir la referència i determinar, a partir d'aquí, si les mostres tenen una quantitat d'estabilitzant correcta o presenten algun excés que s'hagi de corregir. Com s'ha explicat anteriorment, no s'ha pogut fixar un control del dèficit d'estabilitzant en aquest producte i, per tant, les gràfiques estaran estructurades d'acord això (Figura 13).

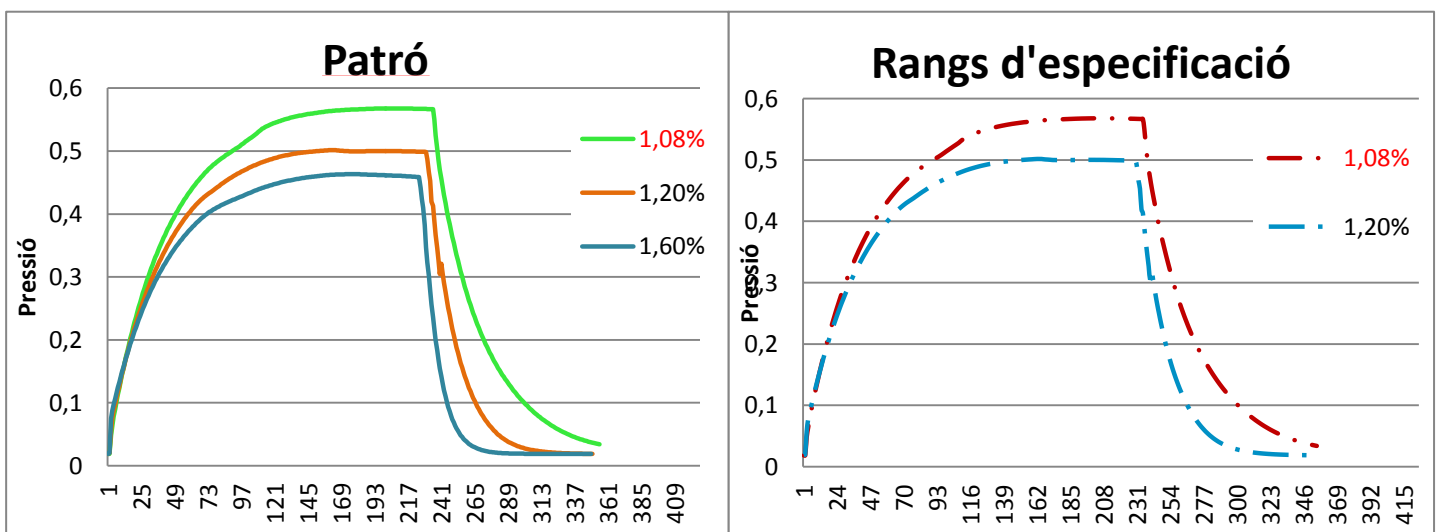


Figura 13. Patró i rangs d'especificació assignats per al producte A.

Observacions: en la gràfica del patró s'han representat dos percentatges d'excés (1,20% i 1,60%) i el de referència amb l'objectiu de donar un resultat quantitatiu.

A la gràfica de rangs d'especificació es marca un interval entre 1,08% i 1,20%, ja que un 1,60% d'estabilitzant és considera un excés massa gran.

Proves amb mostres

Mostres arxivades

Es fan espumes de mostres arxivades produïdes en diferents dies. Aquestes mostres han passat per un control de reactivitat i qualitat juntament amb l'estudi d'altres paràmetres i s'han qualificat com a bones. Tot i això, fins ara no ha estat possible fer cap comprovació sobre la quantitat correcta d'estabilitzant i, per tant, pot donar el cas que aquestes mostres en tinguin algun excés o dèficit. La Figura 14 representa les corbes de les mostres provades comparant-les amb el rang d'especificació assignat.

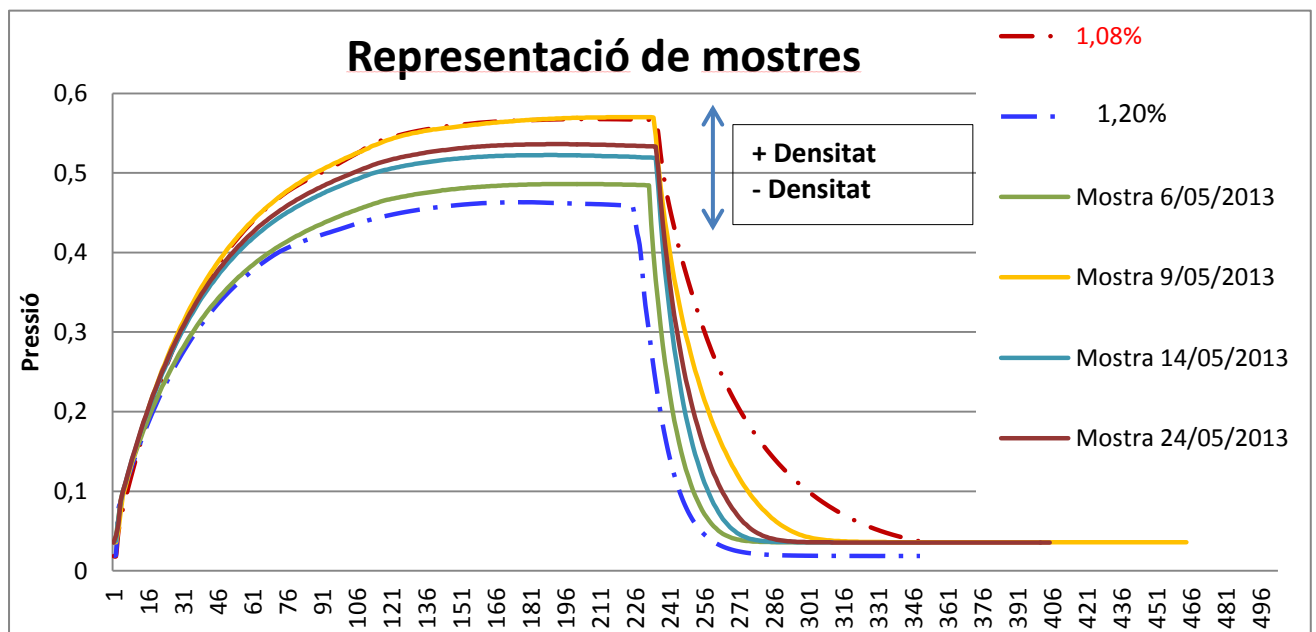


Figura 14. Representació de les corbes de diferents mostres dintre el rang d'especificació establert.

Observacions: s'han representat les mostres en el rang d'especificació realitzat anteriorment. S'aprecia com totes es troben dins l'interval fixat, allunyant-se unes més que les altres del percentatge de referència. Les densitats s'ordenen de manera decreixent a aquesta tendència (de la corba groga a la verda).

7.2 Estudi producte B

Factor estabilitzant

El segon producte en què s'ha treballat inclou tres tipus d'estabilitzants, un dels quals ja es trobava en el producte A i, com s'ha remarcat anteriorment, té poca força en reduir la cavitat de la cel·la. L'estabilitzant B és el que té més força per realitzar aquesta funció.

Els grams de la mescla que s'han afegit al motlle s'han mantingut a 240g durant tot l'estudi d'aquest producte, perquè la interpretació dels gràfics resultants era suficientment bona i no era necessari fer proves amb altres quantitats.

- A la Figura 15 es comença variant els percentatges de l'estabilitzador A per veure si la tendència que ofereixen els resultats s'assembla a la del producte A o si, en aquest cas, és possible arribar a unes conclusions més clares (que hagi la capacitat de controlar el dèficit d'aquest estabilitzant).

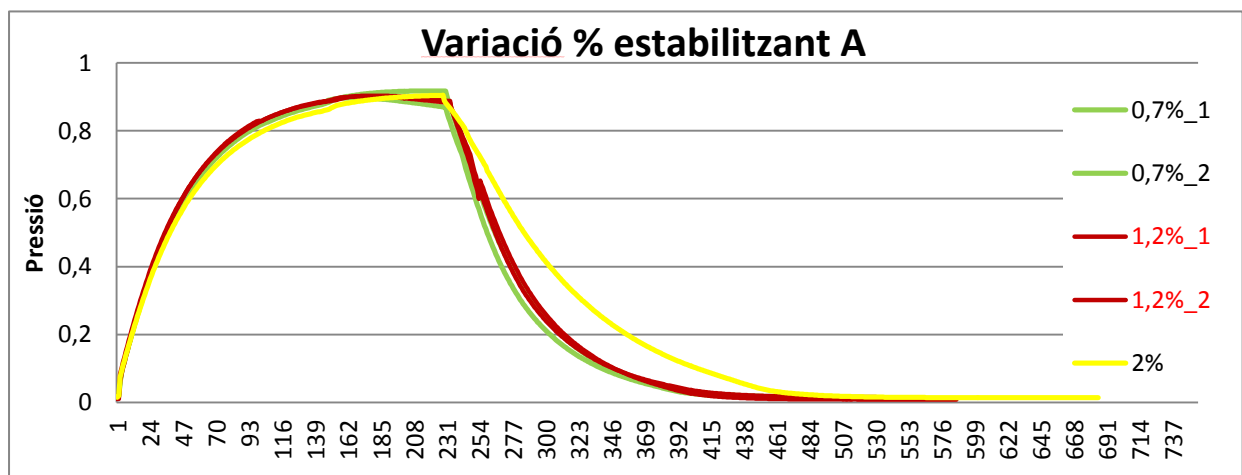


Figura 15. Alteració del percentatge d'estabilitzant A en el producte B.

Observacions: la forma de la gràfica coincideix en tots els casos i les repeticions entre les mateixes quantitats d'estabilitzant són molt bones.

Es pot veure una diferència entre el percentatge de referència i l'excés però, com passava en el producte A, el dèficit no difereix.

Pel que fa als temps de descompressió, augmenten a l'incrementar l'estabilitzant.

La poca variació en la zona de la pressió de la corba és deguda a una gran similitud entre les densitats obtingudes de l'espuma final.

- Es fan proves amb diferents porcions de l'estabilitzant B (Figura 16). La referència era de 0,1% i es va realitzar un interval de $\pm 0,1$. És un rang petit perquè s'espera veure un millor canvi degut a la superior força d'aquest estabilitzant en comparació a l'anterior.

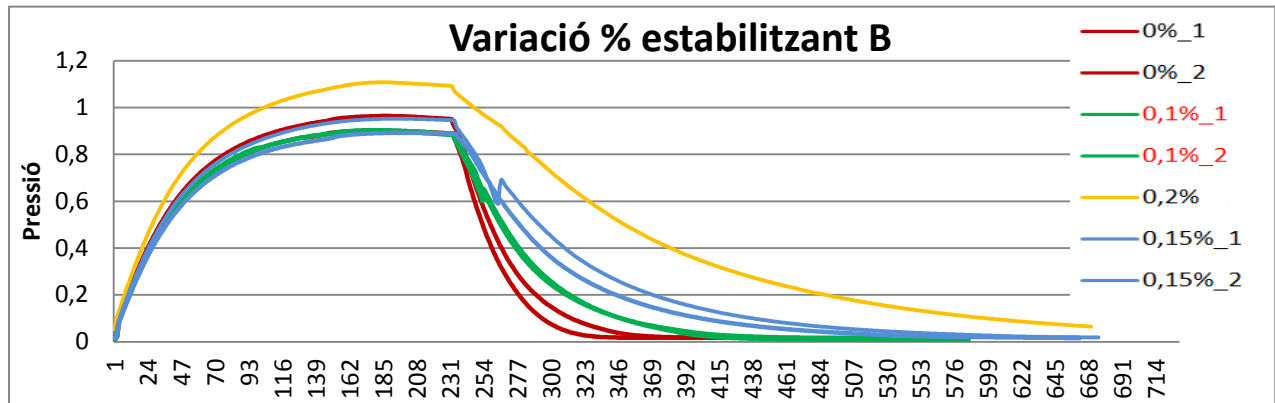


Figura 16. Variació del tant per cent d'estabilitzant B en el producte B.

Observacions: hi ha una clara separació entre les variables provades. La diferència entre 0,1% i 0,2% és molt més gran que no pas entre 0% i 0,1%. Això pot ser degut a que la quantitat més gran que s'ha provat (0,2%) és excessiva i, per això, els temps de descompressió també augmenten. Per aquesta raó, es van fer repeticions amb 0,15% d'estabilitzant, i com calia esperar s'ha representat entre 0,1% i 0,2%.

L'estabilitzant B en aquest producte augmenta els temps de descompressió segons l'increment del seu percentatge afegit.

La pressió mesurada en el cas del 0,2% sobresurt en comparació a les altres degut a l'obtenció d'una densitat superior.

- Finalment es modifiquen les proporcions de l'últim estabilitzant de la formulació d'aquest producte (el C). L'interval de proves es fan en la mateixa escala que l'estabilitzant A, amb l'objectiu de ser capaços de veure una millor separació entre les variables. Els resultats es mostren en la Figura 17.

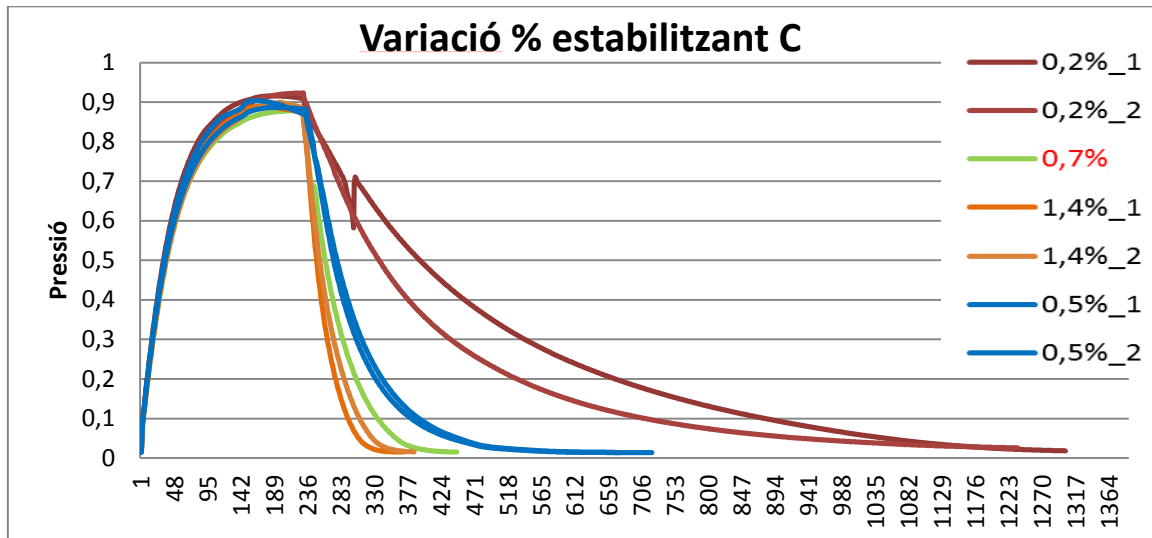


Figura 17. Variació de la quantitat d'estabilitzant C en el producte B.

Observacions: les variables estudiades difereixen. El 0,2% (mínima quantitat provada) allarga molt els temps de descompressió respecte les altres representacions. Això pot ser degut a una proporció massa petita de l'estabilitzador C per a aquesta espuma, donant lloc a uns resultats poc exactes. Es pot observar diferència entre les dues repeticions d'aquest percentatge i la presència d'una irregularitat en una de les repeticions, donant a entendre una pèrdua d'estabilitat. Com a conseqüència d'això, s'ha decidit fer el percentatge de 0,5% i fixar, així, un límit inferior més real (es pot observar que dóna una bona repetibilitat).

La tendència que segueix aquest estabilitzant és de disminuir els temps de descompressió a mesura que la quantitat que s'afegeix és major.

- Aquest producte conté un catalitzador amb la funció de tancament de la cel·la, a més a més de donar velocitat a la reacció de formació de l'espuma del poliuretà. Per això, es fan les gràfiques dels dos extrems de l'interval de nitrogen permès (Figura18).

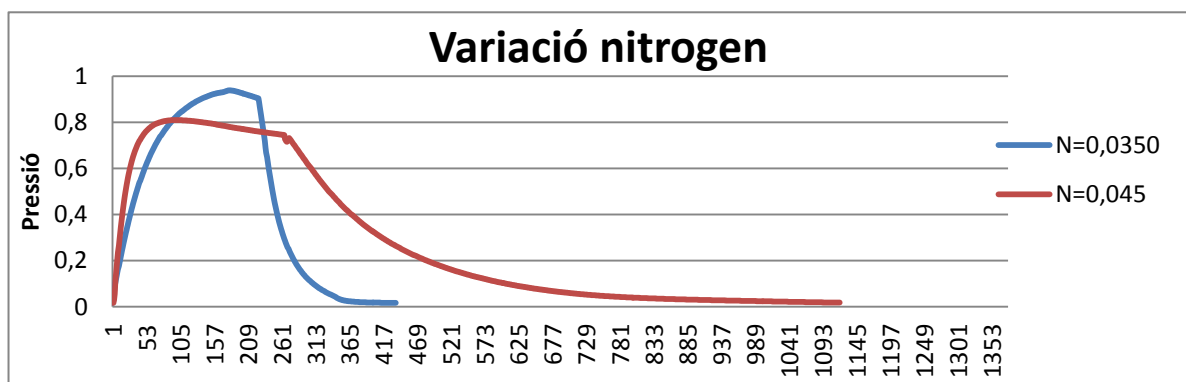


Figura 18. Diferència entre el límit inferior i superior de nitrogen permès en el producte B.

Observacions: quan s'augmenta la quantitat de catalitzador fins a l'extrem màxim hi ha una gran diferència tant en la compressió com en la descompressió. És lògic que els temps de descompressió augmentin de manera directa amb la quantitat de nitrogen continguda ja que la cel·la estarà més tancada per efecte del catalitzador i l'aire tardarà més en sortir.

Cal tenir en compte que les densitats eren força diferents i, això, pot haver sigut el factor que ha fet que la pressió mesurada hagi baixat en el cas de $N=0,045$ i, també, hagi influenciat una mica amb els temps de descompressió.

Després d'examinar aquesta gràfica, sembla que la hipòtesi plantejada anteriorment sobre la influència d'aquest factor en les gràfiques obtingudes és encertada. Per tant, s'haurà de tenir en compte un cop es comparen mostres.

- Es proven altres percentatges d'estabilitzant afegit per tal d'ajustar un rang més específic i realitzar, així, els patrons per a cada un dels estabilitzants (Figura 19).

Els tants per cents treballats són:

- Patró de l'estabilitzant A: 1,60%
- Patró de l'estabilitzant B: 0,05%
- Patró de l'estabilitzant C: 0,90%

En els gràfics estan representades les mitjanes de les quatre repeticions que s'han fet de cada variable.

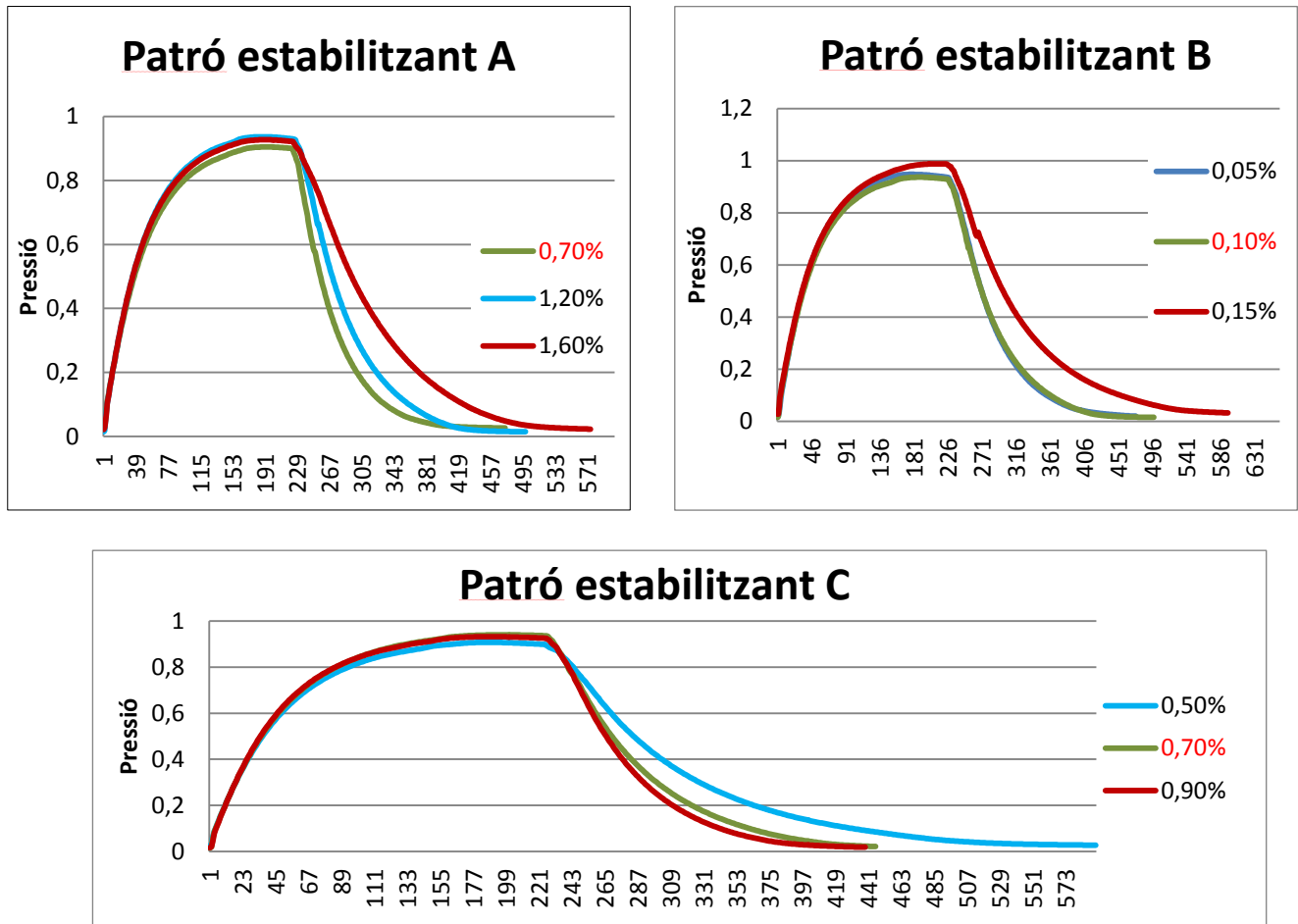


Figura 19. Patrons dels tres estabilitzants continguts en la formulació del producte B.

Observacions: per fer el patró de l'estabilitzant A s'ha seguit la dinàmica del producte anterior, és a dir, solament s'han fixat intervals per a l'excés d'aquest.

Pel que fa a l'estabilitzant B, s'han afinat molt els límits i això ha causat una poca separació entre el límit inferior i la referència. Tot i això, anteriorment s'ha comprovat que quan es prescindia d'aquest estabilitzador (0%) es distingia en la gràfica i, per tant, sí que es podria apreciar el dèficit d'aquest.

En cas de l'estabilitzant C ha succeït el mateix que en el B però entre el límit superior i la referència.

En la Figura 20, es representen tots els rangs en un mateix gràfic per tenir una referència conjunta:

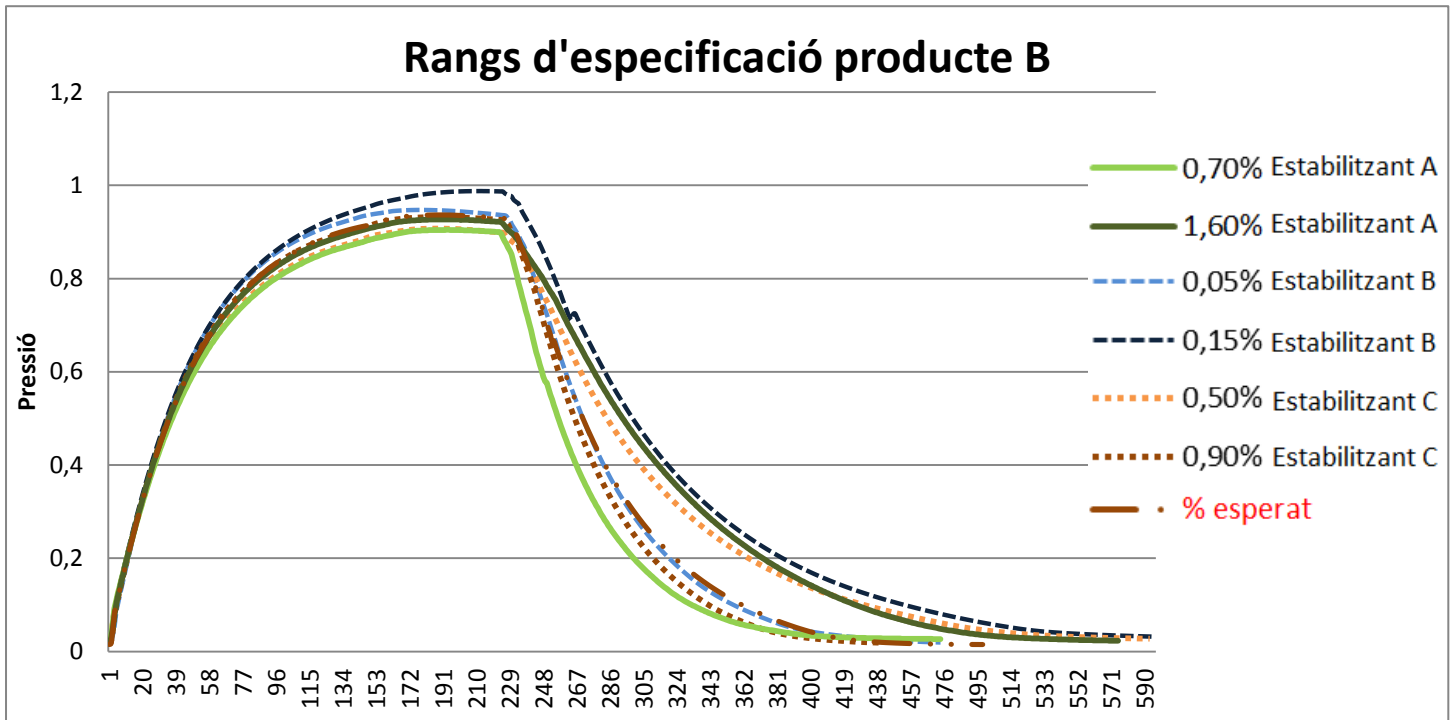


Figura 20. Representació conjunta dels rangs d'especificació dels tres estabilitzants que conté el producte B.

Observacions: un cop recollides totes les gràfiques es veu com es troben aproximadament en el mateix rang, cosa que dificulta la futura possible determinació tant qualitativa com quantitativa d'excés o dèficit de qualsevol dels estabilitzants. Sembla que en l'anàlisi d'una mostra serà casi impossible concretar amb seguretat quin és l'estabilitzant que presenta quantitats errònies.

A més a més, cal recordar que entre els factors que influencien en la corba es troba el catalitzador, on l'efecte que produeix sobre el resultat obtingut és destacable, fent la interpretació de dades encara més difícil.

Proves amb mostres

Mostres problema

A partir de la solució mare dels patrons, es preparen dos mostres problema amb un percentatge d'estabilitzant afegit per un altre analista. Es vol esbrinar si és possible treure-hi conclusions a partir dels patrons i rangs d'especificació fixats del producte d'estudi.

La mesura registrada apareix en la Figura 21:

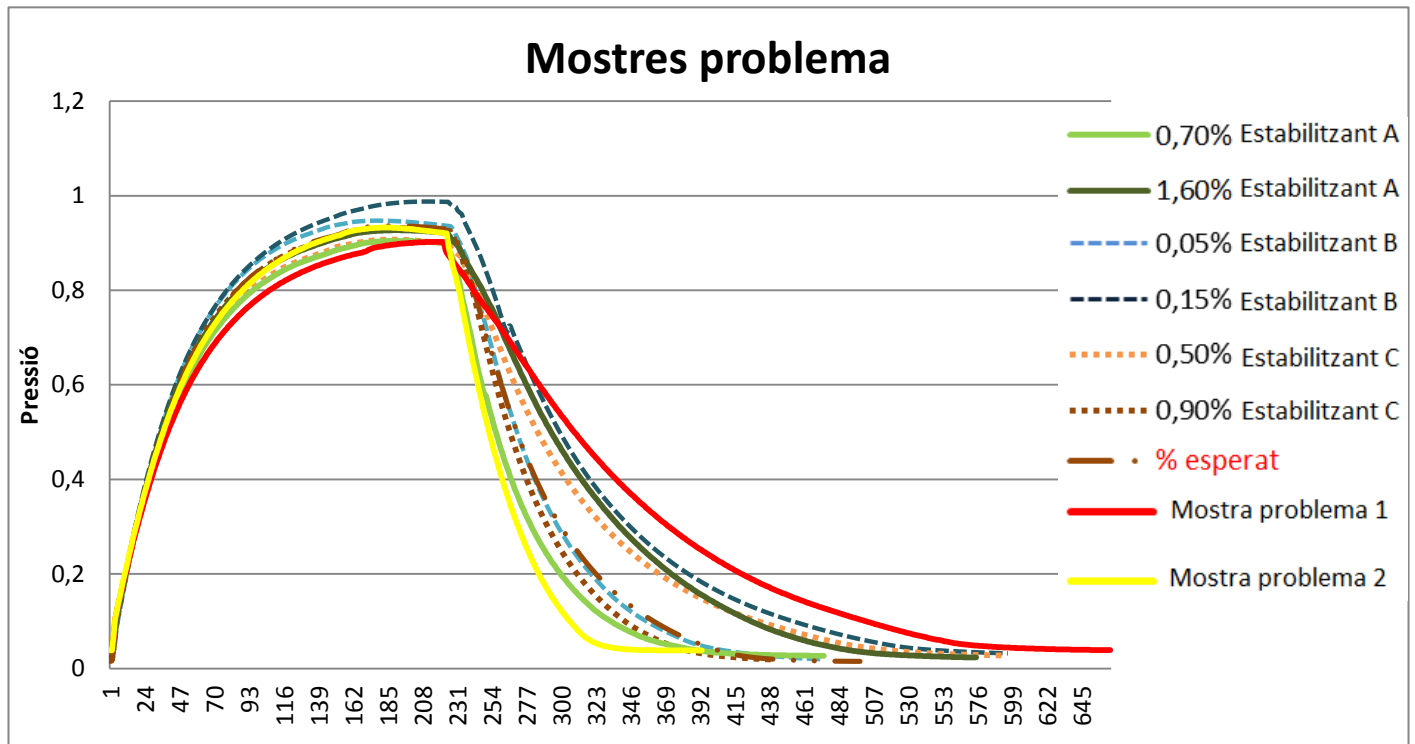


Figura 21. Representació, en els rangs d'especificació, de dos mostres amb un tant per cent d'estabilitzant desconegut.

Discussions:

- Mostra problema 1: pel que fa la situació de la corba en la gràfica les opcions que es poden considerar són les següents:
 - Estabilitzant A en un excés més gran a 1,60%: coincideixen els temps de descompressió.
 - Estabilitzant B en un excés superior al 0,15%: en aquestes condicions la pressió màxima hauria de ser més propera a 1 bar. Els temps de descompressió haurien de ser més elevats que les limitacions d'aquest estabilitzant.
 - Estabilitzant C en un dèficit inferior al 0,50%: superar aquest marge portaria a uns temps de descompressió més elevats que els obtinguts.

Amb aquestes deduccions es va decidir que la mostra contenia un excés de l'estabilitzant A i la decisió fou encertada. Tot i això, no es va poder exposar l'opció que aparentava ser la bona amb una gran certesa ja que les diferències entre les tres opcions no eren destacables.

- Mostra problema 2: l'aparença de la representació d'aquesta mostra porta a plantejar les tres opcions següents:
 - Estabilitzant A en un dèficit inferior a 0,70%: com no es poden apreciar els dèficits d'aquest estabilitzant segons els estudis realitzats es descarta aquesta opció.
 - Estabilitzant B en un dèficit més petit de 0,05%: els temps de descompressió coincideixen bastant amb els de la mostra problema.
 - Estabilitzant C en un excés més gran a 0,90%: presenta uns temps de descompressió molt similars als de la condició anterior.

La resposta es trobava entre una de les dues últimes opcions ja que no hi havia cap característica que diferís. Solució: la mostra problema contenia un excés de l'estabilitzant C i, per això, els temps de descompressió eren tan baixos.

Mostres arxivades

Es representen varies mostres produïdes en diferents dies i s'ajusten en el rangs d'especificació realitzats anteriorment:

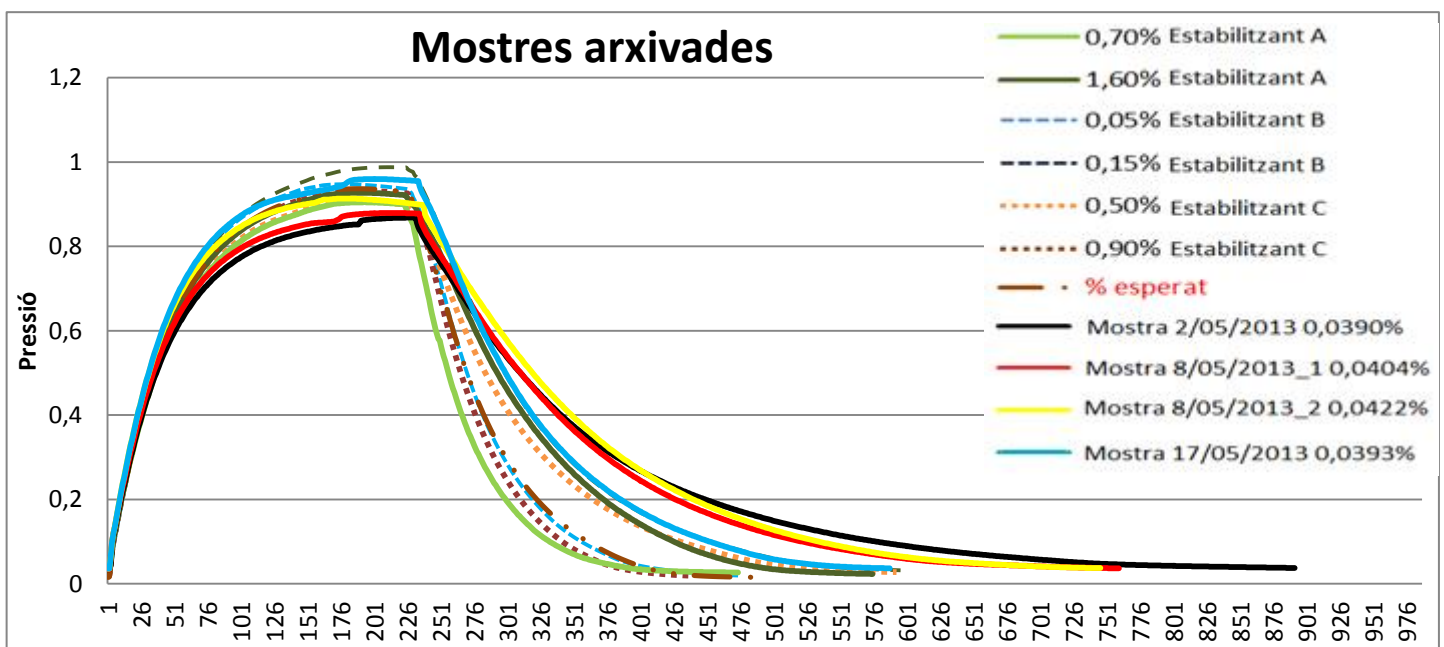


Figura 22. Representació de diferents mostres arxivades amb el seu tant per cent de nitrogen.

Observacions: en la part de la descompressió, totes les corbes de les mostres es troben fora dels rangs fixats. S'ha determinat la quantitat de nitrogen en cada cas (anotats en la Figura 22) i es troben dins d'especificació. No es pot concloure si les

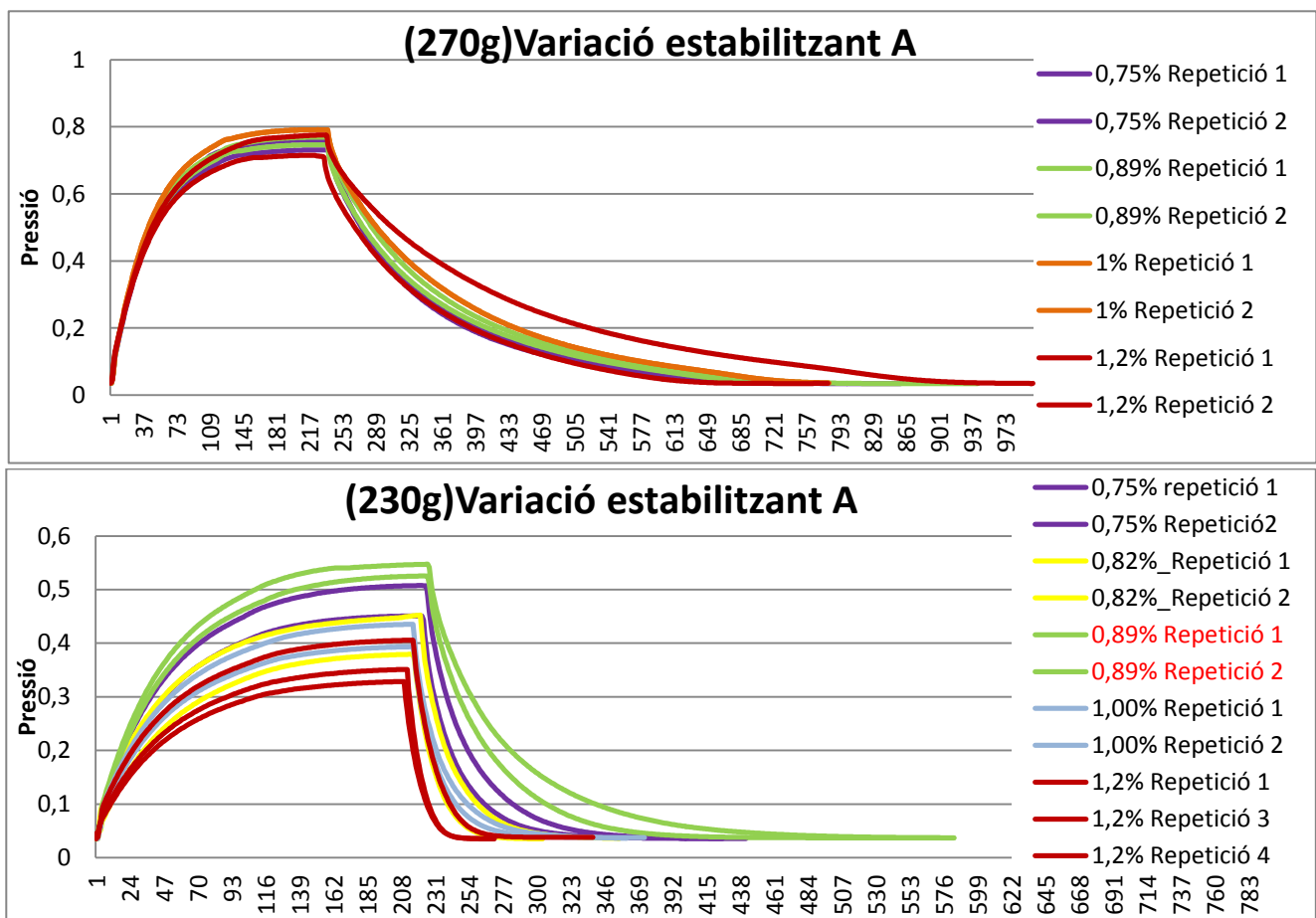
mostres tenen un error en el percentatge d'estabilitzador contingut o simplement és la dificultat d'estudi d'aquest producte, tant qualitativament com quantitativament, mitjançant aquest procediment degut a la presència de tres estabilitzants i d'un catalitzador que no es sap exactament com influeix conjuntament amb aquests.

7.3 Estudi producte C

Producte que conté el mateix estabilitzant que el producte A. Es vol veure si, encara que tingui un caràcter dèbil, en aquest producte s'obtenen uns resultats millors.

Factor estabilitzant

- Segons la densitat d'aquest producte, tant en espumació lliure com moldejada, s'ha decidit provar amb les quantitats de 230g i 270g de mescla a afegir al motlle (Figura 23).



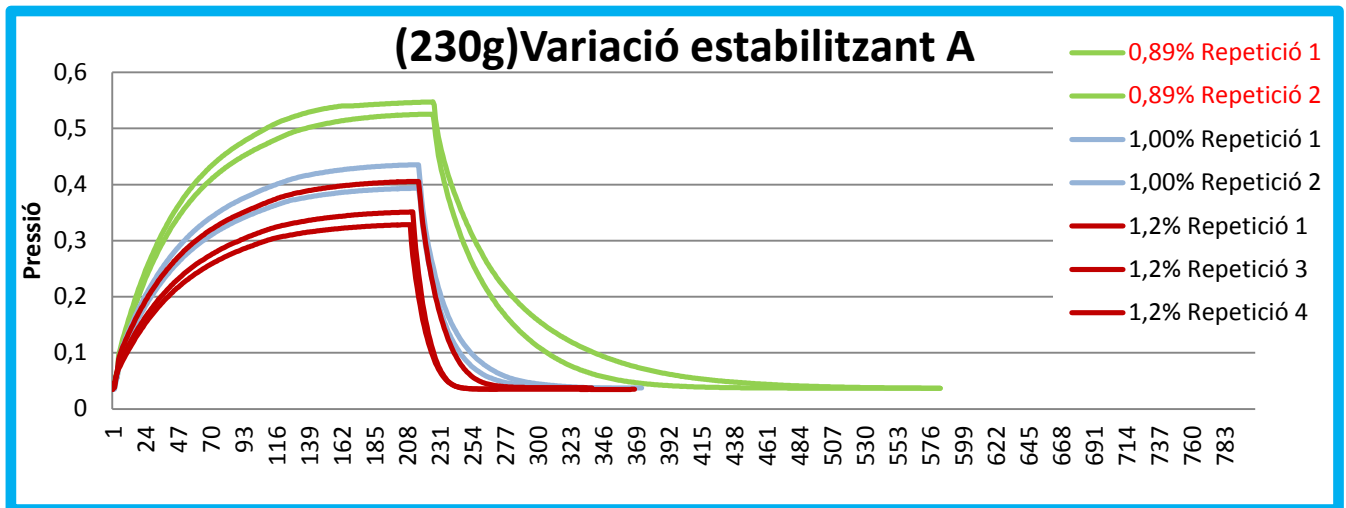


Figura 23. Diferents quantitats de mescla afegida variant els percentatges d'estabilitzant A del producte C. La gràfica senyalada amb blau és la opció final.

Observacions: la descompressió quan s'afegeixen 270g de mescla en el motlle és molt lenta, fent que les corbes estiguin tan juntes que dificultin la distinció entre les variables. Per això, aquesta opció queda descartada.

Quan es realitza amb 230g de la barreja es fa amb els mateixos percentatges d'estabilitzant i provant, també, amb un 0,82% després de veure que la corba del 0,75% no és coherent però, tot i així, es segueix sense poder establir un límit inferior en aquest tipus d'estabilitzant.

En la Figura 23 (senyalat amb blau) s'han prescindit dels tant per cents inferiors a la referència per observar millor els resultats. Es pot veure com la tendència que segueixen les variables és de disminuir els temps de descompressió segons hi ha més quantitat d'estabilitzant.

Les densitats van variar un poc entre les espumes realitzades i, per això, el sector de la corba que mesura la pressió és versàtil.

- Es fa el patró i el rang d'especificació per tenir els límits fixats els quals no es podran superar. Solament ha sigut possible establir l'interval entre la referència i l'excés, com s'aprecia en la Figura 24.

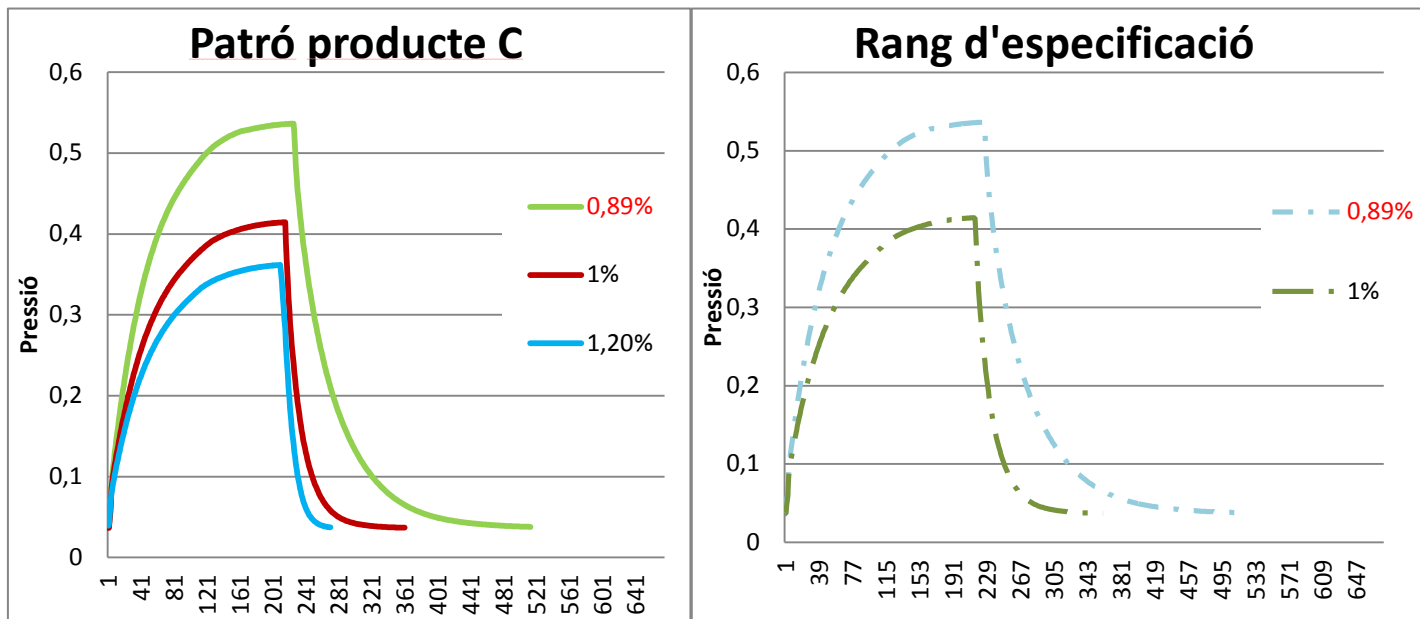


Figura 24. Patró i rang d'especificació fixats per al producte C.

Observacions: com a percentatge màxim a l'interval permès, s'ha utilitzat l'1% ja que alguna repetició amb 1,2% va col·lapsar indicant una excessiva quantitat d'estabilitzant.

Proves amb mostres

Mostres problema

Es preparen tres mostres problema seguint en mateix procediment que en el cas del producte B i es representen en la Figura 25:

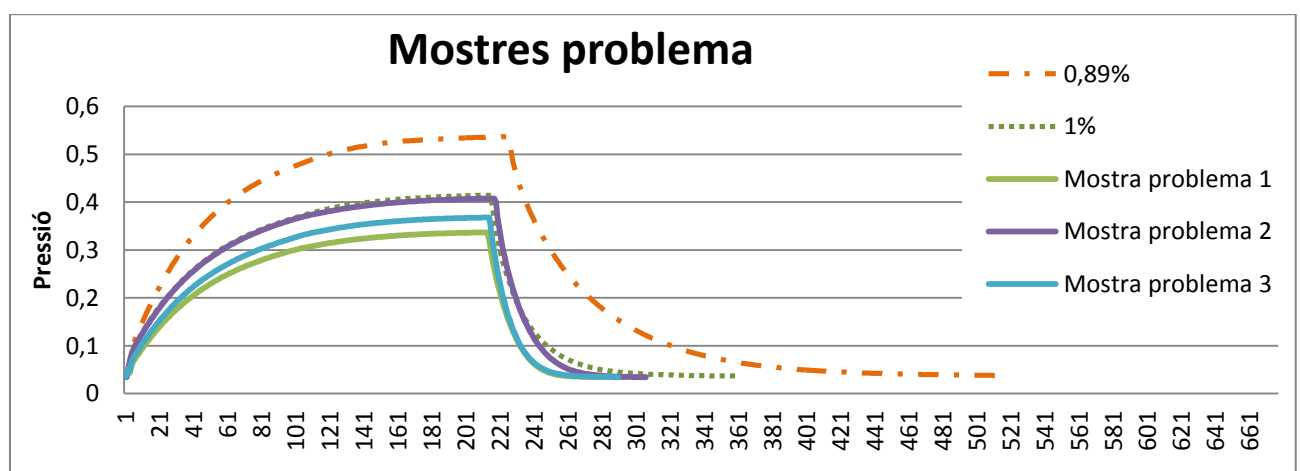


Figura 25. Comparació de les corbes de tres mostres problema, amb un percentatge d'estabilitzador A desconegut, amb el rang d'especificació fixat.

Discussions:

- Mostra problema 1: la situació d'aquesta corba queda per baix de l'1% màxim permès. Llavors, es creu que a aquesta mostra se li ha afegit entre un 1,1%-1,2% perquè, a més a més, els temps de descompressió s'ajusten a aquestes quantitats.

La decisió fou propera a la correcta ja que la mostra incloïa entre un 1%-1,1% d'estabilitzant.

- Mostra problema 2: la corba queda situada just en el límit superior cosa que fa pensar que la mostra contingui entre un 0,95%-1% d'estabilitzant. La forma i els temps de descompressió coincideixen amb les deduccions.

La decisió fou propera a la correcta ja que la mostra incloïa aproximadament un 0,9% d'estabilitzant.

- Mostra problema 3: la seva representació es troba entre les dos corbes anteriors. Llavors el valor proposat és entre 1%-1,1% perquè els temps de descompressió concorden en aquesta xifra.

La decisió no fou correcta. La mostra problema contenia un percentatge inferior al de referència (0,8%) amb la intenció de veure si era possible distingir-lo o es confondria amb un possible excés.

Mostres arxivades

S'estudien les corbes de pressió i descompressió de mostres de diferents dies que ja han passat el control de qualitat i reactivitat. Seguidament, en la Figura 26, es representen en el rang d'especificació preparat per al producte C.

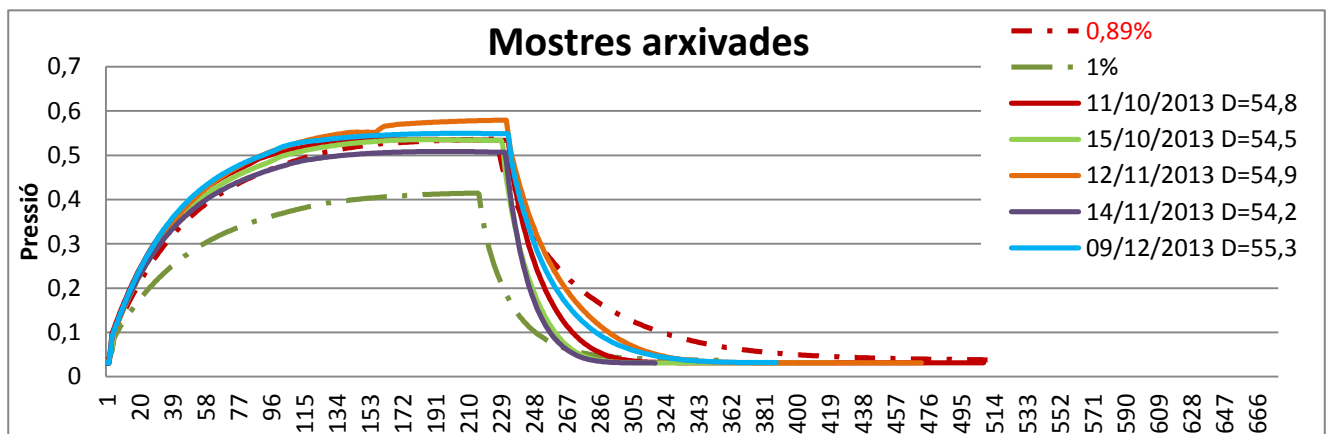


Figura 26. Representació de les corbes de diferents mostres arxivades en l'interval d'especificació.

Observacions: en la descompressió de les corbes les mostres es troben dintre el rang establert. Aquestes, tenen unes densitats més elevades que les espumes utilitzades per al calibratge fent que sobresurtin en la zona on es mesura la pressió.

8 ÚS DE IN MOULD PRESSURE COM A MÈTODE DE CONTROL DE QUALITAT

El fet de no poder donar un resultat quantitatiu d'excés o dèficit d'un estabilitzant en els productes que s'han estudiat, ha conduït a un canvi en l'objectiu: realitzar rangs d'especificació de diferents productes per utilitzar l'aparell IN MOULD PRESSURE com un mètode de control de qualitat, mitjançant la comparació de la forma gràfica resultant de cada mostra i comprovació de la seva posició dins l'interval establert.

8.1 Procediment

El procediment dut a terme per realitzar els rangs d'especificació (que es troben representats en l'Annex II) en els sis productes treballats ha estat el següent:

- Mesurar entre 7 i 8 mostres d'arxiu del producte.
- Fer la mitjana de les mesures obtingudes i representar-la.
- Calcular la desviació estàndard a partir d'aquesta mitjana.
- Calcular i representar: mitjana $\pm$ desviació estàndard, mitjana $\pm$ 2desviació estàndard, mitjana $\pm$ 3desviació estàndard.
- Fixar com especificació un interval de densitats permeses (les obtingudes en les mostres realitzades).

8.2 Mostres

Un cop fixats els intervals d'especificació, es representen les corbes de mostres arxivades que estan donades com a bones i mostres amb excés i dèficit conegut de l'estabilitzador que contingui cadascun dels productes (en el cas de l'estabilitzador A únicament es fa l'excés). Seran donades com a mostres correctes aquelles que es trobin dins l'interval de la mitjana $\pm$ 2desviació estàndard i entre les densitats d'especificació.

Els resultats són els següents (Figura 27-33):

Producte A (viscoelàstic pneumàtic)

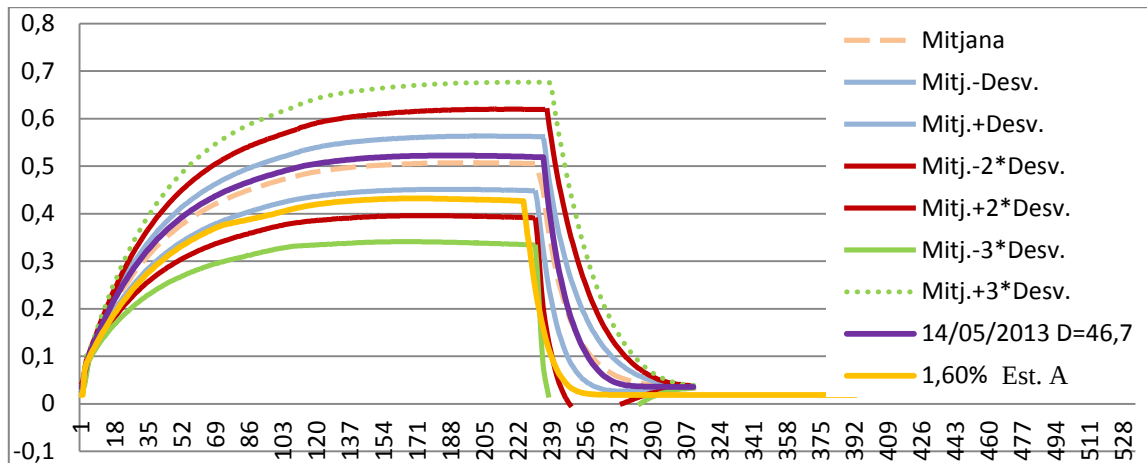


Figura 27. Comparació qualitativa entre una mostra amb excés d'estabilitzador A i una amb el percentatge correcte (indicant-se la densitat obtinguda).

Observacions: la mostra arxiu es troba dins el rang d'especificació permès (mitjana $\pm$ 2desviació estàndard) tant en la compressió com en la descompressió presentant, també, una densitat acceptada.

Quan es prova amb un excés de l'estabilitzant A (1,6% ja és considerat un excés important) passa just pel límit de l'interval d'especificació fent que es pugui etiquetar com a bona quan no ho és.

En aquest producte, doncs, es complica menysprear qualitativament una mostra amb excés de l'estabilitzant.

Producte B (viscoelàstic pneumàtic)

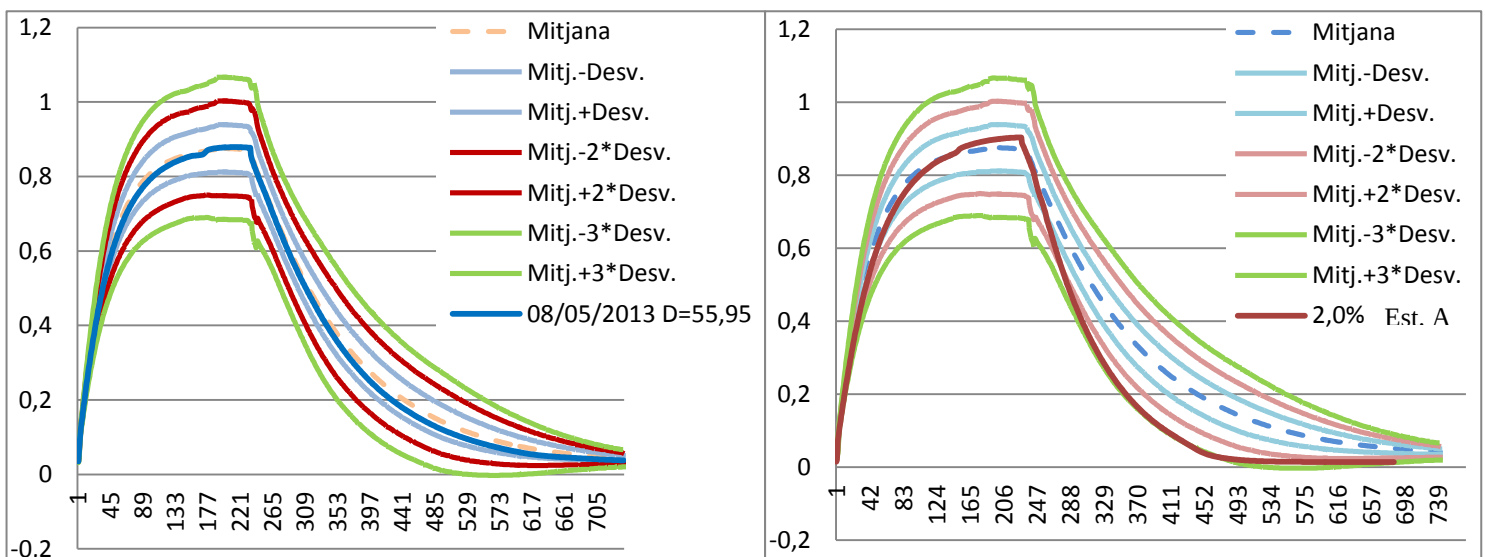


Figura 28. Corbes d'una mostra amb el percentatge correcte d'estabilitzant A (amb la seva densitat) i d'una amb un excés d'aquest en el producte B.

Observacions: la mostra arxiu entra a la perfecció en el rang permès complint els requisits establerts.

Quan s'afegeix un excés de l'estabilitzant A es veu com, tot i tenir una densitat permesa, en la part de la descompressió canvia la seva forma sortint d'especificació permetent, així, distingir-la com a mostra errònia.

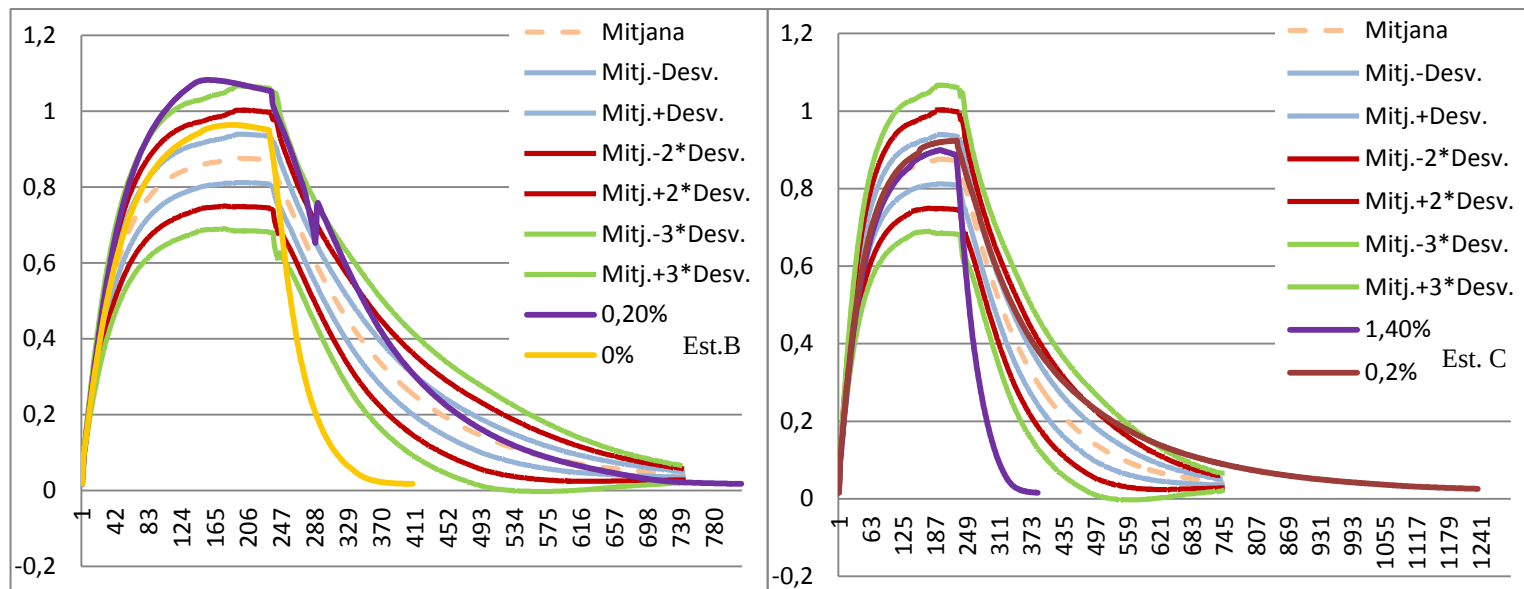


Figura 29. Comparació de les corbes d'excés i dèficit dels estabilitzants B i C del producte B.

Observacions: tant l'excés com el dèficit de l'estabilitzant B es poden diferenciar d'una mostra en proporcions correctes, ja sigui per la forma de la corba com pel fet de sortir d'especificació.

En el cas de l'estabilitzant C també és possible rebutjar una mostra mitjançant la comparació qualitativa de la seva representació amb el rang fixat.

Producte C (viscoelàstic pneumàtic)

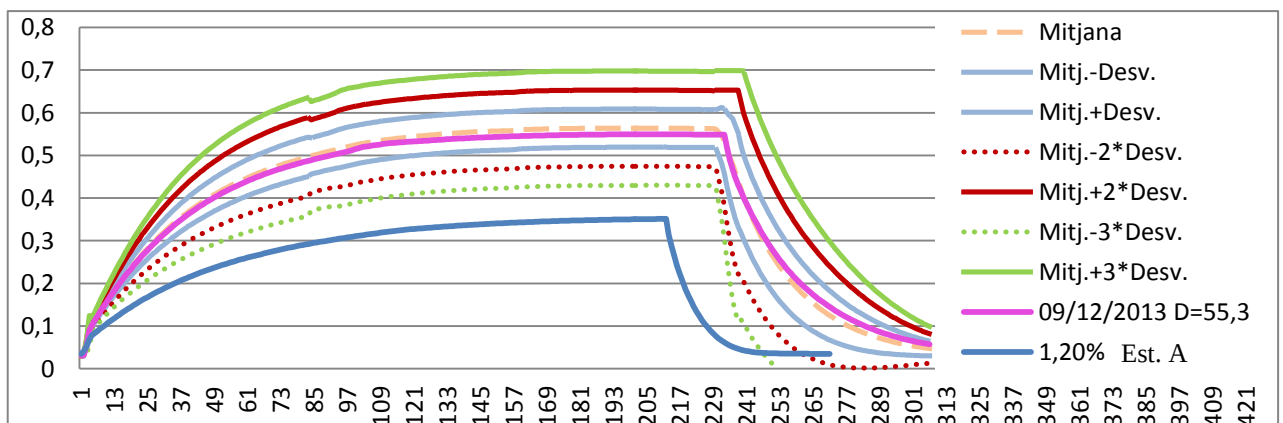


Figura 30. Representació d'una mostra amb el percentatge correcte d'estabilitzant A (amb la seva densitat anotada) i amb un excés d'aquest en el producte C.

Observacions: la mostra arxiu compleix els requisits demanats i, per tant, és considerada bona.

En aquest producte, quan es representa la corba d'una mostra amb la presència d'un excés de l'estabilitzant A, sí que es pot diferenciar mitjançant l'interval comparatiu (el 1,2% provat era considerat un excés elevat ja que algunes espumes fetes amb aquest percentatge van començar a col·lapsar).

Producte D (viscoelàstic pneumàtic)

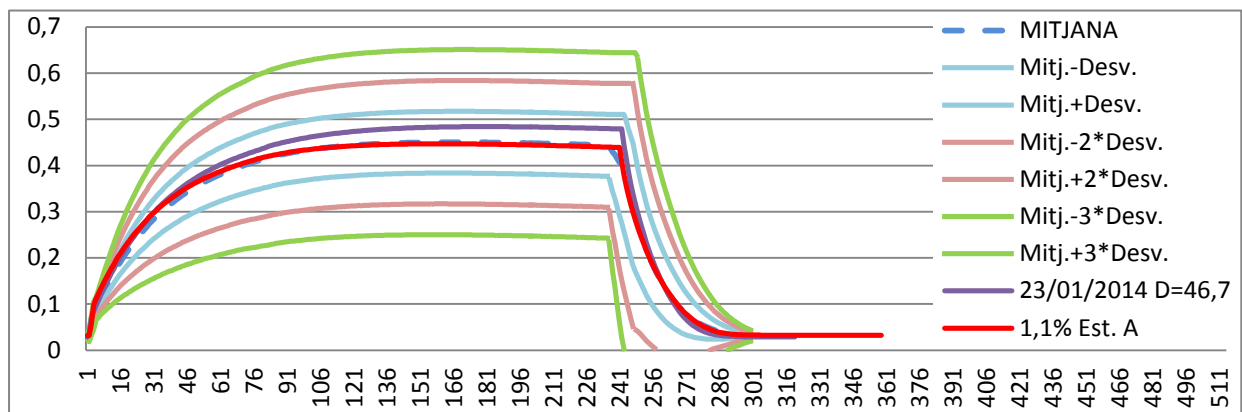


Figura 31. Comparació entre una mostra amb un tant per cent correcte d'estabilitzant A (anotada la seva densitat) i un excés d'aquest en el producte D.

Observacions: aquest producte, com en el cas del producte A, no es pot apreciar un canvi entre la representació d'una mostra d'arxiu acceptada i una preparada amb un 1,1% d'excés. No era d'estranyar aquest comportament ja que la diferència entre un producte i l'altre és mínima i, a més a més, contenen l'estabilitzant A.

Producte E (viscoelàstic estructural)

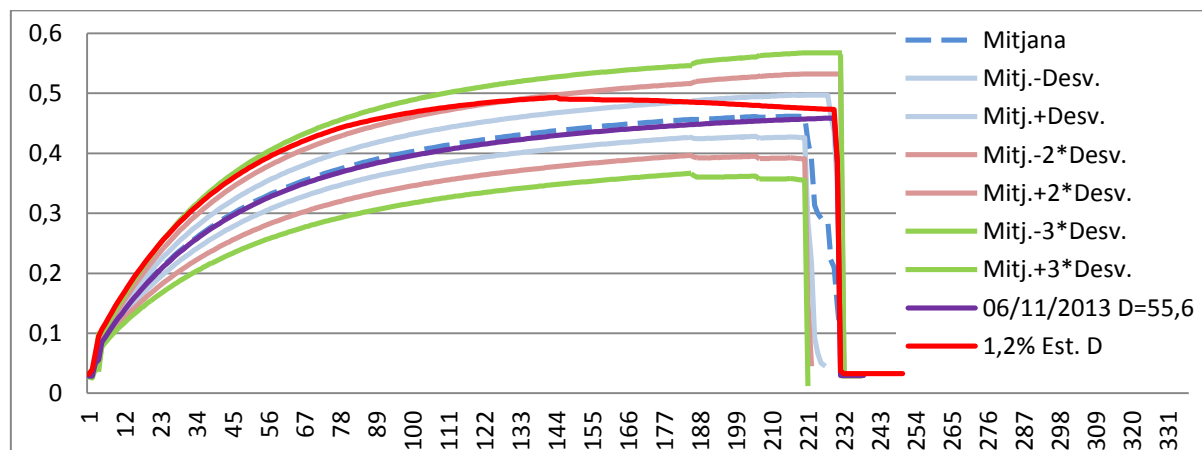


Figura 32. Diferència entre una mostra amb la quantitat d'estabilitzant D correcta i amb un excés d'aquest en el producte E, indicant-se les densitats obtingudes.

Observacions: amb la mostra viscoelàstica estructural s'obté una gràfica molt diferent en comparació a la pneumàtica: la seva descompressió es dona en menys de tres segons. Això s'explica per la seva sensibilitat a la temperatura: la seva duresa varia segons la temperatura en que està sent sotmesa i, com el motlle es troba a 45-46°C, és poc dura. A més a més, aquest tipus d'espuma es caracteritza per tenir majoritàriament cel·les obertes, deixant passar ràpidament l'aire al fer la descompressió.

En aquest tipus de producte la descompressió no aporta informació útil per comparar qualitativament, però sí ho fa la compressió i forma de la corba. En la gràfica hi ha exemples d'una mostra arxiu bona, que entra dins d'especificació, i una mostra modificada amb un 1,2% d'estabilitzant D. Aquesta última, comença fora del rang permès i continua fent una corba més arrodonida que les de calibratge: es podria rebutjar.

Producte F (HR)

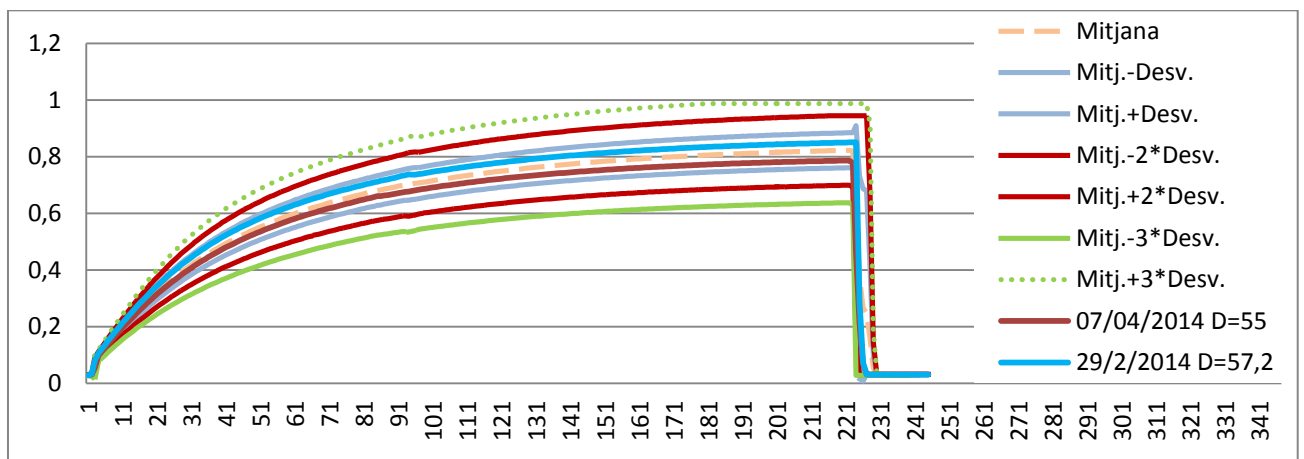


Figura 33. Representació de dos mostres amb el percentatge d'estabilitzant correcte en la composició del producte F, on s'indiquen les densitats obtingudes.

Observacions: es veu una corba similar al producte estructural E, amb una descompressió igual de ràpida. Una espuma HR presenta majoritàriament cel·les obertes i, per això, l'aire pot passar fàcilment tan aviat es fa la descompressió.

En aquest cas només s'han provat mostres arxiu que segueixen els requisits establerts i no s'ha fet cap prova amb un excés o dèficit del seu estabilitzant, degut a la complicació de la neteja del motlle cada cop que es canviava de producte, ja que era necessari un desmoldejant diferent al d'espumes de viscoelàstica.

El motlle IN MOULD PRESSURE no s'utilitzarà per espumes HR.

8.3 Comparació de productes estudiats

En la Figura 34 es representen les mitjanes de les mostres mesurades de cada producte per poder veure si es pot apreciar una diferència entre ells. En la llegenda de la gràfica s'especifiquen les quantitats utilitzades en cada cas.

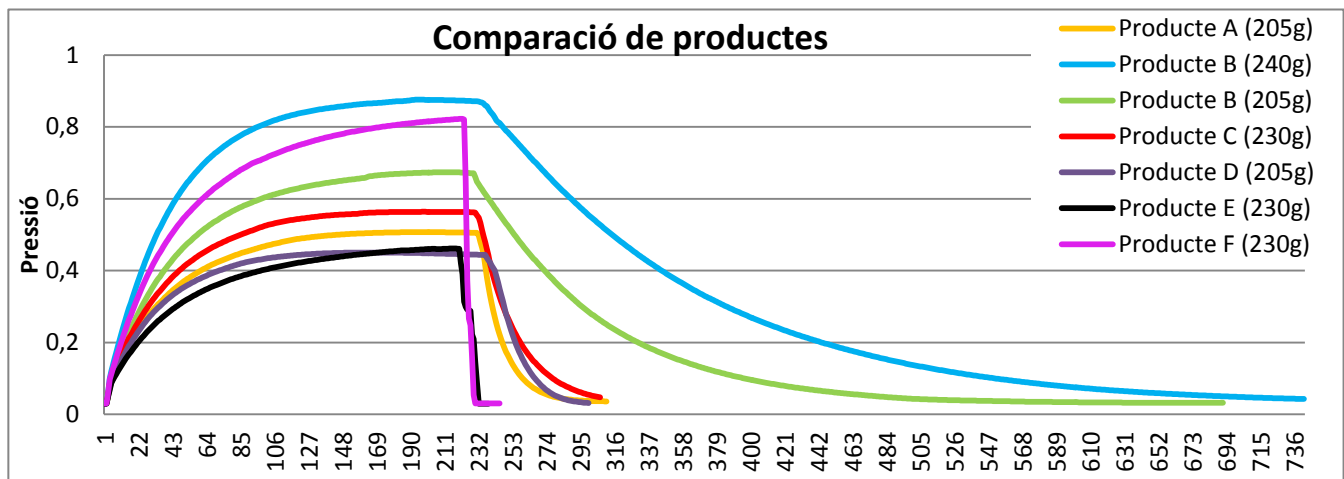


Figura 34. Gràfica comparativa de tots els productes estudiats.

Observacions: els productes A, C i D, viscoelàstics pneumàtics, presenten una corba amb la forma molt similar i una descompressió indistingible entre ells, fent difícil la seva diferenciació.

Pel que fa al producte B, també del tipus viscoelàstic pneumàtic, presenta densitat i temps de descompressió molt més alts respecte els altres degut, en part, a la major quantitat que s'afegeix al motlle. Per això, es fa una altra mesura d'aquest producte afegint 205g, com el cas de la resta de productes viscoelàstics pneumàtics, per poder comparar-los. Com es pot observar, el producte B destaca, tot i afegir la mateixa quantitat, per tenir uns temps de descompressió majors.

El producte E, viscoelàstic estructural, difereix de la resta de productes viscoelàstics per la seva corba de descompressió, i del producte HR per la de compressió.

Es pot concloure, llavors, que és possible distingir els viscoelàstics pneumàtics, estructurals i HR mitjançant la corba obtinguda amb el motlle IN MOULD PRESSURE. Els productes A, C i D, però, entre ells no es poden diferenciar degut a la seva similitud.

9 CONCLUSIONS

The Pressure Moulding machine's use

- The decompression part of the curve has the most information.
- Working with different percentages of water (between a specific rang) is a factor that does not affect the final results.
- The graphical representations with different index have moderate variability; therefore, it is important not to add more isocyanate than the necessary.
- To differentiate the variables in the graph, it has been necessary to fix an amount added to the mix for each product (depending on its free and moulding density).

Quantification objective

- Products with stabilizer A (with a function of weak cell closing): It has not been possible to detect deficiencies. Excess standards have been established, even so, a little error can be given in the final results.
- Product B (with three different stabilizers): It is very difficult to determine the excess or deficit in the ranges of specifications when these specifications are together.
- For stabilizers C and B (with a function of strong cell closing), the qualitative determination is possible.
- Product B contains a catalyst with a function of closing the cell's foam. This catalyst is another factor that can affect the results.
- Product A contains two catalysts (A and B): the increase of the catalyst B is more significant than the catalyst A. However, the variation is so small that it is not differentiate factor.

- It is not possible to determinate quantitatively the excess or deficit of stabilizers by the Pressure Moulding Machine.

Qualification objective

- It is possible to accept or reject a sample by qualitative comparison of the standards. The excess representation of stabilizer A has not been determine correctly in products A and D (the more similar each other).

Comparison between different products

- The structural viscoelastic and HR foam have small decompression times. They have been differentiated by the compression representation.
- The products A, C, and D (pneumatic viscoelastic products) are difficult to identify because they have a similar formulation.
- The three types of flexible foams studied (HR, pneumatic viscoelastic and structural) can differentiate each other by the curve's profile obtained with the Pressure Moulding Machine.

PROPOSTES DE CONTINUÏTAT DEL PROJECTE

Projecte amb futura continuïtat per estudiar la seva implantació com a mètode addicional en control de qualitat per tal de:

- Optimitzar el temps de control de qualitat i reactivitat en el laboratori (prescindir d'altres mètodes utilitzats fins ara).
 - Capacitat de rebutjar productes contaminats o amb components erronis.
- Reduir els temps d'ocupació dels productes en els reactors.
- Augmentar la producció en planta.

10 BIBLIOGRAFIA

- [1] <http://www.materialscience.bayer.com/> (26/04/2014)
- [2] Uhlig, K. *Discovering Polyurethanes*, 1a ed; Hanser Publishers: Munich, 1998; pp. 109-129.
- [3] Martin, E.; Timothy E. *Synthetic methods in step-growth polymers*, John Wiley & Sons, INC.: New Jersey, 2003; pp. 197, 202-203, 209-212, 224-227
- [4] Bayer AG. *Bayer Polyurethanes Handbook*, Ed 1.79: Germany, 1963; pp. 9-15, 20-23.
- [5] Otero, A. *La industria del plástico*, Thomson: Espanya, 1997; pp. 558-561.
- [6] Charles, E.; Carraher, Jr. *Polymer Chemistry*, 6a ed: Marcel Dekker, INC.: New York, 2003; pp. 294-296.
- [7] Randall, D.; Lee, S.; *The polyurethanes book*, Wiley: United Kingdom, 2002; pp. 113-120, 151-152, 156-159.
- [8] <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/NTP/Ficheros/821a921/878w.pdf> (27/05/2014)



Implantació de l'ús d'un motlle a pressió en sistemes viscoelàstics by [Rius Painous, Gemma Meseguer Vidagany, Benjamin](#) is licensed under a [Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional License](#).

Puede hallar permisos más allá de los concedidos con esta licencia en <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ca>