

MIM-2005-1-26

Medición y Estudio de Transporte bajo
enfoque No-Fickeano de Agentes
Soplantes (CFC's, HCFC's y HFC's) en
Poliuretano por el Método de la Sorción
Diferencial

por

DANIEL JOSÉ BELTRÁN VILLEGAS

Tesis presentada a
La Universidad de los Andes
Como requisito parcial de grado
Programa de Magister
En Ingeniería Mecánica

Bogotá, Colombia, 2005

MIM-2005-1-26

©(Daniel José Beltrán Villegas), 2005

MIM-2005-1-26

Declaro que soy el único autor de la presente tesis

Autorizo a la Universidad de los Andes para que esta tesis sea prestada a otras instituciones o personas para propósitos de investigación solamente.

Firma

También autorizo a la Universidad de los Andes para que este documento sea fotocopiado en su totalidad o en parte por otras instituciones o personas con fines de investigación solamente.

Firma

MIM-2005-1-26

Página del lector

La Universidad de los Andes requiere la firma de todas las personas que utilicen o fotocopien esta tesis. Favor firmar debajo dando nombre y dirección.

MIM-2005-1-26

MIM-2005-1-26

Carta de Presentación

Bogotá, septiembre 11 de 2002

Profesor
LUIS MARIO MATEUS SANDOVAL
Director
Departamento de Ingeniería Mecánica
Universidad de los Andes

Estimado profesor Mateus

Por medio de la presente me permito poner en consideración el proyecto de grado titulado :
“Medición y estudio de transporte bajo enfoque no-Fickeano de agentes soplantes (CFC’s, HCFC’s y HFC’s) en poliuretano por el método de la sorción diferencial” como requisito parcial de grado del programa de Magister en ingeniería Mecánica.

Agradezco su amable atención y me suscribo de Ud.

Atentamente,

DANIEL JOSÉ BELTRÁN VILLEGAS

Agradecimientos

Deseo agradecer en primera instancia a Rafael Beltrán, quien siempre me apoyó en esta empresa, con quien he celebrado las conquistas y me ha soportado en las derrotas.

Esta tesis no hubiera podido arrancar sin la confianza que en mí tuvieron mis colegas del departamento de Ingeniería Química de la Universidad de los Andes. En especial quiero resaltar la labor del Ingeniero Miguel Quintero, asesor de este proyecto, en la consecución de materiales, como fuerza motriz de las labores desarrolladas y sobre todo como mentor y luz a las dudas que me surgieron.

También quiero agradecer a las siguientes personas que de una u otra manera me ayudaron en la realización del proyecto:

Al personal de apoyo del Centro de Investigación en Procesamiento de Polímeros (CIPP), quienes me dedicaron el tiempo y una ayuda indispensable en la fase experimental.

A los jurados del proyecto, el doctor Fabio Rojas y el doctor Jorge Medina, quienes estuvieron todo el tiempo interesados en el buen desarrollo del proyecto, y dedicaron tiempo de sus ocupadas agendas para las presentaciones.

Por último, a mi compañero, Felipe Salcedo, con quien sorteamos todos los inconvenientes de la puesta en marcha del montaje experimental.

Resumen

Se estudió el transporte de distintos agentes soplantes (CFC's y HCFC's) a través de espumas de poliuretano. Con este propósito se diseñó y construyó un equipo que mide las principales características del sistema, que son la difusividad mutua entre el agente soplante y el polímero y el tiempo de relajación. Dicho equipo consta de un recipiente de vidrio, donde ocurre la difusión, y un sistema de control de la presión de los gases analizados.

Se analiza un enfoque viscoelástico en paralelo a uno Fickiano clásico para entender la dinámica del movimiento de las moléculas de agente soplante en el polímero.

Con los resultados obtenidos se planteó un modelo, basado en la morfología de sólido celular de la espuma de poliuretano, para la predicción de las emisiones en el tiempo de los agentes soplantes residentes en la espuma.

Abstract

Mass transport properties of different Blowing Agents (CFC's and HCFC's) penetrating through Polyurethane foam was studied. An equipment with the purpose of measuring the principal system characteristics, which are the mutual diffusivity between blowing agents and polymer and the relaxation time of the system, was designed and built. Such equipment consists of a glass vessel, where diffusion occurs, and a gas pressure control system.

A viscoelastic, parallel to a Fickian, approach is used to understand molecule mobility dynamics through the polymer.

A blowing agent emission prediction model, based on the polyurethane cellular solid morphology and the obtained transport properties, was proposed.

Tabla de Contenido

Capítulo 1 Introducción.....	1
Capítulo 2 Marco Teórico	3
2.1 Difusión en polímeros.....	3
2.1.1 Difusión Fickeana.....	4
2.1.2 Difusión No-Fickeana y ecuaciones constitutivas.....	4
2.2 Teoría de la sorción diferencial.....	6
2.3 Método de Regresión No-lineal.....	9
2.4 Resistencias a la transferencia de masa.....	10
2.5 Formulación de Poliuretano y Espuma Rígida	11
2.5.1 Química del poliuretano	11
2.5.2 Materias Primas.....	12
Capítulo 3 Procedimiento Experimental.....	14
3.1 Montaje Experimental.....	14
3.2 Formulación de poliuretano.....	15
3.3 Diseño Experimental.....	15
3.4 Procedimiento experimental.....	16
3.4.1 Experimento de difusión.....	16
3.4.2 Análisis mecánico-dinámico	17
Capítulo 4 Resultados y Discusión.....	18
4.1 Producción de Muestras.....	18
4.1.1 Estimación de tendencia.....	18
4.1.2 Obtención del espesor adecuado.....	19
4.1.3 Medición del espesor en las pruebas.....	19
4.2 Solubilidad de agentes soplantes en poliuretano.....	19
4.2.1 Solubilidad de HCFC 141b en poliuretano.....	20
4.2.2 Solubilidad de CFC 11 en poliuretano.....	22
4.3 Difusión de agentes soplantes en poliuretano.....	24
4.3.1 Medios gráficos.....	24
4.3.2 Medios numéricos.....	28
4.3.3 Resultados del experimento de sorción diferencial.....	29
Capítulo 5 Modelo de Predicción de Emisiones	33

5.1 Morfología de la celda.....	33
5.2 Supuestos del modelo.....	35
5.3 Circuito difusivo equivalente.....	36
5.4 Ejemplo de uso del modelo: Desorción en una esfera de espuma sometida a condiciones ambientales.....	40
5.4.1 Planteamiento del problema.....	40
5.4.2 Segunda ley de Fick y condiciones de borde e iniciales.....	40
5.4.3 Solución.....	41
Capítulo 6 Conclusiones.....	45
Capítulo 7 Trabajo Futuro.....	46
Anexo A EL EQUIPO DE MEDICIÓN.....	47
Anexo B FORMULACIONES DE POLIURETANO.....	52
Anexo C FIGURAS DEL EXPERIMENTO DE SORCIÓN DIFERENCIAL.....	54
Anexo D ANÁLISIS MECÁNICO DINÁMICO.....	65
Bibliografía.....	66

Lista de Figuras

Figura	Título	Página
2.1	Esquema del experimento	6
3.1	Esquema del equipo de medición	14
4.1	Calibración de la lectura del manómetro	20
4.2	Cálculo de la masa inicial de la muestra	25
4.3	Determinación gráfica de la masa final de la muestra	25
4.4	Incremento fraccional de masa contra raíz del tiempo	26
4.5	Comparación a tiempos cortos entre Fickeano elástico, Fickeano cauchoso y Valor medio	28
4.6	Comparación medios gráficos a medios numéricos de obtención de parámetros	29
5.1	Tetrakaidecaedro	34
5.2	Vista frontal y dimensiones del tetrakaidecaedro	34
5.3	Difusión en pared plana	36
5.4	Circuito difusivo equivalente, vista lateral	37
5.5	Circuito de difusión, vista frontal	38
5.6	Esquema del ejemplo de desorción	40
5.7	Incremento fraccional de masa del problema	43
5.8	Emisiones de agente soplante	44
A.1	Esquema del equipo de medición	47
A.2	Botella de vidrio con válvula en acero inoxidable	47
A.3	Parte 2 del equipo	48
A.4	Bomba de vacío	49
A.5	Balón para carga de gases	49
A.6	Balanza y sistema de adquisición de datos	50
C.1	Masa versus tiempo. Experimento 1. HCFC 141b.	54
C.2	Masa versus raíz de tiempo. Experimento 1. HCFC 141b.	55
C.3	Incremento fraccional de masa versus tiempo. Experimento 1. HCFC 141b.	55

C.4	Masa versus tiempo. Experimento 2. HCFC 141b.	56
C.5	Masa versus raíz de tiempo. Experimento 2. HCFC 141b.	56
C.6	Incremento fraccional de masa versus tiempo. Experimento 2. HCFC 141b.	57
C.7	Masa versus tiempo. Experimento 3. HCFC 141b.	57
C.8	Masa versus raíz de tiempo. Experimento 3. HCFC 141b.	58
C.9	Incremento fraccional de masa versus tiempo. Experimento 3. HCFC 141b.	58
C.10	Masa versus tiempo. Experimento 4. HCFC 141b.	59
C.11	Masa versus raíz de tiempo. Experimento 4. HCFC 141b.	59
C.12	Incremento fraccional de masa versus tiempo. Experimento 4. HCFC 141b.	60
C.13	Masa versus tiempo. Experimento 5. CFC 11.	60
C.14	Masa versus raíz de tiempo. Experimento 5. CFC 11.	61
C.15	Incremento fraccional de masa versus tiempo. Experimento 5. CFC 11.	61
C.16	Masa versus tiempo. Experimento 6. CFC 11.	62
C.17	Masa versus raíz de tiempo. Experimento 6. CFC 11.	62
C.18	Incremento fraccional de masa versus tiempo. Experimento 6. CFC 11.	63
D.1	Análisis Mecánico-Dinámico de la espuma de poliuretano	65

Lista de Tablas

Tabla	Título	Página
3.1	Formulación de espuma rígida de poliuretano, lado poliol	15
4.1	Resultados del estudio preliminar de preparación de muestras: espesor medio de cada experimento	18
4.2	Resultados del estudio preliminar de preparación de muestras: desviación estándar de cada experimento	18
4.3	Presiones y masa total difundida en cada experimento con HCFC 141 b	20
4.4	Masa de poliuretano y volumen de la muestra, HCFC 141b	21
4.5	Parámetro de solubilidad S, k, fracción másica de agente soplante en el polímero y presión de agente soplante HCFC 141 b experimental	21
4.6	Resumen de resultados de solubilidad S a los dos niveles de presión	22
4.7	Análisis de varianza para la solubilidad S para HCFC 141 b	22
4.8	Presiones y masa total difundida en cada experimento con CFC 11	22
4.9	Masa de poliuretano y volumen de la muestra, CFC 11	23
4.10	Parámetro de solubilidad S, k y presión de agente soplante CFC 11 experimental	23
4.11	Análisis de varianza para la solubilidad S para CFC 11	23
4.12	Espesores de las muestras del experimento de sorción diferencial	29
4.13	Difusividad de HCFC 141 b, medios gráficos	30
4.14	Difusividad de HCFC 141 b, medios numéricos	30
4.15	Resumen de resultados de HCFC 141b	30
4.16	Análisis de varianza para la difusividad de HCFC 141b	31
4.17	Difusividad de CFC 11, medios gráficos	31
4.18	Difusividad de CFC 11, medios numéricos	31
4.19	Análisis de varianza para la difusividad a 0.5 atm	32
5.1	Poliedros que al empacarse ocupan todo el espacio	33
5.2	Propiedades del ejercicio	43
B.1	Formulación de láminas	52
B.2	Formulación de espuma rígida para el análisis mecánico-dinámico	52

MIM-2005-1-26

Capítulo 1

Introducción

La espuma rígida de poliuretano ha sido utilizada desde los años 50 para el aislamiento térmico de sistemas de refrigeración, más específicamente refrigeradores domésticos. Entre sus características más importantes están su resistencia mecánica y su capacidad superior de aislamiento térmico. Esta capacidad se debe en gran medida a la presencia de agentes soplantes en las celdas contenidas en la espuma.

Uno de estos agentes soplantes es el CFC 11. Su baja conductividad térmica lo hizo muy atractivo como agente soplante de espumas rígidas de poliuretano, y su uso se difundió rápidamente. Pero, para finales de los años 80 se comprobó¹ que los Clorofluorocarbonados (CFC's) eran potenciales degradadores de la capa de ozono. Fue entonces cuando la comunidad global firmó el protocolo de Montreal con el objetivo de eliminar el consumo de CFC's a largo plazo.

Ya que los Hidroclorofluorocarbonados (HCFC's) tienen un menor Potencial de Degradación del Ozono (ODP)², se permitió que fueran utilizados como sustancias de reemplazo de los CFC's a manera de paso intermedio mientras se disponía de mejores alternativas. Entre los agentes soplantes utilizados en esta etapa está el HCFC 141b (usado principalmente en Estados Unidos y Latinoamérica). Este agente soplante posee una conductividad térmica mayor a la del CFC 11, pero su potencial de degradación de la capa de ozono (ODP) es menor.

En Enero del 2003 en Estados Unidos el HCFC 141b fue descartado como agente soplante en espumas rígidas de poliuretano. Su sustituto es el Hidrofluorocarbonado (HFC) 245fa.

En Europa la tendencia se dirigió a los hidrocarburos, los cuales no solo no degradan la capa de ozono, sino que también tienen un bajo tiempo de residencia en la atmósfera³.

¹ MOLINA M.J., ROWLAND F.S., "Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes: Chlorine Atom-Catalysed Destruction of Ozone", Nature, Vol 249, n. 5460, pp. 810-812, Junio 28, 1974.

² UNEP/Ozone Secretariat United Nation Environment Programme: "Handbook for the international treaties for the protection of the ozone layer": The Vienna Convention 1985 The Montreal Protocol 1987; Sixth Edition, ISBN 92-807-2316-2, Nairobi, Kenya, 2003.

³ KJELDTSEN, P., SCHEUTZ, C.. 2002. "Determination of the fraction of Blowing Agent released from Refrigerador/Freezer Foam after Decommissioning of the product". Environment & resources DTU, Technical university of Denmark. p. 1-72

MIM-2005-1-26

El propósito de este proyecto es el de desarrollar una metodología de medición de las principales propiedades de transporte de las espumas rígidas de poliuretano, que den idea ó expliquen el fenómeno de la difusión que ocurre de los agentes soplantes a lo largo de la vida de la espuma, sea en servicio ó luego de su decomisionamiento.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1 Difusión en polímeros

La difusión se puede entender como el proceso por el cual la materia se transporta de un lugar a otro por medio de movimientos moleculares aleatorios⁴. El fenómeno es análogo al de la conducción de calor, el cual se realiza también por medio de movimiento aleatorio de las moléculas.

En los últimos años el estudio de la difusión en medios poliméricos de moléculas pequeñas ha tenido dos acercamientos básicos, el acercamiento clásico continuo y el discreto molecular⁵. El acercamiento clásico continuo, que se basa en el trabajo de científicos desde 1930, trata de explicar los resultados experimentales con parámetros microscópicos energéticos estructurales de las moléculas estimados a partir de propiedades macroscópicas de los polímeros.

Sin importar cuál acercamiento es utilizado, la difusión en polímeros difiere en gran medida si la temperatura trabajada está por encima ó por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g). Esto se debe a que cuando el polímero está a una temperatura superior a T_g , en estado “cauchoso”, el sistema se ajusta casi instantáneamente a las condiciones impuestas por el paso de la sustancia penetrante. La difusión en polímeros en este estado es explicada de manera satisfactoria por la teoría de Fick (caso I de difusión)⁶.

Por otro lado, los polímeros en estado “vítreo” ($T < T_g$) responden de manera lenta a dichos cambios, de manera que sus propiedades tienden a depender del tiempo, es decir, existe un tiempo en el que el sistema se “relaja” ó se acomoda al paso del penetrante. En el caso que la difusión sea mucho más rápida que el reajuste⁷ (relajación del sistema), es decir, que la velocidad de la difusión sea la del reajuste, el proceso se conoce como caso II de difusión.

Si la velocidad de difusión y de relajación del sistema son equivalentes, ó no hay un paso dominante, se le llama difusión anómala ó caso III de difusión.

⁴ CRANK, J, “The Mathematics of Diffusion”, Clarendon Press, Oxford, 1975, p 1.

⁵ PIRINGER, O., “Plastic packaging materials for food: barrier function, mass transport, quality assurance, and legislation”, Wiley 2000, pp 125-127.

⁶ CRANK, J, Op Cit, p.254.

⁷ VRENTAS, J.S., VRENTAS, C.M., “Viscoelastic Diffusion”, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol 39, 1531 (2001).

2.1.1 Difusión Fickeana

La ecuación constitutiva, desarrollada por Fick⁸ (1855) se basa en el movimiento aleatorio de las moléculas:

$$\vec{j}_A = -D\rho\vec{\nabla}w_A \quad (2.1)$$

Donde j_A es la intensidad de flujo de materia de la sustancia A respecto a la velocidad promedio del medio, D es la difusividad del sistema penetrante-polímero, ρ es la densidad del medio y w es la fracción másica de la sustancia.

Al combinar la ecuación constitutiva de Fick (1era ley de Fick) con la ecuación de la conservación de materia en estado transitorio, para difusividad y densidad constantes, se obtiene la segunda ley de Fick:

$$\rho \frac{\partial w_A}{\partial t} = D\rho\nabla^2 w_A \quad (2.2)$$

Con la cual se describe la difusión de la sustancia A en el tiempo.

2.1.2 Difusión No-Fickeana y ecuaciones constitutivas

Tanto el caso I como el caso II de difusión pueden ser descritos⁹ por un solo parámetro. En el caso I el parámetro que describe el comportamiento dinámico es la difusividad, y en el caso II es la velocidad de deformación (relajación) del polímero.

A tiempos cortos, la difusión para ambos casos puede ser definida por lo siguiente¹⁰:

$$M = Kt^n \quad (2.3)$$

Donde M es la masa transferida, K una constante y t el tiempo. El caso I tiene un $n=0.5$ y el caso II tiene $n=1$.

El caso III es un intermedio entre el I y el II, y por lo tanto el parámetro n está entre 0.5 y 1, ó cambia del uno al otro. Por lo tanto el caso III requiere de dos ó más parámetros para ser descrito.

⁸ BIRD, R., STEWART, W., LIGHTFOOT, E., "Transport Phenomena", 2da Ed. Wiley 2002. pp 514,515.

⁹ CRANK, J, Op Cit, p 255.

¹⁰ CRANK, J, Op Cit, p 255.

La principal diferencia del enfoque Fickeano de la difusión con el utilizado en esta investigación reside en que el flujo difusivo del penetrante (en este caso el agente soplante) depende del gradiente de concentración instantáneo y de la historia del medio. Es así que la ecuación constitutiva, propuesta por Vrentas¹¹, utilizada para el flujo difusivo es de la forma:

$$\bar{j}_1(x,t) = -F(x,t)\bar{\nabla}w_1(x,t) + \int_{\tau=-\infty}^{\tau=t} [-F(\xi,\tau)\bar{\nabla}w_1(\xi,\tau)] \quad (2.4)$$

Donde \bar{j}_1 es el flujo difusivo de la sustancia 1 (el agente soplante) respecto a la velocidad volumétrica promedio en el tiempo t. Este flujo depende de la posición y el tiempo. ξ y τ son variables espaciales y temporales previas al tiempo t. w_1 es la fracción másica del agente soplante. El funcional J da el carácter hereditario del fenómeno, es decir, de alguna manera debe tener en cuenta las contribuciones de los tiempos previos. La función F es el producto entre la densidad del sistema y la difusividad, las cuales dependen de la fracción másica del polímero en la posición x y el tiempo t:

$$F(x,t) = \rho(w_1(x,t))D(w_1(x,t)) \quad (2.5)$$

El tratamiento matemático¹² de la ecuación constitutiva, para flujo en solo una dirección, resulta en la ecuación (2.6), teniendo en cuenta que la función J es cero para tiempos t menores a 0, es decir, no hay historia previa al inicio del experimento.

$$\begin{aligned} j_1(x,t) = & -F(x,t)(1 + K_1 + K_2) \frac{\partial w_1}{\partial x_1}(x,t) \\ & - K_1 \int_0^t \frac{\exp\left[-\frac{t-\tau}{\lambda_1}\right]}{\lambda_1} F(\xi,\tau) \frac{\partial w_1}{\partial \xi_1}(\xi,\tau) d\tau \\ & - K_2 \int_0^t \frac{\exp\left[-\frac{t-\tau}{\lambda_2}\right]}{\lambda_2} F(\xi,\tau) \frac{\partial w_1}{\partial \xi_1}(\xi,\tau) d\tau \end{aligned} \quad (2.6)$$

Las constantes K están relacionadas a los modos de relajación. Se puede definir el número adimensional de Deborah, que es la razón del tiempo de relajación del sistema y el tiempo característico del experimento.

$$(De)_i = \frac{\lambda_i}{t_c} \quad (2.7)$$

¹¹ VRENTAS, J.S., Op Cit, pp 1529-1547.

¹² VRENTAS, J. S., Op Cit, pp 1529-1547.

λ es el tiempo de relajación del sistema (para cada modo de relajación¹³) y t_c es el tiempo del experimento. En el sistema a estudiar solo hay un modo de relajación, el que muestra el paso de sólido elástico a estado cauchoso. Esta transición se ve en el cambio que sufre un polímero amorfo en la temperatura de transición vítrea (T_g).

2.2 Teoría de la sorción diferencial

El experimento de sorción diferencial se refiere a una familia de experimentos. Hay dos tipos principales, el primero es el experimento oscilatorio, donde la concentración del penetrante en fase gaseosa es aumentada y disminuida con cierta frecuencia. El segundo tipo es el experimento de cambio escalón, donde se cambia la concentración del penetrante fuera de la matriz en un instante y se observa el comportamiento de la concentración de penetrante dentro de la matriz.

En este caso el experimento es el de cambio escalón, tal como se describe en la siguiente sección. Los requerimientos (supuestos) del experimento de cambio escalón son:

1. La fase gaseosa es pura, es solo penetrante (agente soplante).
2. La fase sólida es una mezcla binaria de matriz y de penetrante.
3. La difusión es en solo 1-D.
4. No hay reacción química.
5. Se desprecia el cambio de densidad por la presión.
6. El flujo difusivo no depende del gradiente de presión.
7. El cambio de peso es tan pequeño que se desprecia el cambio de tamaño de la muestra.
8. La velocidad volumétrica promedio es cercana a cero.
9. El cambio en concentración es tan pequeño que la difusividad y la densidad no cambian.
10. Hay equilibrio en la interfase.

La figura 2.1 muestra un esquema de lo que sucede en el experimento de sorción diferencial.

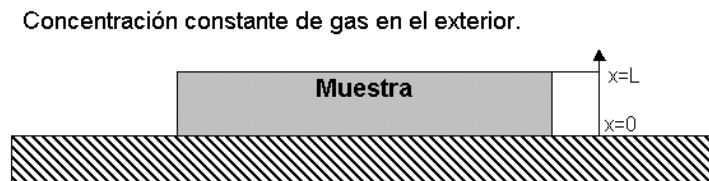


Figura 2.1. Esquema del experimento. Fuente: Autor.

¹³ La “relajación” que se habla, tiene que ver con el comportamiento del sistema en una fase distinta a la que está, debido a largos tiempos de experimentación.

Teniendo en cuenta lo que sucede en el experimento, y las condiciones que se deben cumplir, se diseñó un equipo para la adecuación y medición de las principales propiedades del sistema Matriz (Poliuretano) – Penetrante (Agente soplante). Dicho equipo y procedimiento se describe en la siguiente sección.

La resolución de la ecuación de conservación (teniendo en cuenta que la velocidad promedio de movimiento del sistema es tan baja que puede despreciarse) mostrada en la ecuación (2.8), de la sustancia 1 (el agente soplante) bajo las condiciones iniciales y de frontera (ecuaciones (2.9) a (2.11)) se muestra en la ecuación 2.12¹⁴.

$$\rho \frac{\partial w_1}{\partial t} + \nabla \cdot j_{1x} = 0 \quad (2.8)$$

$$w_1(x,0) = w_{1_0} \quad (2.9)$$

Composición inicial uniforme y conocida.

$$w_1(L,t) = w_{1_E} \quad (2.10)$$

Composición en la interfase constante y conocida.

$$j_{1x}(0,t) = 0 \quad (2.11)$$

Flujo difusivo en la pared nulo.

$$C(x,t) = \frac{w_1 - w_{1_0}}{w_{1_E} - w_{1_0}} = \quad (2.12)$$

$$1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4(-1)^n}{\pi(2n+1)} \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{2}\right) T_n(\bar{t})$$

\bar{t} es la mitad del tiempo adimensional, definido como la razón entre el tiempo y el tiempo del experimento.

Si se integra la fracción adimensional de masa en toda la longitud se obtiene la ganancia fraccional de masa.

$$\frac{M}{M_{\infty}} = \int_0^L C dx \quad (2.13)$$

¹⁴ VRENTAS, J.S., VRENTAS, C.M., “Viscoelastic Diffusion”, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol 39, 1529-1547 (2001).

MIM-2005-1-26

A tiempos cortos la solución se reduce hasta obtener lo siguiente¹⁵:

$$\frac{M}{M_{\infty}} = 2^{\frac{\lambda}{2}} \left(\frac{\bar{t}}{\pi}\right)^{\frac{\lambda}{2}} - (\bar{t})^{\frac{\lambda}{2}} \bar{I}(\theta) \quad (2.14)$$

Donde:

$$\theta = \frac{\bar{t}}{4(De)_1} \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned} \bar{I}(\theta) = \\ \frac{2^{\frac{\lambda}{2}}}{\pi^{\frac{\lambda}{2}}} \int_0^{\theta} \left(1 - \frac{\sigma}{\theta}\right)^{\frac{\lambda}{2}} e^{-3\sigma} [I_0(\sigma) - I_1(\sigma)] d\sigma \end{aligned} \quad (2.16)$$

Donde I_0 e I_1 son funciones de Bessel de orden 0 y 1 respectivamente.

Se puede comprobar que para un número de Deborah del primer modo de relajación tendiendo a infinito (es decir, tiempo de experimento muy corto) el proceso difusivo tiende a ser uno Fickeano de sólido elástico, y para un número de Deborah tendiendo a cero (tiempo del experimento muy largo) el proceso se comporta como uno Fickeano de polímero cauchoso.

La difusividad se puede recuperar de los datos por el método de la primera pendiente¹⁶, donde se compara la primera pendiente de la curva de sorción contra la raíz cuadrada del tiempo siguiendo el comportamiento a tiempos cortos de la solución de la ecuación de difusión (2.14):

$$\frac{M}{M_{\infty}} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{l^2}\right)^{1/2} \quad (2.17)$$

La solubilidad del agente soplante en el polímero se puede hallar por medio de la ley de Henry¹⁷, tal como se define para polímeros¹⁸:

¹⁵ Esta solución es para el modo de relajación 1 predominante, el cual es el caso de esta investigación.

¹⁶ CAO, J., "The Solubility and diffusion of blowing agents in Polyethylene and Polystyrene", MSc. Thesis in Chemical engineering, Pennsylvania State University, 1998, pp 10,11.

¹⁷ SANDLER, S., "Chemical and Engineering Thermodynamics", 3e, Wiley 1999, p 448.

¹⁸ CAO, J., Op Cit, p 28.

$$\frac{n}{V} = SP \quad (2.18)$$

Donde n es el número de moles de gas por unidad de volumen del polímero dentro del polímero, en equilibrio con una presión parcial P de gas, V es el volumen de polímero, y S es la solubilidad del gas en el polímero.

2.3 Método de Regresión No-lineal

Con las ecuaciones (2.17) y (2.18) se pueden determinar los principales parámetros a medir. Sin embargo la determinación de parámetros de difusión se hace por método gráfico, y puede estar sujeta a errores tanto de estimación como de medición.

Para disminuir errores de estimación se plantea la minimización del error de los parámetros, pero, ya que las soluciones a las distintas formas de la difusión del agente soplante es lejos de ser lineal, se debe hacer de manera numérica.

Un método existente es el planteado por Levenberg y Marquardt¹⁹, el cual es una adaptación del método de Gauss y Newton para garantizar convergencia.

En sí, se desea minimizar la diferencia entre los puntos experimentales (\mathbf{Me}) y el estimado de los valores de difusión (\mathbf{Mt}) para una serie de parámetros (\mathbf{b}). Se define la suma de cuadrados de error:

$$SCE(\mathbf{b}) = \sum_{i=1}^n (\mathbf{Me}_i - \mathbf{Mt}_i)^2 \quad (2.19)$$

Y se definen las derivadas parciales respecto a los parámetros y sus segundas derivadas para la iteración k :

$$\left(\frac{\partial SCE}{\partial b_j} \right)_k = \frac{(SCE(\mathbf{b}))_k - (SCE(\mathbf{b}))_{k-1}}{b_{jk} - b_{jk-1}} = -2h_j \quad (2.20)$$

$$\left(\frac{\partial^2 SCE}{\partial b_j \partial b_i} \right)_k = \frac{\left(\frac{\partial SCE}{\partial b_j} \right)_k - \left(\frac{\partial SCE}{\partial b_j} \right)_{k-1}}{b_{ik} - b_{ik-1}} = 2K_{ji} \quad (2.21)$$

¹⁹ FLETCHER, R, "Practical Methods of Optimization", 2ed, Wiley, 1987, pp 100-107.

Donde \mathbf{K} y \mathbf{h} son una matriz cuadrada de tamaño igual al número de parámetros y un vector columna de ese mismo tamaño, respectivamente. Se resuelve el siguiente sistema para hallar la corrección (ecuación 2.23)) a realizar a los parámetros:

$$(\mathbf{K} + v\mathbf{I})\boldsymbol{\delta} = \mathbf{h} \quad (2.22)$$

$$\mathbf{b}_{k+1} = \mathbf{b}_k + \boldsymbol{\delta} \quad (2.23)$$

El parámetro v es una constante que al ser pequeña ayuda a que el sistema llegue a la solución estando cerca de la solución y siendo grande ayuda al sistema, estando lejos de la solución, se acerque más rápido.

2.4 Resistencias a la transferencia de masa

En una sola fase se puede definir la resistencia a la transferencia de masa:

$$R_{T.Masa} \equiv \frac{(w_{s,1} - w_{s,2})}{j} \quad (2.24)$$

Para el caso de la difusión Fickiana, esta resistencia para una pared infinita con difusividad y densidad uniformes²⁰ toma la siguiente forma:

$$R_{Difusivo} = \frac{L}{D\rho A} \quad (2.25)$$

La ventaja de trabajar con resistencias reside en la capacidad de analizar sistemas complejos, en los que varios métodos de transferencia ocurren a la vez. Cuando las resistencias estén en serie, la resistencia equivalente es la suma de las resistencias individuales, y cuando están en paralelo, el recíproco de la resistencia equivalente es la suma de los recíprocos de las resistencias individuales.

²⁰ Este caso es completamente análogo al de la conducción en una pared plana con conductividad térmica constante.

2.5 Formulación de Poliuretano y Espuma Rígida

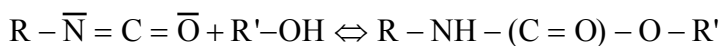
Las propiedades finales de una espuma rígida dependen mucho de la proporción entre las materias primas utilizadas²¹. Las propiedades más comúnmente medidas de una espuma rígida, y sus características deseables son la resistencia a la compresión, estabilidad dimensional, densidad y conductividad térmica (Factor K²²).

2.5.1 Química del poliuretano²³

El poliuretano se produce por inyección de una mezcla reactiva a la pieza aislada. Se dan varias reacciones en este momento, de las cuales las principales son la reacción de gelado, la de soplado y la de trimerización.

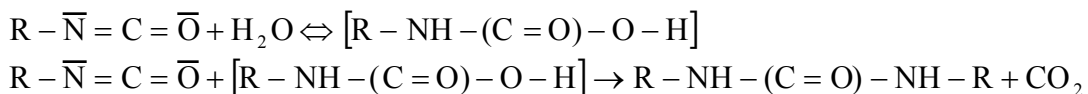
2.5.1.1 Reacción de Gelado

Esta reacción se da entre un grupo Terminal isocianato y un grupo alcohol, su producto es el enlace uretano, de alta rigidez, el cual le da el nombre al poliuretano.



2.5.1.2 Reacción de Soplado

El isocianato reacciona con agua para producir un enlace úrea, de más alta rigidez que el enlace uretano, y dióxido de carbono, el agente soplante químico. Las primeras espumas fabricadas solo tenían agente soplante químico, el cual tiene una conductividad térmica muy alta en comparación a la del agente soplante físico.



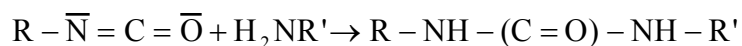
²¹ OERTEL, G., "Handbook Polyurethane", 2da edición, Hanser Publishers 1993, p 248.

²² El Factor K es la conductividad térmica efectiva de la espuma, depende de la conductividad térmica de los gases, del poliuretano y del tamaño de celda. GLICKSMAN L.R., "Heat Transfer in Foams", Low Density Cellular Plastics, Chapman and Hall 1.994, págs. 105-152.

²³ SEYMOUR, R., CARRAHER, C., "Introducción a la Química de los polímeros". Editorial Reverté, 1998. pp 265, 266.

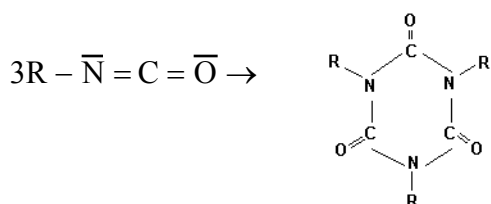
MIM-2005-1-26

La inclusión de aminas a una formulación da lugar a una reacción que produce enlaces urea.



2.5.1.3 Reacción de Trimerización

La formación de enlaces entre grupos isocianato es de especial interés en la espuma rígida, debido a la estabilidad y el grado de entrecruzamiento que generan dentro de la estructura. La reacción del trimero de isocianato es catalizada por bases fuertes.



2.5.2 Materias Primas²⁴

2.5.2.1 Polioles

Los polioles poliéter y polioles poliéster pueden ser utilizados para la fabricación de poliuretano, aunque los polioles poliéter son más comunes. La funcionalidad típica de estas sustancias está entre 2 y 8 y la viscosidad varía entre 300 mPa s y 35000 mPa s. Debido a esta alta viscosidad, es necesario agregar una cantidad de polirol de baja funcionalidad para que la mezcla fluya.

Al momento de formular hay que tener en cuenta que los polioles de alta funcionalidad dan rigidez a la espuma y los de baja funcionalidad le dan flexibilidad.

2.5.2.2 Isocianatos

El isocianato más utilizado es el difenilmetano di-isocianato polimérico (PMDI), de funcionalidad 2.7.

²⁴ OERTEL, G., Op Cit, pp 248-251.

MIM-2005-1-26

2.5.2.3 Agentes soplantes

Desde los años 50 se sabe de las ventajas de utilizar agentes soplantes físicos de baja conductividad térmica que le dan a la espuma rígida su alto desempeño como aislante térmico. El primer agente soplante utilizado fue el CFC 11, que fue declarado peligroso para la capa de ozono al final de la década de los 80 (ver capítulo 1).

2.5.2.4 Aditivos

Los principales aditivos de una formulación de poliuretano rígido son los catalizadores, los surfactantes, compuestos aminados y agua.

Los catalizadores sirven para reducir los tiempos de reacción y favorecer alguna de las reacciones mencionadas con anterioridad. Los surfactantes ayudan a abatir la tensión superficial y mejorar la mezcla, con lo que se fomenta la reactividad. Los compuestos aminados son utilizados ampliamente en RIM (Reactive Injection Moulding) para formar los enlaces urea sin producir dióxido de carbono. Por último, el agua es utilizada para la producción del agente soplante físico y la de enlaces urea de alta rigidez.

Capítulo 3

Procedimiento Experimental

3.1 Montaje Experimental

Para la realización de este proyecto se construyó un equipo para la medición de difusividad, similar al utilizado por Hong y colaboradores²⁵.

Este equipo consta de dos secciones, la primera es una cámara ó recipiente para contener la muestra de poliuretano en una atmósfera controlada, la segunda es el sistema de control de la cámara.

La figura 3.1 muestra el esquema de este equipo.

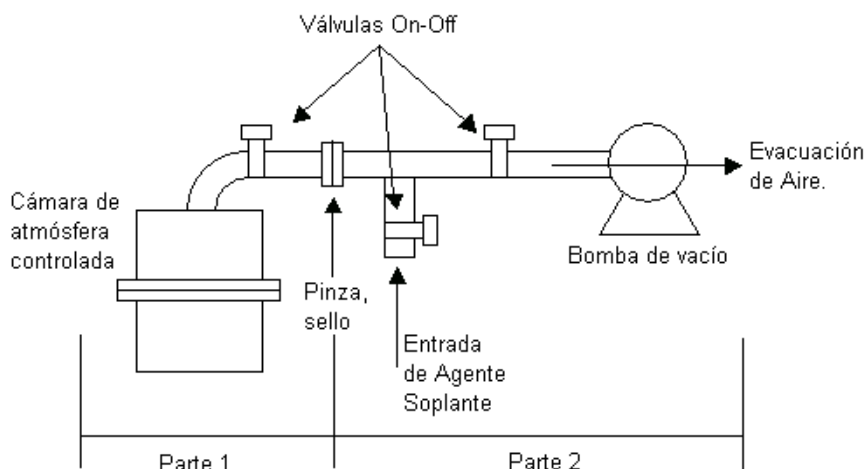


Figura 3.1. Esquema del equipo de medición. Fuente: Autor.

El recipiente para contener el poliuretano es una botella de vidrio con una válvula de acero inoxidable acoplada. El sistema de control de la cámara es un árbol de tubería de acero inoxidable con válvulas elípticas, para permitir el paso de gases, con conexión a un transductor de presión y acceso a una botella con agente soplante y una bomba de vacío. El anexo A muestra el equipo y sus periféricos.

Para la medición de peso en el tiempo se contó con una balanza de precisión de 0.01 mg con conexión a computador personal para la adquisición de datos.

²⁵ HONG S., ALBOUY A., DUDA L., "Transport of Blowing Agents in Polyurethane", Journal of Applied Polymer Science (2000), v 79, pp 696-702.

Para las mediciones de tiempo de relajación dinámico-mecánico y de temperatura de transición vítrea se cuenta con un analizador mecánico-dinámico (DMA).

3.2 Formulación de poliuretano

En este estudio se trabajó con una sola formulación representativa del poliuretano de espuma rígida. El isocianato más comúnmente utilizado para espuma rígida es el MDI (metil diisocianato) polimérico, de funcionalidad 2.7; por esta razón fue utilizado. Se usaron dos polioles, el Voranol²⁶ 446, que da rigidez a la espuma y el Voranol 2110, cuya baja viscosidad es requerida para hacer fluir la mezcla en caso de fabricar espuma. La razón entre grupos isocianato y grupos alcohol (índice) es 1.0.

Para las pruebas de difusividad se fabricaron láminas, las cuales constaban de los reactivos mencionados arriba, tal como se muestra en el anexo B. El procedimiento de producción de dichas láminas fue optimizado hasta obtener láminas del espesor deseado.

Para pruebas dinámico-mecánicas se utilizaron, adicionalmente, el surfactante B-8427²⁷ y el catalizador Polycat²⁸ 8 y el agente soplante en cuestión.

3.3 Diseño Experimental

Se trabajan los agentes soplantes HCFC 141b y CFC 11 a dos niveles de presión (0.4 y 0.5 atm). Estas presiones se escogieron a partir de la presión típica de agente soplante dentro de una celda. La siguiente es una formulación de espuma rígida de poliuretano²⁹.

Sustancia	Partes por 100 de polioliol (PPHP ³⁰)
Polioliol 3	60
Polioliol 4	15
Polioliol 5	25
Silicona	2
Agua	1.0
Agente soplante HCFC 141b	36

Tabla 3.1. Formulación de espuma rígida de poliuretano, lado polioliol³¹.

²⁶ Marca registrada de The Dow Chemical Co.

²⁷ Tegostab, marca registrada de Goldschmidt Chemical Co.

²⁸ Marca registrada de Air Products Chemicals Inc.

²⁹ United States Patent (2000). "Reactive amine catalysts for use in polyurethane polymers" (6077877).

Recuperada el 22 de Julio del 2005 de <http://www.freepatentsonline.com/6077877.html>

³⁰ Masa de un componente que hay en una formulación con una masa de 100 de polioliol.

Asumiendo una presión dentro de la celda igual a 1 atm, y que dentro de la celda solo habrá dióxido de carbono (producido por la reacción de soplado, ver capítulo 2) y agente soplante, la presión parcial de cada componente gaseoso será igual a su fracción molar multiplicada por la presión total. De esta manera se puede comprobar que la presión parcial de HCFC 141b es de 0.84 atm, si no se disolviera nada del agente soplante en el polímero. En realidad parte del agente soplante se disuelve en el polímero (lo cual se mide en esta investigación), por lo que la presión parcial del agente soplante al momento de soplar la espuma es menor a 0.84 atmósferas. Los valores escogidos para el experimento fueron considerados representativos para el estudio de difusión de los agentes soplantes de la espuma.

La variación de estos parámetros resulta en un experimento de 2 factores a 2 niveles (2^2). Cada experimento tuvo una réplica, con lo que en total se obtuvieron 8 datos. Se realizó un análisis de varianza sobre los datos obtenidos³² para determinar el efecto de los factores sobre las propiedades de transporte del sistema. Adicionalmente se hicieron pruebas de normalidad y de significancia de los factores.

3.4 Procedimiento experimental

3.4.1 Experimento de difusión

Las láminas de poliuretano se fabrican utilizando únicamente el polioliol, sin surfactantes, y el isocianato. La mezcla reactiva es preparada luego de haber eliminado de los monómeros el agua y el aire por medio de calentamiento, esta mezcla es luego hecha en láminas por medio de moldeo por compresión. Esta operación se realiza a temperatura ambiente. El grosor de la lámina de poliuretano es menor a 25 micras para garantizar un tiempo corto de experimento³³.

Este poliuretano en láminas es pre-tratado en la cámara de atmósfera controlada, sometiéndolo a vacío por 48 horas para eliminar toda humedad y volátiles contenidos. Posteriormente se llena la cámara con agente soplante a una presión determinada y se deja en un cuarto con temperatura controlada hasta que llegue al equilibrio, 1 ó 2 semanas después.

³¹ United States Patent (2000). "Reactive amine catalysts for use in polyurethane polymers" (6077877). Recuperada el 22 de Julio del 2005 de <http://www.freepatentsonline.com/6077877.html>

³² HICKS, C., "Fundamental concepts in the design of experiments", 2da edición, Holt, Rinehart and Winston, 1973. pp 108-119.

³³ HONG, S, Op Cit p

MIM-2005-1-26

Luego de alcanzar el estado de equilibrio se mide la presión del recipiente, que corresponde a la presión en equilibrio de agente soplante.

La muestra es trasladada a una balanza purgada con nitrógeno y se mide la masa de ésta con el tiempo. Estos datos sirven para estimar el valor de la difusividad del agente soplante en la matriz de poliuretano y para hallar el tiempo de relajación del sistema. La temperatura del recinto donde se realizó el experimento se mantuvo a 23°C.

3.4.2 Análisis mecánico-dinámico

Se fabrica una espuma, incluyendo surfactante, catalizador y surfactante para garantizar su correcta producción. De esta espuma salen muestras para la medición del tiempo de relajación del sistema.

Se realizan pruebas variando la temperatura a una frecuencia de tensión-compresión fija para medir los módulos elástico, viscoso y el $\tan \delta$, y en el punto en el que el ángulo de desfase tiene un pico se ubica la temperatura de transición vítrea.

Adicionalmente se realizan experimentos variando la frecuencia a una temperatura dada, para hallar la frecuencia (tiempo) de relajación dinámico-mecánico y se compara con el tiempo de relajación difusivo.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

4.1 Producción de Muestras

En el anexo B se muestran las distintas formulaciones de poliuretano utilizadas, con la formulación de lámina, siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 3 se hizo un diseño experimental para evaluar el efecto de las condiciones de moldeo.

4.1.1 Estimación de tendencia

Los factores que inicialmente se variaron fueron la temperatura de moldeo y la masa de poliuretano vertida entre las láminas. Los niveles escogidos fueron, para la masa 1, 2 y 5 gramos de mezcla reactiva, y para la temperatura 130°C y 180°C.

Las láminas resultantes fueron cortadas en cuadros de 4 cm² de área (2cm x 2cm) y les fue medido el espesor. Se determinaron espesor medio y desviación estándar de cada experimento y los resultados se ven a continuación.

Temperatura (°C)	1 g	2 g	5 g
130	91,84 μm	111,48 μm	125,85 μm
180	No	111,52 μm	96,09 μm

Tabla 4.1. Resultados del estudio preliminar de preparación de muestras: espesor medio de cada experimento.

Temperatura (°C)	1 g	2 g	5 g
130	33,43 μm	101,86 μm	73,8 μm
180	No	60,77 μm	52,3 μm

Tabla 4.2. Resultados del estudio preliminar de preparación de muestras: desviación estándar de cada experimento.

Un resultado de “No” significa que la lámina resultó con muchas imperfecciones ó burbujas debido a la alta temperatura en relación a la masa de poliuretano utilizada.

Los resultados indican que es mejor trabajar a bajas temperatura y bajas masas, tanto en menor tamaño de muestra como el de menor variación del espesor.

4.1.2 Obtención del espesor adecuado

Los espesores del experimento descrito en la sección 4.1.1 son demasiado grandes para el experimento de difusión, por lo que se redujo la masa de poliuretano vertida entre las láminas, y a su vez se debía reducir la temperatura para evitar los resultados indeseables del experimento preliminar.

Finalmente se llegó a utilizar una masa de poliuretano de 0.1 gramos y temperatura ambiente. Cabe anotar que el tiempo para que todo el poliuretano reaccione es mayor a 4 horas a temperatura menor a 20°C.

4.1.3 Medición del espesor en las pruebas

La formulación de láminas se prepara de la manera óptima para producir las muestras que se van a tratar en el experimento de sorción diferencial. Sin embargo puede existir una variación dentro de la muestra, por lo que el espesor efectivo usado para los cálculos es el promedio másico de la muestra para cada experimento. Este promedio se calcula con la densidad del poliuretano, medida experimentalmente, la masa de la muestra y el área de cada pedazo utilizado.

$$\bar{L}_M = \frac{M_{PU} \rho_{PU}}{A_{Muestra}} \quad (4.1)$$

4.2 Solubilidad de agentes soplantes en poliuretano

El montaje experimental de la figura 3.1 tiene un espacio entre la botella y el medidor de presión. Para tener en cuenta la diferencia de presión entre la real dentro de la botella, al momento de hacer la medición, y la medida se tomaron medidas de presión real dentro de la botella y la medida al evacuar el espacio entre la botella y el medidor. Para las distintas botellas se llegó a los resultados mostrados en las figura 5.1.

Calibración Lectura del manómetro

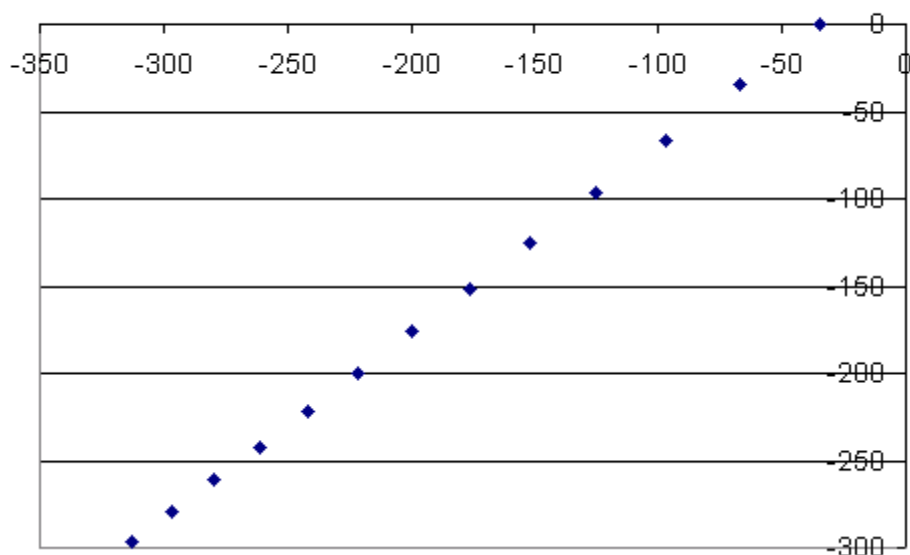


Figura 4.1. Calibración de la lectura del manómetro.

La corrección necesaria para la lectura de presión de las botellas está dada por la ecuación 4.2.

$$P_{\text{Real}} = 1.066P_{\text{Leida}} + 36.6 \quad (4.2)$$

4.2.1 Solubilidad de HCFC 141b en poliuretano

Los resultados de las mediciones de presión de equilibrio y de masa total difundida de HCFC 141 b se muestran en las tablas 4.3 a 4.5. La masa total difundida de agente soplante fue determinada tanto por medios gráficos como por medios analíticos (ver sección 2.3), dichos medios se discutirán con más profundidad en la sección 4.3.

Exp	Botella	Presión		Presión Real			Masa Total Difundida (mg)
		Medida (mmHg)	Corregida (mmHg)	(mmHg)	(atm)	(Pa)	
1	1	-282.7	-264.8	298.2	0.392	39761	0.99
2	4	-190.5	-166.5	396.5	0.522	52864	1.49
3	2	-198.7	-175.2	387.8	0.510	51699	1.97
4	3	-260.2	-240.8	322.2	0.424	42959	1.80

Tabla 4.3. Presiones medidas, corregidas, y masa total difundida en cada experimento con HCFC 141b.

Exp	Botella	Masa PU (mg)	Densidad PU (kg/m ³)	Volumen Muestra (mm ³)
1	1	10,48	1203,0	8,712
2	4	12,81	1203,0	10,648
3	2	15,48	1203,0	12,868
4	3	10,79	1203,0	8,969

Tabla 4.4. Masa de poliuretano, densidad del poliuretano y volumen de la muestra para experimentos con HCFC 141b.

Exp	Botella	Fracción másica HCFC 141 b	S (mol/(m ³ Pa ¹))	k (1/atm)	Presión Real (atm)
1	1	9,4%	0,0243	0,240	0,392
2	4	11,6%	0,0226	0,223	0,522
3	2	12,7%	0,0254	0,250	0,510
4	3	16,7%	0,0400	0,394	0,424

Tabla 4.5. Parámetro de solubilidad S, k, fracción másica de agente soplante en el polímero y presión de agente soplante HCFC 141b experimental.

La solubilidad generalmente se define³⁴ para polímeros según la ecuación 4.3.

$$S = \frac{n_{\text{Disuelto}}}{V_{\text{Polímero}} P_{\text{Equilibrio}}} \quad (4.3)$$

Donde S es la solubilidad, con unidades de mol/m³Pa, $V_{\text{polímero}}$ es el volumen del polímero, en m³, y $P_{\text{equilibrio}}$ es la presión a la que llega el sistema, en Pa. El parámetro significa las moles de agente soplante residentes dentro de un volumen de polímero por unidad de presión de agente soplante.

Sin embargo, para propósitos prácticos se define también una solubilidad k , con unidades de 1/atm, que significa la masa de agente soplante dentro de una masa de polímero por unidad de presión del agente soplante. Ambos parámetros de solubilidad se pueden relacionar por la ecuación 4.4:

$$k = 101325 \frac{SPM_{AS}}{\rho_{\text{Polímero}}} = \frac{w_{AS}}{P_{\text{Equilibrio}}} \quad (4.4)$$

Donde PM_{AS} es el peso molecular del agente soplante, $\rho_{\text{polímero}}$ es la densidad del polímero, w_{AS} es la fracción másica del agente soplante en el polímero y $P_{\text{equilibrio}}$ es la presión del agente soplante en equilibrio, con unidades de atmósfera.

³⁴ CAO, J., Op Cit, p 28.

La utilidad del parámetro de solubilidad k reside en poder convertir presión de agente soplante en fracción másica de agente soplante disuelto en el polímero. La tabla 4.6 muestra el resumen de los resultados para las distintas presiones trabajadas, agrupando los datos en dos tratamientos (presiones) para facilidad de análisis..

Presion (atm)		
Réplica	0,4	0,5
1	0,0243	0,0226
2	0,0400	0,0254

Tabla 4.6. Resumen de resultados de solubilidad S a los dos niveles de presión.

Se puede probar el efecto de la presión de agente soplante sobre la solubilidad mediante análisis de varianza^{35 36}, probando la diferencia entre las medias de los tratamientos (en este caso las presiones). La tabla 4.7 muestra los resultados del análisis:

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios
Entre presiones	1	0.0000333	0.0000333
Error	2	0.0001260	0.0000630
Total	3	0.0001593	F (1,2) = 1.06

Tabla 4.7. Análisis de varianza para la solubilidad S para HCFC 141b.

La prueba de significancia global del experimento inicia con el planteamiento de la hipótesis nula de no haber diferencia entre las medias entre las presiones. Del rechazo de la hipótesis nula se llega a la hipótesis alterna, que significa que existe una diferencia de solubilidad S entre una y otra presión.

A un nivel de significancia del 5%, es decir, la probabilidad de rechazar una hipótesis nula que es verdadera es de 0.05, el estadístico F crítico, con 1 y 2 grados de libertad, por encima del cual se rechaza la hipótesis nula, es de 18.51. El análisis muestra que no hay evidencia estadística para rechazar la hipótesis nula, es decir, que la presión puede no afectar la solubilidad S.

4.2.2 Solubilidad de CFC 11 en poliuretano

Las tablas 4.8 a 4.10 muestran los resultados de la solubilidad para los experimentos en los que se utilizó el CFC 11.

³⁵ HICKS, C, Op Cit, p 42.

³⁶ MAISEL, L, "Probabilidad y Estadística". Fondo Educativo Interamericano, 1973, pp 150, 157.

Exp	Botella	Presión		Presión Real			Masa Total Difundida (mg)
		Medida (mmHg)	Corregida (mmHg)	(mmHg)	(atm)	(Pa)	
5	4	-220,0	-197,9	365,1	0,480	48672	1,20
6	3	-183,4	-158,9	404,1	0,532	53874	2,06

Tabla 4.8. Presiones medidas, corregidas, y masa total difundida en cada experimento con CFC 11.

Exp	Botella	Masa PU (mg)	Densidad PU (kg/m ³)	Muestra (mm ³)
5	4	7,62	1203,0	6,334
6	3	9,58	1203,0	7,963

Tabla 4.9. Masa de poliuretano, densidad del poliuretano y volumen de la muestra para experimentos con CFC 11.

Exp	Botella	Fracción másica CFC 11	S (mol/(m ³ Pa ¹))	k (1/atm)	Real (atm)
5	4	15,7%	0,0283	0,327	0,480
6	3	21,5%	0,0349	0,404	0,532

Tabla 4.10. Parámetro de solubilidad S, k, fracción másica de agente soplante en el polímero y presión de agente soplante CFC 11 experimental.

Debido a los pocos experimentos realizados con agente soplante CFC 11, el análisis de varianza no se puede realizar (hay demasiados parámetros para pocos datos) para ver la diferencia entre las distintas presiones de agente soplante.

Sin embargo la diferencia entre las solubilidades S y k no son sustanciales y son, en general, mayores a las obtenidas para HCFC 141b. La tabla 4.11 muestra los resultados del análisis de varianza para los datos a 0.5 atmósferas para estudiar el efecto sobre la solubilidad de los agentes soplantes.

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios
Entre agentes soplantes	1	0.0000289	0.0000333
Error	2	0.0000258	0.0000129
Total	3	0.0000547	F (1,2) = 4.47

Tabla 4.11. Análisis de varianza para la solubilidad S para 0.5 atm.

4.3 Difusión de agentes soplantes en poliuretano

4.3.1 Medios gráficos

De los datos de masa se puede hallar la masa inicial de la muestra por la misma tendencia lineal en los primeros instantes de la masa contra la raíz del tiempo, extrapolando de los datos medidos al tiempo cero del experimento.

Los datos de masa final de la muestra se obtienen de los últimos datos medidos del experimento, medidos entre 3 y 4 horas luego de iniciar el experimento.

Con los datos de masa inicial y masa final se pueden obtener datos de incremento fraccional de masa de la manera descrita por la ecuación 4.6.

$$\frac{M}{M_{\infty}}(t) = \frac{M_{\text{inicial}} - M_t}{M_{\text{inicial}} - M_{\text{final}}} \quad (4.6)$$

Donde M_t es la masa al tiempo t de la medición.

La difusividad se halla con la primera pendiente de la gráfica de ganancia fraccional de masa contra la raíz del tiempo (ver sección 2.2). El anexo C muestra los gráficos de ganancia fraccional de masa contra la raíz del tiempo en los primeros instantes del experimento.

A continuación se muestra el tratamiento gráfico para hallar los parámetros de la difusión de la primera prueba realizada.

4.3.1.1 Masa inicial

La figura 4.2 muestra la masa de la muestra en los primeros instantes contra la raíz del tiempo de experimento.

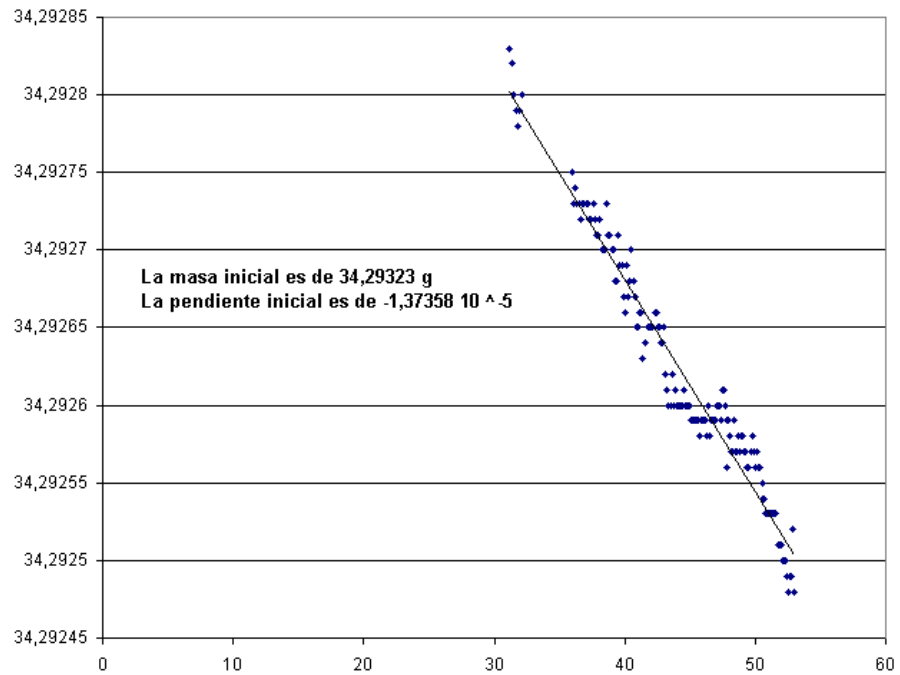


Figura 4.2. Cálculo gráfico de la masa inicial de la muestra. Masa de la muestra (g) contra raíz del tiempo ($s^{0.5}$).

4.3.1.2 Masa final

La figura 4.3 muestra los últimos instantes de la medición, donde se calcula la masa final de la muestra al promediar los datos obtenidos.

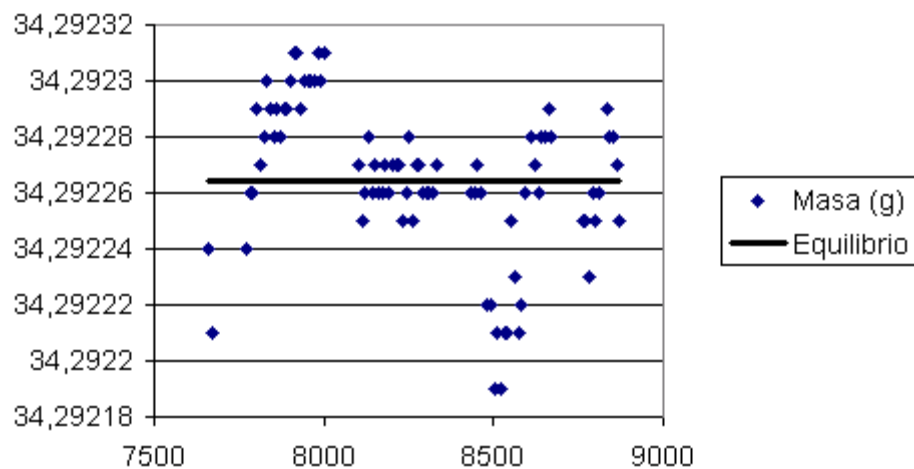


Figura 4.3. Determinación gráfica de la masa final de la muestra. Masa de la muestra (g) contra tiempo (s).

Se promedian los últimos valores debido a la alta variabilidad de los datos, causada por la alta sensibilidad de la balanza.

4.3.1.3 Pendiente inicial del gráfico de incremento fraccional de masa contra raíz del tiempo

La figura 4.4 muestra el gráfico de incremento fraccional de masa contra raíz del tiempo. En dicho gráfico se puede observar la tendencia lineal de los primeros datos.

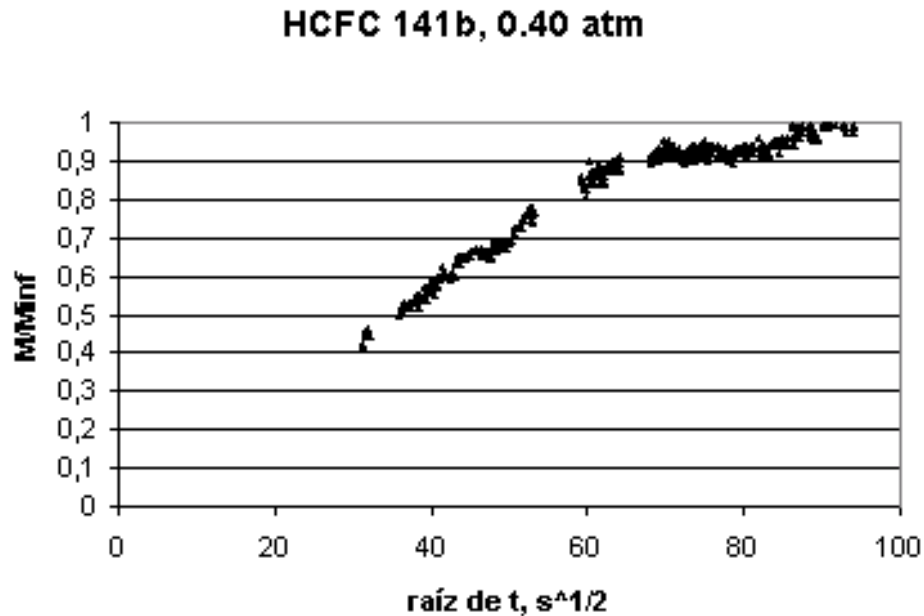


Figura 4.4. Incremento fraccional de masa contra raíz del tiempo, basado en análisis gráfico.

La pendiente inicial de dicho gráfico es igual a $\frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{D}{l^2} \right)^{1/2}$, lo cual se obtiene de la ecuación (2.17). En este caso la pendiente toma un valor de $0.01422 \text{ g/s}^{0.5}$.

De esta manera se obtienen los parámetros de la difusión Fickeana, que, junto con los datos de espesor de lámina resultan en la difusividad del sistema a las condiciones medidas.

4.3.1.4 Tiempo de relajación, difusión No-Fickeana

Como se había dicho anteriormente, la relajación que se analiza en este documento es entre el estado vítreo (sólido elástico) y el cauchoso. La temperatura de transición vítreo de la

espuma de poliuretano (ver anexo D) está cercana a 130°C, por lo que su comportamiento será mejor descrito por la difusión Fickeana de un sólido elástico. Sin embargo, los polímeros debajo de su temperatura de transición vítrea tienden a comportarse anómalamente.

En estudios anteriores se determinó que el tiempo de relajación de la transición elástica-cauchosa se puede hallar por la siguiente relación:

$$\frac{t^*}{2De_1} = 0.335 \quad (4.7)$$

Donde t^* es el tiempo adimensional, definido como la razón entre el tiempo real y el tiempo experimental³⁷, para el cual el incremento fraccional de masa es exactamente la mitad entre las soluciones a tiempos cortos de la difusión Fickeana elástica y la Fickeana Cauchosa:

$$\left(\frac{M}{M_\infty} \right)_{\text{Elastico}} = 4 \left(\frac{L^2 t}{\pi D} \right)^{1/2} \quad (4.8)$$

$$\left(\frac{M}{M_\infty} \right)_{\text{Cauchoso}} = 2^{1/2} \left(\frac{L^2 t}{\pi D} \right)^{1/2} \quad (4.9)$$

En el caso del primer experimento (la figura 4.4), el comportamiento de los datos en los primeros instantes del experimento es claramente Fickeano, de lo que se puede concluir que el tiempo de relajación es lo suficientemente grande como para desechar el comportamiento anómalo.

³⁷ $t_c=L^2/D$, tiempo experimental de una difusión, donde L es el espesor de la lámina y D es la difusividad.

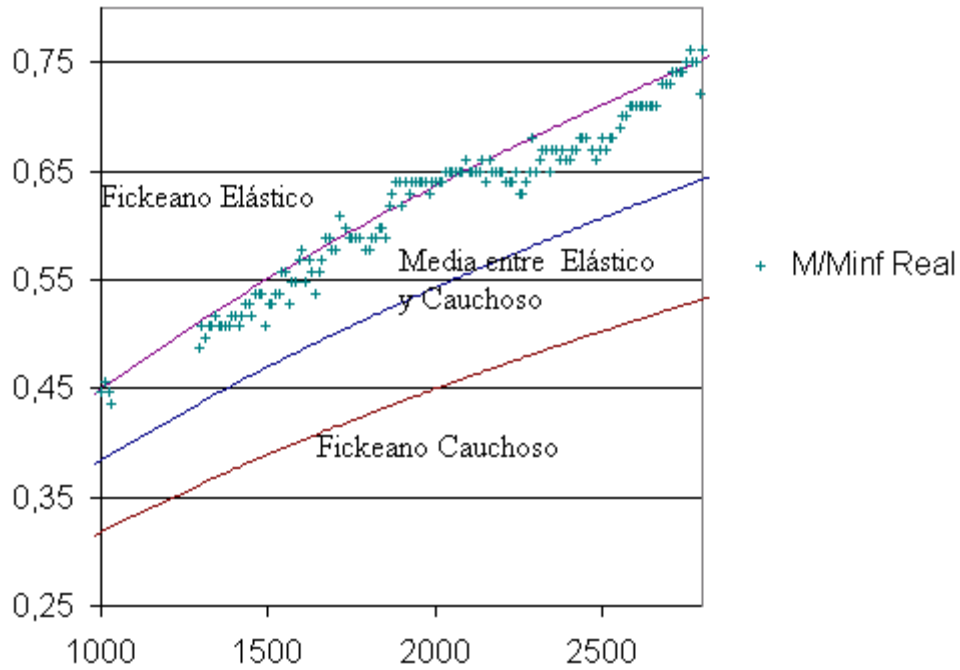


Figura 4.5. Comparación a tiempos cortos entre Fickeano elástico, Fickeano Cauchoso, Valor medio y datos experimentales para el primer experimento.

4.3.2 Medios numéricos

En la sección 2.3 se muestra el método de Levenberg-Marquardt para regresión no-lineal. Con dicho método se pueden refinar los valores de los parámetros del experimento, en el caso analizado anteriormente se llega a una cercanía mucho mayor a los datos experimentales, como se muestra en la figura 4.6.

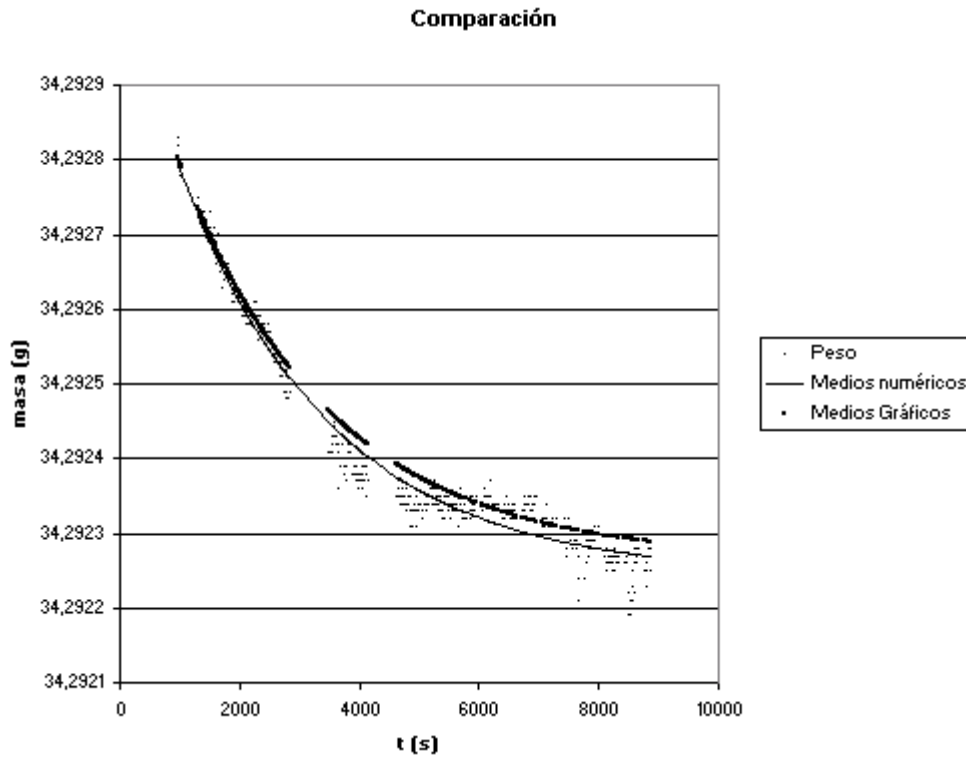


Figura 4.6. Comparación medios gráficos a medios numéricos de obtención de parámetros.

La diferencia entre los datos es poca, pero el gráfico muestra claramente que el método de Levenberg-Marquardt acerca más la respuesta que los medios gráficos.

4.3.3 Resultados del experimento de sorción diferencial

Antes de presentar los resultados del experimento de sorción diferencial, en la tabla 4.12 se muestran los espesores promediados en la masa utilizados en el experimento.

Exp	Botella	Area muestra (mm ²)	Volumen muestra (mm ³)	Espesor muestra (μm)
1	1	740	8,712	11,8
2	4	755	10,648	14,1
3	2	963	12,868	13,4
4	3	904	8,969	9,92
5	4	725	6,334	8,7
6	3	918	7,963	8,7

Tabla 4.12. Espesores de las muestras del experimento de sorción diferencial.

4.3.3.1 Difusividad y tiempo de relajación para el sistema HCFC 141b-poliuretano

Tal como se vio en la sección 4.3.1, los parámetros de la difusión pueden ser calculados de manera gráfica, a continuación se muestran los resultados del cálculo de la difusividad y del tiempo experimental (ver sección 4.3.1.4) para cada muestra.

Exp	Botella	Presión Real (atm)	Masa Total Difundida (mg)	Tiempo Experimental (s)	D (m ² /s) x 10 ¹⁵
1	1	0,392	0,97	25184	5,50
2	4	0,522	1,49	34367	5,79
3	2	0,510	1,97	47750	3,74
4	3	0,424	1,80	40851	2,41

Tabla 4.13. Difusividad de HCFC 141b obtenida por medios gráficos en el experimento de sorción diferencial.

Exp	Botella	Presión Real (atm)	Masa Total Difundida (mg)	Tiempo Experimental (s)	D (m ² /s) x 10 ¹⁵
1	1	0,392	0,99	25210	5,50
2	4	0,522	1,49	34367	5,79
3	2	0,510	1,97	52292	3,41
4	3	0,424	1,80	46850	2,10

Tabla 4.14. Difusividad de HCFC 141b obtenida por medios numéricos.

El efecto de la presión sobre la difusividad se puede evaluar mediante un análisis de varianza, tal como se hizo para la solubilidad. La tabla 4.15 muestra el resumen de datos sobre los cuales se hará el análisis. Los valores de la difusividad fueron multiplicados por 10¹⁵ para dejarlos en un orden de magnitud aceptable para los cálculos, lo cual no altera las conclusiones del análisis.

	Presión (atm)	
Réplica	0,4	0,5
1	5,50	5,79
2	2,10	3,41

Tabla 4.15. Resumen de resultados para la difusividad de HCFC 141b a dos niveles de presión.

A continuación se muestra el análisis de varianza.

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios
Entre presiones	1	0.322	0.322
Error	2	8.58	4.29
Total	3	8.902	F (1,2) = 0.15

Tabla 4.16. Análisis de varianza para la difusividad de HCFC 141b.

Para un nivel de significancia de 5%, el estadístico F para 1 y 2 grados de libertad toma el valor de 18.51. No hay evidencia para rechazar la hipótesis nula, es decir, la presión no es factor significativo sobre la difusividad.

Para HCFC 141b se podría trabajar con una difusividad promedio para el rango de presiones estudiado.

Los resultados obtenidos del tratamiento gráfico y numérico de los datos resultan en que, para todos los experimentos con HCFC 141b, la tendencia de los datos es explicada por la ley de Fick, sin las desviaciones debidas al relajamiento.

4.3.3.2 Difusividad y tiempo de relajación para el sistema CFC 11-poliuretano

Las tablas 4.17 y 4.18 muestran los resultados de la difusividad de CFC 11.

Exp	Botella	Presión Real (atm)	Masa Total Difundida (mg)	Tiempo Experimental (s)	D (m ² /s) x 10 ¹⁵
5	4	0,480	0,00	68183	1,12
6	3	0,532	1,49	38125	1,97

Tabla 4.17. Difusividad de CFC 11 obtenida por medios gráficos.

Exp	Botella	Presión Real (atm)	Masa Total Difundida (mg)	Tiempo Experimental (s)	D (m ² /s) x 10 ¹⁵
5	4	0,480	1,20	76943	0,99
6	3	0,532	2,06	43471	1,73

Tabla 4.18. Difusividad de CFC 11 obtenida por medios numéricos.

Tal como se mostró en la sección 4.2.2, la cantidad de datos para comparar el efecto de la presión sobre las propiedades de transporte. Por esta razón no se puede afirmar con propiedad acerca de la dependencia de la difusividad de la presión.

Sin embargo se puede probar el efecto del agente soplante sobre la difusividad a una misma presión. La tabla 4.19 muestra el análisis de varianza para estudiar el efecto de los distintos agentes soplantes sobre la difusividad.

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios
Entre agentes soplantes	1	3.92	3.92
Error	2	3.32	1.66
Total	3	7.24	F (1,2) = 4.73

Tabla 4.19. Análisis de varianza para la difusividad para los distintos agentes soplantes a 0.5 atm.

En general, no se observó una diferencia significativa entre las distintas presiones y los distintos agentes soplantes. Dicha falta de diferencia puede deberse a la falta de resultados experimentales para sustentar la estadística.

Para CFC 11, tampoco se vio una desviación debido al posible relajamiento del polímero. Este sistema se puede explicar totalmente por la teoría clásica de Fick.

El capítulo 5 muestra el efecto de la solubilidad y la difusividad, tal como son medidas, sobre la difusión a largo plazo de agentes soplantes en espumas.

Capítulo 5

Modelo de Predicción de Emisiones

El propósito en este capítulo es el de establecer una metodología para estimar las emisiones de agentes soplantes de espumas de poliuretano en sus diferentes formas a lo largo del ciclo de vida del material.

A partir de las propiedades a nivel micro, que son estudiadas por medio de experimentos de sorción diferencial ó afines, se pueden predecir propiedades a nivel macro de la espuma, por medio de un modelo.

5.1 Morfología de la celda

Además de las propiedades a nivel micro, como son la difusividad y la solubilidad, se requieren datos de la morfología de la espuma³⁸, y forma de la pieza emisora.

Mediante un poliedro se puede modelar la forma de la celda³⁹. No cualquier poliedro puede llenar el espacio, es decir, que solo a partir de una forma se llegue a ocupar todo el espacio. Los poliedros más conocidos que tienen esta propiedad se muestran en la tabla 5.1.

Figura	Número de caras	Volumen de la celda
Prisma Triangular	5	$\frac{\sqrt{3}}{4} L^2 H$
Prisma Rectangular	6	$L^2 H$
Prisma Hexagonal	8	$\frac{3\sqrt{3}}{2} L^2 H$
Dodecaedro Rómbico	12	$0.471L^3$
Tetrakaidecaedro	14	$11.30L^3$

Tabla 5.1. Poliedros que al empacarse ocupan todo el espacio. Tomado de “Cellular Solids”⁴⁰. L es la longitud de la arista y H es la altura (en el caso de los prismas).

Para acercarse a la forma de la celda de un sólido celular es necesario ver la forma de la celda ó medirla. En este estudio se escogió el *Tetrakaidecaedro* (ver figura 5.1) como una primera buena aproximación a la morfología de la celda.

³⁸ OERTEL, G., “Handbook Polyurethane”, 2da edición, Hanser Publishers 1993, p 266.

³⁹ GIBSON, L, ASHBY, M., “Cellular Solids”, Pergamon, 1988, p 18.

⁴⁰ GIBSON, L, Et al. p 24.

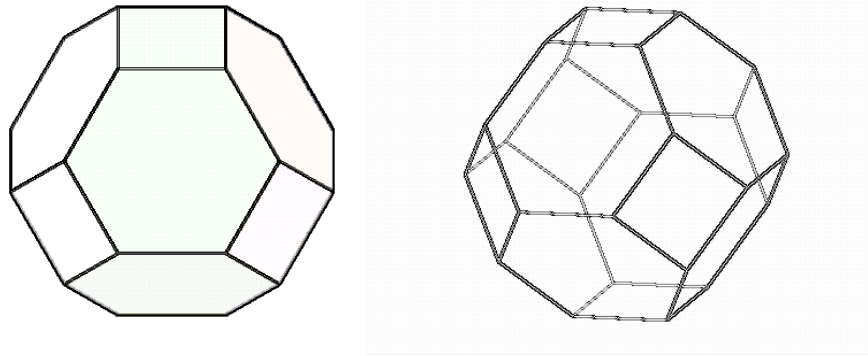


Figura 5.1. Tetrakaidecaedro. Fuente: Autor.

En la figura 5.1 se muestran los dos tipos de caras del poliedro, las cuadradas y las hexagonales, ambos polígonos regulares. El área de cada tipo de cara puede ser determinada con facilidad si se conoce la longitud L de la arista.

El tamaño de la celda de poliuretano rígido está alrededor de $200\mu\text{m}$, el cual equivale a $2\sqrt{2}L$, tal como se ve en la figura 5.2. El valor de L es de $70.71\mu\text{m}$

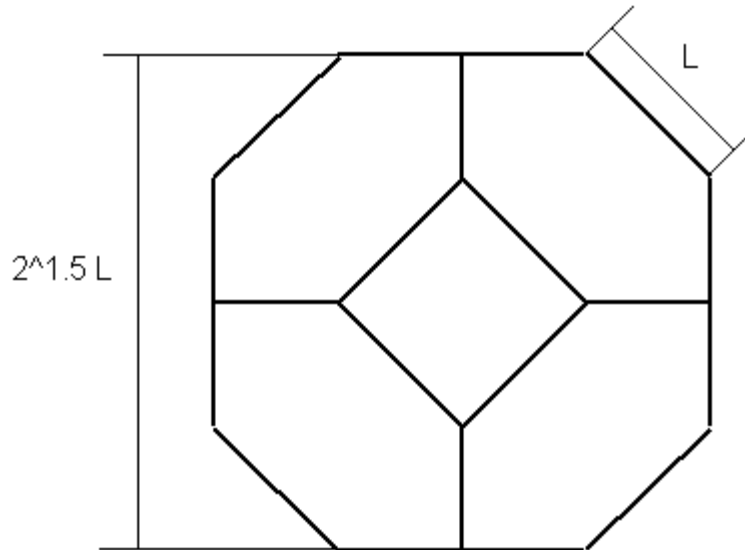


Figura 5.2. Vista frontal y dimensiones del Tetrakaidecaedro. Fuente: Autor.

El valor del espesor de la cara se puede determinar gracias a la fracción vacía de la espuma, la cual se define como:

$$\frac{\rho_{\text{Espuma}}}{\rho_{\text{PU}}} = 1 - \phi \quad (5.1)$$

Donde ρ_{Espuma} es la densidad de la espuma y ρ_{PU} es la densidad del poliuretano sólido. Esta ecuación es equivalente a la ecuación 5.2.

$$\phi = \frac{V_{Vacio}}{V_{Total}} \quad (5.2)$$

De la tabla 5.1 se sabe que:

$$V_{Total} = \frac{11.31}{(2\sqrt{2})^3} H^3 \quad (5.3)$$

$$V_{Total} = \frac{11.31}{(2\sqrt{2})^3} (H - t_{PU})^3 \quad (5.4)$$

Donde t_{PU} es el espesor de la cara, que es poliuretano sólido. De las ecuaciones 5.2 a 5.4 se puede hallar el espesor de la cara de la celda, una vez conocida la fracción vacía ϕ y el tamaño de la celda H .

$$t_{PU} = H \left(1 - \phi^{1/3} \right) \quad (5.5)$$

5.2 Supuestos del modelo

A partir de las propiedades de transporte y la solubilidad del agente soplante en el poliuretano se pueden obtener las propiedades de transporte del agente soplante en la espuma, en contra de las propiedades de transporte en el polímero.

Para ello se asume lo siguiente.

- La composición del gas dentro de la celda es homogénea. La masa se transfiere mucho más rápido en el gas que dentro del polímero, por lo que la concentración dentro de la celda se puede suponer constante.
- La difusión se realiza perpendicular a la pared de la celda, despreciando efectos de borde. La relación de aspecto de la celda (espesor de la lámina dividido por el área transversal) es tan pequeña que la transferencia en direcciones distintas a la perpendicular se pueden despreciar, por tanto:

$$R_{Aspecto} = \frac{t_{PU}}{A_{Transversal}} \quad (5.6)$$

- c. La difusividad y la densidad son constantes dentro de la pared de la celda. Lo cual es un supuesto de los experimentos de sorción diferencial, y se va a seguir suponiendo así.
- d. Hay equilibrio en la interfase. Es decir, se puede aplicar la ley de Henry en el borde de la pared de la celda. De esta manera se puede afirmar que la composición en las 14 caras interiores de una celda es la misma.
- e. La fase gaseosa se comporta como un gas ideal. Lo cual es razonable para las bajas presiones a las cuales ocurre el fenómeno de la difusión del agente soplante.

5.3 Circuito difusivo equivalente

En una pared plana con presiones parciales de agente soplante P1 y P2 a cada lado de la pared:

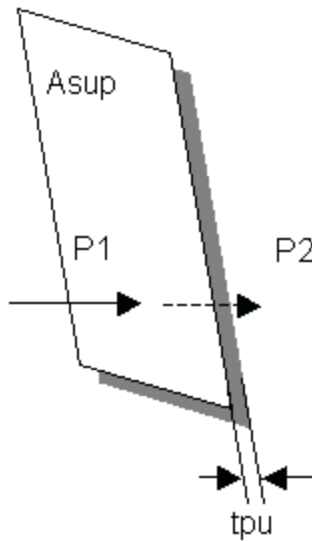


Figura 5.3. Difusión en pared plana. Fuente: Autor.

Con la resistencia a la transferencia de masa, tal como se define en la sección 2.4, se pueden definir resistencias en los dos tipos de paredes existentes la cuadrada (pared alfa, α) y la hexagonal (pared beta, β):

$$j = \frac{(P1 - P2)}{R_{Tr.Masa}} \quad (5.7)$$

$$R_{Tr.Masa} = \frac{t_{PU}}{A_{sup} \rho_{PU} D_{PU} k} \quad (5.8)$$

Donde A , ρ y D son área superficial, densidad, difusividad, y su subíndice indica la sustancia de la cual son propiedad. El factor k está definido en el capítulo 4, sección de solubilidad de agentes soplantes en polímeros. Las ecuaciones 5.7 y 5.8 forman la solución en pared plana de la ley de Fick para un material isotrópico.

Hay que anotar que en el denominador de la ecuación 5.8 aparece el producto entre la difusividad y la solubilidad. Este producto es la permeabilidad, y es un parámetro utilizado para comparar el desempeño de distintos agentes soplantes. Si la permeabilidad es más alta, la resistencia a la transferencia de masa es menor, y se difundirá más rápidamente el agente soplante.

Se puede hallar una resistencia equivalente para un circuito de difusión, tal como se vio en la sección 2.4. La geometría del tetrakaidecaedro se puede aprovechar para formar el circuito mostrado en la figuras 5.4 y 5.5.

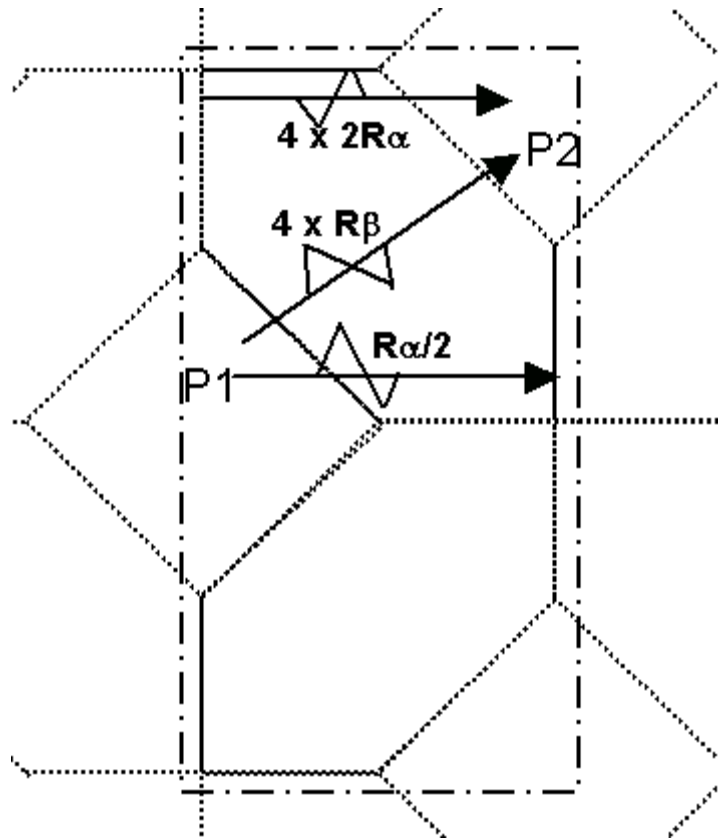


Figura 5.4. Circuito difusivo equivalente, vista lateral. $R\alpha$ y $R\beta$ hacen referencia al tipo de superficie que debe atravesar el agente soplante. Fuente: Autor.

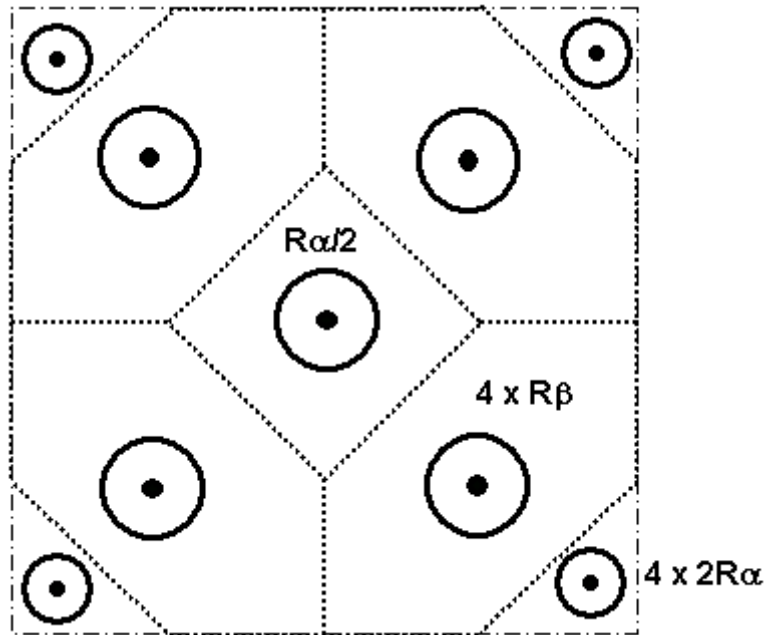


Figura 5.5. Circuito de difusión, vista frontal, donde se pueden apreciar las 9 resistencias.
Fuente: Autor.

El volumen de control escogido va desde el centro de una celda, hasta la mitad de la pared de la siguiente, incluyendo exactamente la mitad de dicha celda y cuatro pedazos de celdas aledañas que no alcanzan a formar una segunda celda, pero que forman un volumen de dimensiones $H/2$ (la mitad del tamaño de la celda) de largo, H de alto y de ancho. La resistencia equivalente cumple que:

$$j_{\text{VolumenControl}} = \frac{(P_1 - P_2)}{R_{\text{Equivalente}}} = \frac{D_{\text{Esp}} H^2 PM_{\text{AS}} (P_1 - P_2)}{RT \left(\frac{H}{2}\right)} \quad (5.9)$$

Donde D_{Esp} es la difusividad de la espuma, R es la constante de los gases, PM_{AS} es el peso molecular del agente soplante y T es la temperatura en Kelvin. El producto $\frac{PM_{\text{AS}}}{RT}$ sale de la ley de los gases ideales:

$$\frac{PM_{\text{AS}} P_i}{RT} = \frac{PM_{\text{AS}} n_i}{V} = C_i \quad (5.10)$$

Esta es la definición de la concentración de agente soplante (masa por unidad de volumen) a una presión parcial P_i y una temperatura T . Las resistencias individuales están dadas por:

MIM-2005-1-26

$$R_{\alpha} = \frac{t_{PU}}{A_{\alpha} \rho_{PU} D_{PU} k} \quad (5.11)$$

$$R_{\beta} = \frac{t_{PU}}{A_{\beta} \rho_{PU} D_{PU} k} \quad (5.12)$$

Donde:

$$A_{\alpha} = L^2 \quad (5.13)$$

$$A_{\alpha} = \frac{3\sqrt{3}}{4} L^2 \quad (5.14)$$

Las formas de la resistencia α se deben a que en el caso de la resistencia central, solo debe cruzar la mitad del espesor, $t_{PU}/2$, y en los vértices solo cruza la mitad del espesor, pero su área de transferencia es la cuarta parte $A_{\alpha}/4$.

De acuerdo con el modelo de difusión, el recíproco de la resistencia equivalente es la suma de los recíprocos de las resistencias individuales, para un arreglo en paralelo como el que muestran las figuras 5.4 y 5.5.

$$\frac{1}{R_{\text{Equivalente}}} = \sum_i \frac{1}{R_i} = \frac{2}{R_{\alpha}} + \frac{4}{R_{\beta}} + \frac{4}{2R_{\alpha}} = \frac{4}{R_{\alpha}} + \frac{4}{R_{\beta}} = \frac{4A_{\alpha} k \rho_{PU} D_{PU}}{t_{PU}} + \frac{4A_{\beta} k \rho_{PU} D_{PU}}{t_{PU}} \quad (5.15)$$

$$R_{\text{Equivalente}} = \frac{t_{PU}}{4(A_{\alpha} + A_{\beta}) k \rho_{PU} D_{PU}} \quad (5.16)$$

Al combinar las ecuaciones 5.9 y 5.16 se obtiene que la difusividad de la espuma está dada por la siguiente ecuación:

$$D_{\text{Esp}} = \frac{2(A_{\alpha} + A_{\beta}) k R T \rho_{PU} D_{PU}}{t_{PU} \text{HPM}_{AS}} \quad (5.17)$$

La difusividad del agente soplante en la espuma, tal como se muestra en la ecuación 5.17 se puede entender como la tasa de transferencia de agente soplante a través de un área transversal unitaria de espuma de poliuretano, dividida entre el gradiente de concentración espacial de agente soplante en fase gaseosa.

5.4 Ejemplo de uso del modelo: Desorción en una esfera de espuma sometida a condiciones ambientales

5.4.1 Planteamiento del problema

Se prepara una espuma con la formulación mostrada en el anexo B y una esfera de 2 pulgadas de diámetro se retira y se deja a condiciones de temperatura de 23°C en una atmósfera libre de agente soplante (en este caso HCFC 141b) que se purga para que no se acumule y mantenga la presión parcial de agente soplante en el exterior de la esfera en cero (ver figura 5.6). La presión parcial de agente soplante dentro de la espuma es de 0.5 atmósferas al inicio de la desorción.

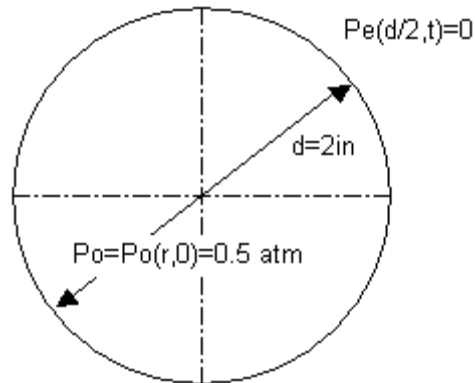


Figura 5.6. Esquema del ejemplo de desorción. Fuente: Autor.

5.4.2 Segunda ley de Fick y condiciones de borde e iniciales

Para una geometría esférica, sujeta a las suposiciones de la sección 5.2, y que el cambio de la presión se va a dar solo en dirección radial, la segunda ley de Fick toma la forma de la ecuación 5.18.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{Esp} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (5.18)$$

C es la concentración del agente soplante (masa por unidad de volumen gaseoso). Utilizando la ecuación 5.10, se llega a:

MIM-2005-1-26

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D_{\text{Esp}} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial P}{\partial r} \right) \quad (5.19)$$

Reemplazando la ecuación 5.20 en la 5.19 se llega a una forma mucho más conocida de la segunda ley de Fick.

$$u = Pr \quad (5.20)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_{\text{Esp}} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \right) \quad (5.21)$$

Las condiciones iniciales (ecuación 5.22) y de borde (ecuaciones 5.23 y 5.24) se ajustan para este cambio de variables.

$$u(r,0) = rP_0 \quad (5.22)$$

$$u(0, t > 0) = 0 \quad (5.23)$$

$$u(d/2, t > 0) = 0 \quad (5.24)$$

5.4.3 Solución

Crank⁴¹ resuelve este problema y determina que el incremento fraccional de masa está dado por la ecuación 5.25.

$$\frac{M}{M_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-4D_{\text{Esp}} n^2 \pi^2 t / d^2) \quad (5.25)$$

Donde M es la masa de agente soplante en fase gaseosa emitida al tiempo t y M_{∞} es la masa total de agente soplante en fase gaseosa emitida (la cantidad total al inicio, si se prefiere). Sin embargo, parte del agente soplante reside en el poliuretano, disuelto.

La masa de agente soplante inicial en fase gaseosa está dada por la ecuación 5.26.

$$M_{\text{Gas. AS}_0} = \frac{P_0 P M_{\text{AS}} V_{\text{Vacio}}}{RT} = M_{\infty} \quad (5.26)$$

La masa de agente soplante en fase gaseosa dentro de la espuma al tiempo t es:

⁴¹ CRANK, J, Op Cit, pp 90,91.

MIM-2005-1-26

$$M_{\text{Gas.AS}_t} = \frac{PM_{\text{AS}}}{RT} \int_{V_{\text{Vacio}}} P_{\text{AS}}(x, t) dV_{\text{Vacio}} = M_{\infty} - M \quad (5.27)$$

Combinando las ecuaciones 5.26 y 5.27 se obtiene el incremento fraccional de masa de agente soplante en fase gaseosa:

$$\frac{M}{M_{\infty}} = 1 - \frac{\int_{V_{\text{Vacio}}} P_{\text{AS}}(x, t) dV_{\text{Vacio}}}{P_0 V_{\text{Vacio}}} \quad (5.28)$$

En este caso, el interés reside en determinar las emisiones totales de agente soplante, es decir, hay que tener en cuenta de alguna manera la masa de agente soplante disuelta en el poliuretano. Las ecuaciones 5.29 y 5.30 definen las masas inicial y al tiempo t de agente soplante total, teniendo en cuenta que para una presión parcial P_{AS} hay una fracción másica de agente soplante en poliuretano w_{AS} , que están relacionadas por la solubilidad k .

$$M_{\text{Total.AS}_0} = \frac{P_0 PM_{\text{AS}} V_{\text{Vacio}}}{RT} + P_0 \frac{V_{\text{Vacio}}}{\phi} k \rho_{\text{Esp}} = M'_{\infty} \quad (5.29)$$

$$M_{\text{Total.AS}_t} = \left(\frac{PM_{\text{AS}}}{RT} + \frac{k \rho_{\text{Esp}}}{\phi} \right) \int_{V_{\text{Vacio}}} P_{\text{AS}}(x, t) dV_{\text{Vacio}} = M'_{\infty} - M' \quad (5.30)$$

Si se dividen las cantidades M' y M'_{∞} se obtiene el incremento fraccional de masa de agente soplante en fase gaseosa y disuelto en el polímero:

$$\frac{M'}{M'_{\infty}} = \frac{\left(\frac{PM_{\text{AS}}}{RT} + \frac{k \rho_{\text{Esp}}}{\phi} \right) \left(P_0 V_{\text{Vacio}} - \int_{V_{\text{Vacio}}} P_{\text{AS}}(x, t) dV_{\text{Vacio}} \right)}{\left(\frac{PM_{\text{AS}}}{RT} + \frac{k \rho_{\text{Esp}}}{\phi} \right) P_0 V_{\text{Vacio}}} = 1 - \frac{\int_{V_{\text{Vacio}}} P_{\text{AS}}(x, t) dV_{\text{Vacio}}}{P_0 V_{\text{Vacio}}} \quad (5.31)$$

Que es igual al incremento fraccional de masa de agente soplante en fase gaseosa.

La figura 5.7 muestra el incremento fraccional de masa para el problema, la tabla 5.2 muestra los valores de los parámetros calculados para este problema acorde a los valores obtenidos en el capítulo 4 para solubilidad y difusividad de HCFC 141b en poliuretano y finalmente la figura 5.8 muestra la masa total emitida por la espuma en función del tiempo.

Los resultados que se obtienen de este análisis pueden servir para estimar el tamaño óptimo al que se debe despedazar la espuma al destruir una nevera para que la difusión sea corta y se puedan recuperar los agentes soplantes dañinos sin ser emitidos a la atmósfera.

Difusividad poliuretano	<i>Dpu</i>	4,20	m ² /s x 10 ¹⁵
Densidad del poliuretano	<i>rho pu</i>	1203,00	kg/m ³
Tamaño de la celda	<i>H</i>	200,00	micras
Longitud de la arista	<i>L</i>	70,71	micras
Densidad de la espuma	<i>rho esp</i>	50,00	kg/m ³
Fracción vacía de la espuma	<i>phi</i>	0,958	
Espesor de la cara de la celda	<i>tpu</i>	2,81	micras
Solubilidad k	<i>k</i>	0,28	l/atm
Constante de los Gases	<i>R</i>	0,08	m ³ atm/kmolK
Temperatura absoluta	<i>T</i>	296,15	K
Peso molecular del agente soplante	<i>PMas</i>	116,95	kg/kmol
Area alfa	<i>Aa</i>	5000,00	micras ²
Area beta	<i>Ab</i>	6495,19	micras ²
Difusividad de la espuma	<i>Desp</i>	1,19	m ² /s x 10 ¹¹

Tabla 5.2. Propiedades del ejercicio.

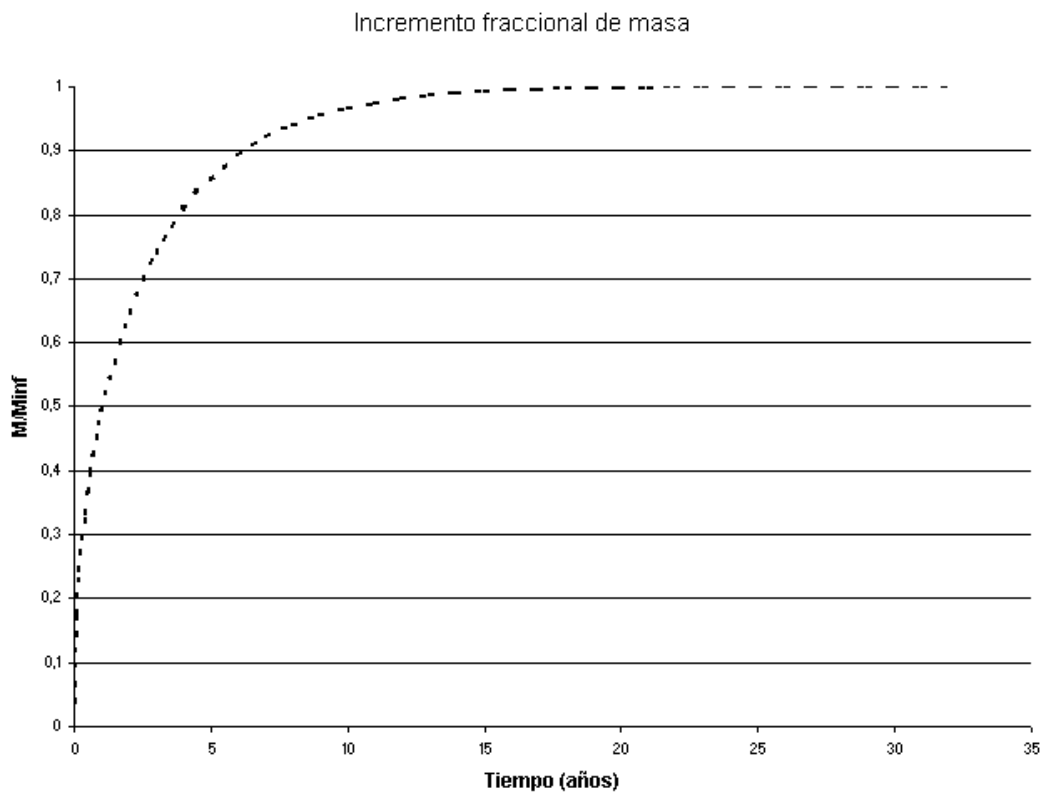


Figura 5.7. Incremento fraccional de masa del problema. Fuente: Autor.

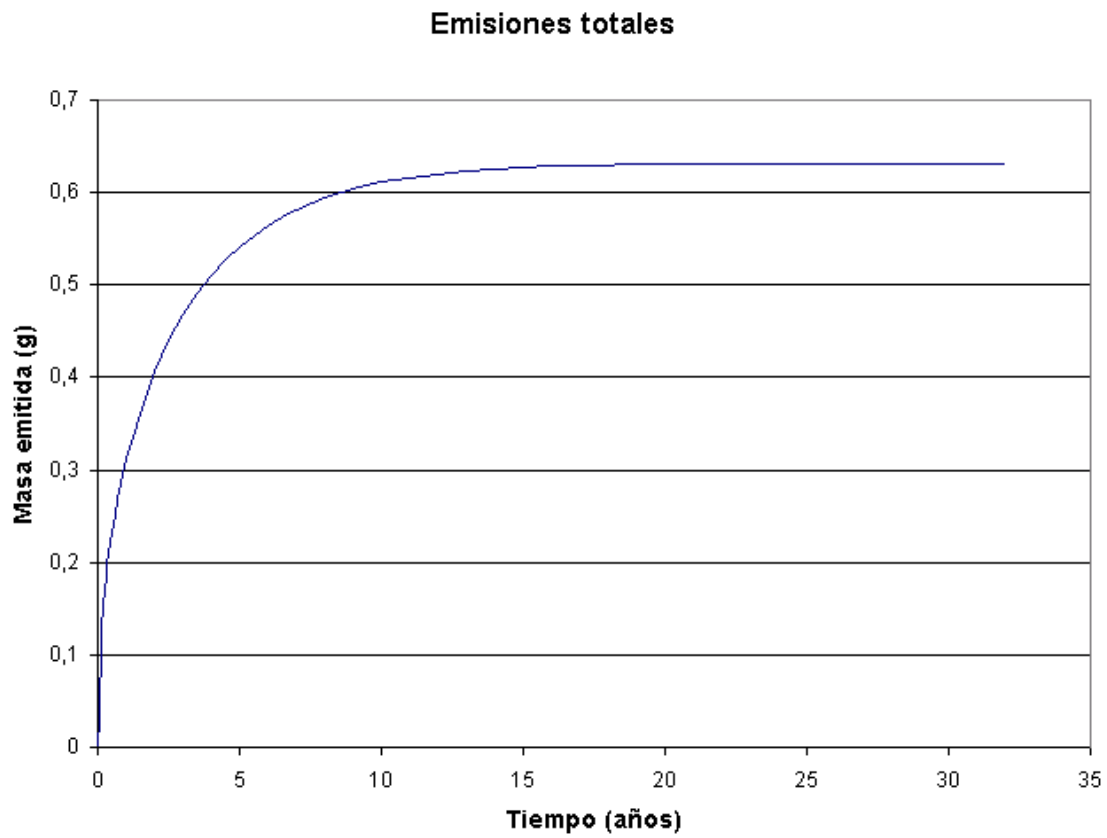


Figura 5.8. Emisiones de agente soplante. Fuente: Autor.

Capítulo 6

Conclusiones

Se construyó y probó un equipo para medir la difusividad y solubilidad de gases en sólidos ó líquidos (polímeros) y se implementó una metodología para realizar la medición.

El equipo construido no solo sirve para mediciones del sistema analizado en esta tesis, sino que tiene un amplio rango de aplicaciones, como la medición de permeabilidades de películas de termoplásticos, como polietileno, poliestireno y PET a varios gases (que es de especial interés en el área de polímeros para empaques y embalajes) y permeabilidades de absorción y de desorción de materiales higroscópicos.

Se realizaron mediciones de difusividad y solubilidad para los agentes soplantes HCFC 141b y CFC 11 en una formulación de poliuretano rígido. Sin embargo, los resultados no muestran una diferencia marcada entre los tratamientos (presión y tipo de agente soplante).

Para llegar a resultados más significativos, es necesario ampliar las mediciones, de manera que se puedan llegar a conclusiones con significado estadístico.

Se comprobó que a los tiempos que ocurre la difusión en láminas de poliuretano, el polímero se comporta siempre como sólido elástico. La relajación, entendida como la tendencia a comportarse de la manera como se comportaría un polímero en estado cauchoso, no se da para los tiempos en los que ocurre la difusión. Los efectos debidos a los altos tiempos de difusión de agentes sonantes en espumas de poliuretano deben ser explicados por un modelo distinto al de la relajación.

Se planteó un modelo preliminar para estimar las emisiones de gases a través de espumas. En este modelo se asume isotropía de las propiedades de la espuma, lo cual no es siempre cierto⁴². EL uso de modelo aún debe ser comprobado experimentalmente y se le deben añadir correcciones para que pueda ser capaz de explicar la desorción de los agentes soplantes.

⁴² OERTEL, G., Op Cit, p 265.

Capítulo 7

Trabajo Futuro

Se deben realizar más mediciones para poder establecer diferencias estadísticas entre los tratamientos, de manera que se pueda afirmar ó no la diferencia entre las propiedades. De esta manera se puede llegar a tener evidencia estadística de las diferencias ó no diferencias de los tratamientos.

El diseño experimental se puede ampliar, de manera que otras variables puedan ser probadas y analizadas. Entre las adiciones puede estar el estudio de más agentes soplantes, como el HFC 245 fa, que es utilizado como agente soplante en los Estados Unidos, y los hidrocarburos, que son utilizados en Europa.

Se puede variar la formulación de poliuretano, para estudiar el efecto sobre la permeabilidad de los distintos reactivos disponibles en fabricación de espuma rígida. De igual manera se pueden realizar mediciones a temperaturas distintas de las propiedades de transporte.

El modelo para estimar las emisiones puede ser validado por medio de experimentos de envejecimiento acelerado. Dicha validación puede involucrar el cambio de forma de celda y tener en cuenta la anisotropía de la espuma rígida real.

Todos los trabajos que se pueden realizar se pueden encaminar al planteamiento, diseño y posterior puesta en marcha de plantas de destrucción de neveras en el país. También se puede enfocar el estudio en la optimización de formulaciones para mantener el desempeño térmico de sistemas de refrigeración a lo largo de su vida típica de uso.

Anexo A

EL EQUIPO DE MEDICIÓN

A continuación se muestran los diversos componentes del equipo de medición de permeabilidad. La figura A.1 muestra el esquema del equipo.

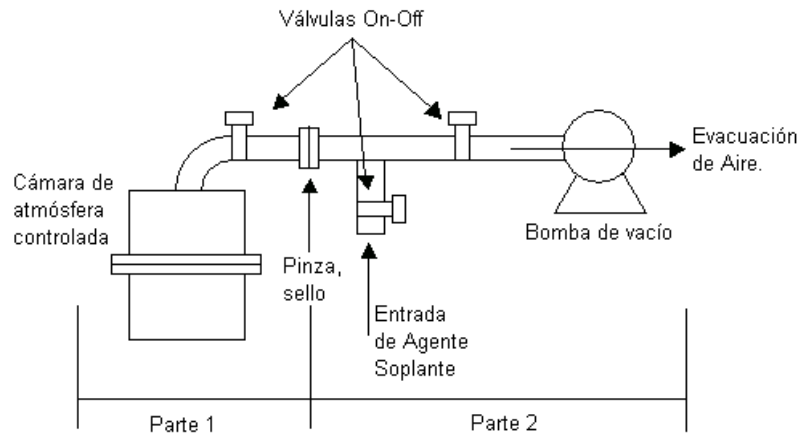


Figura A.1. Esquema del equipo de medición. Fuente: Autor.

La parte 1 del equipo es una botella de vidrio, con válvula de acero inoxidable, la figura A.2 muestra una botella:



Figura A.2. Botella de vidrio con válvula en acero inoxidable.

MIM-2005-1-26

Las uniones son con bridas, para evitar fugas e ingresos de gas. Estas botellas se unen a la parte 2 (figura A.3).



Figura A.3. Parte 2 del equipo. Sistema de carga de gases y medición de presión.

Este montaje tiene dos puertos adicionales al de la botella, uno que va a la bomba de vacío (Figura A.4) y otro al agente soplante (Figura A.5).

La bomba de vacío logra un vacío de 10^{-3} torr, más que suficiente para los requerimientos del experimento.



Figura A.4. Bomba de vacío.

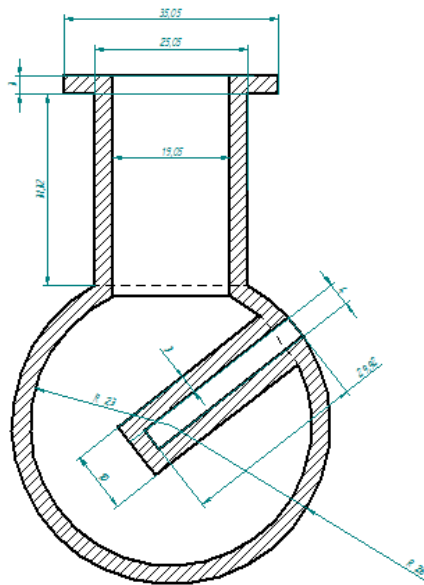


Figura A.5. Balón para la carga de gases. Fuente: Autor.

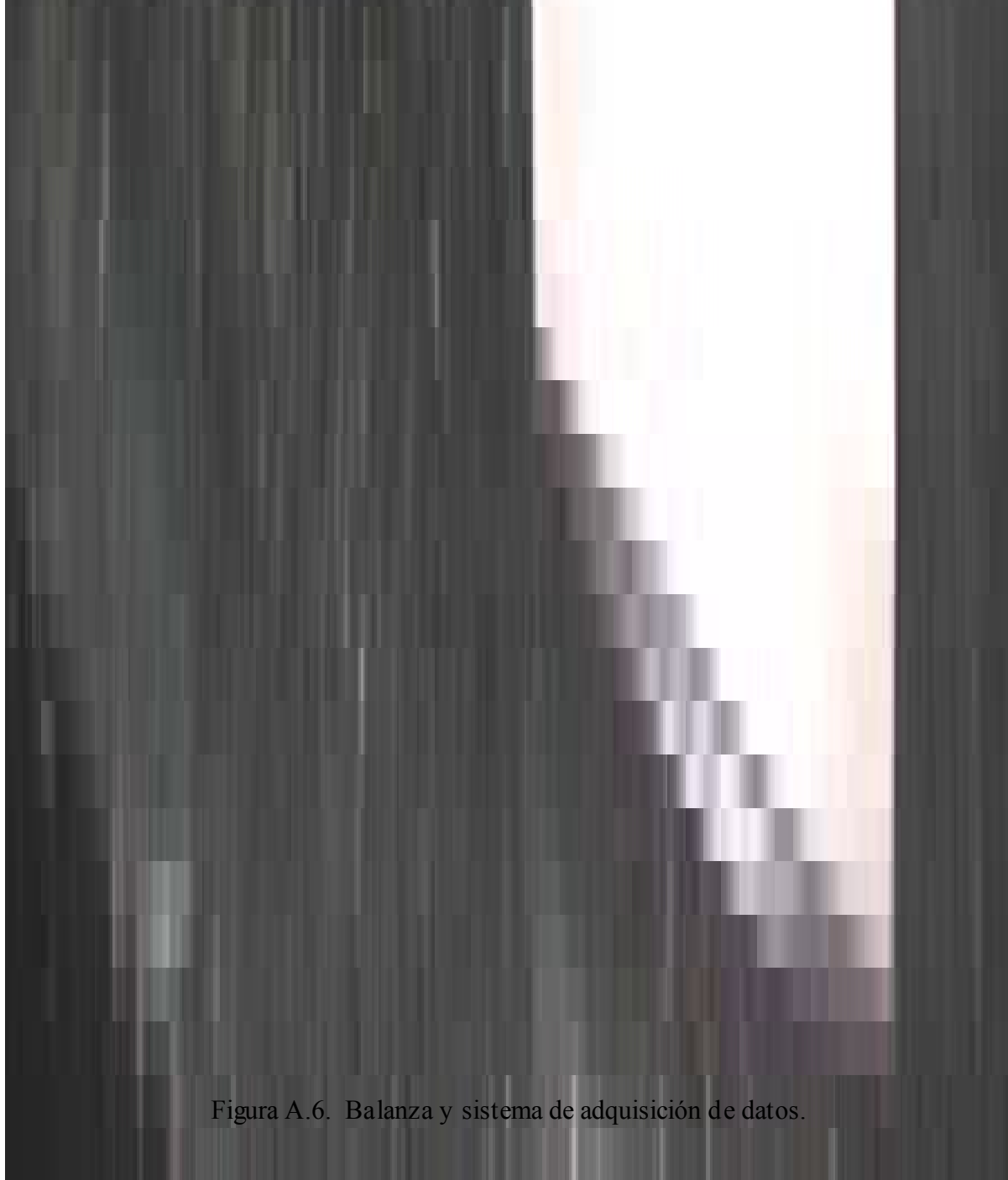


Figura A.6. Balanza y sistema de adquisición de datos.

La balanza tiene una precisión de 0.01 mg y el sistema de adquisición de datos toma un dato cada 10 segundos.

MIM-2005-1-26

Anexo B

FORMULACIONES DE POLIURETANO

La formulación de las láminas de poliuretano se muestra a continuación:

Reactivo	PPHP	Masa para 50 g de poliuretano
Voranol [#] 446	75.01	19.64 g
Voranol [#] 2110	24.99	6.54 g
PMDI	Índice = 1.05	23.81 g

Tabla B.1. Formulación de láminas.

La formulación de espumas para la prueba mecánico-dinámica, utilizada a manera de caracterización de la espuma, difiere en el hecho que debe tener el agente soplante incorporado, junto con surfactante y catalizador para que la espuma pueda ser formada de manera apropiada. La tabla B.2 muestra la formulación utilizada:

Reactivo	PPHP
Voranol [#] 446	75.01
Voranol [#] 2110	24.99
Polycat [%] 8	2.50
B-8427 ^{&}	1.99
HCFC 141b	27.50
PMDI	Índice = 1.05

Tabla B.2. Formulación de espuma rígida para análisis mecánico-dinámico.

[#] Marca registrada de The Dow Chemical Co.

[%] Tegostab, marca registrada de Goldschmidt Chemical Co.

[&] Marca registrada de Air Products Chemicals Inc.

MIM-2005-1-26

Anexo C

FIGURAS DEL EXPERIMENTO DE SORCIÓN DIFERENCIAL

De cada experimento se mostrarán los gráficos de masa registrada versus el tiempo experimental, la masa registrada versus la raíz del tiempo experimental y el gráfico de incremento fraccional de masa en función del tiempo con el ajuste según Levenberg-Marquardt.

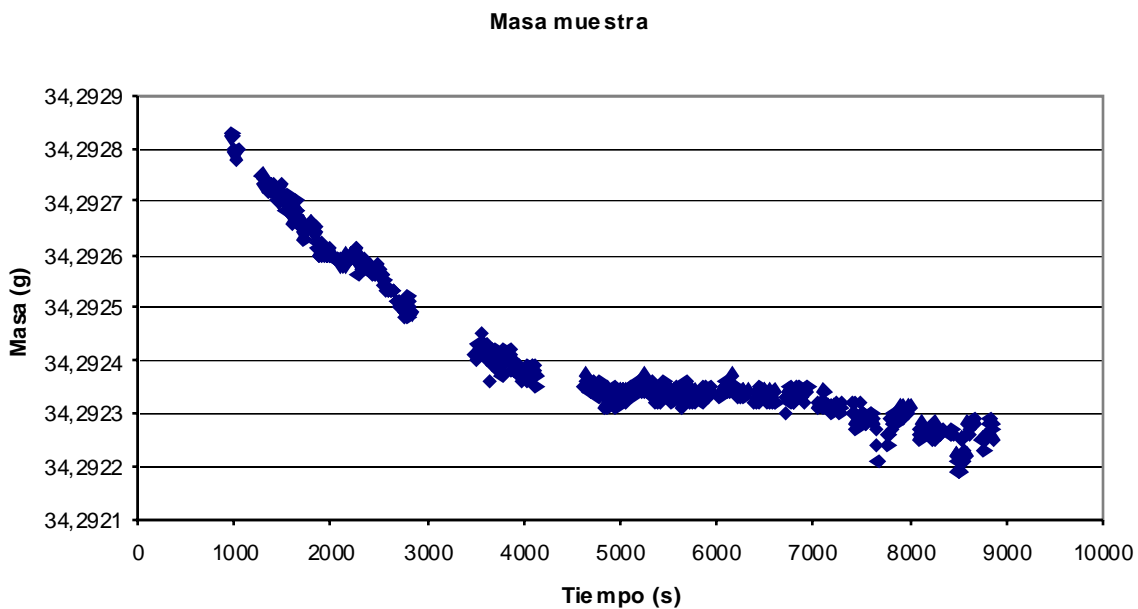


Figura C.1. Masa versus tiempo. Experimento 1. HCFC 141b.

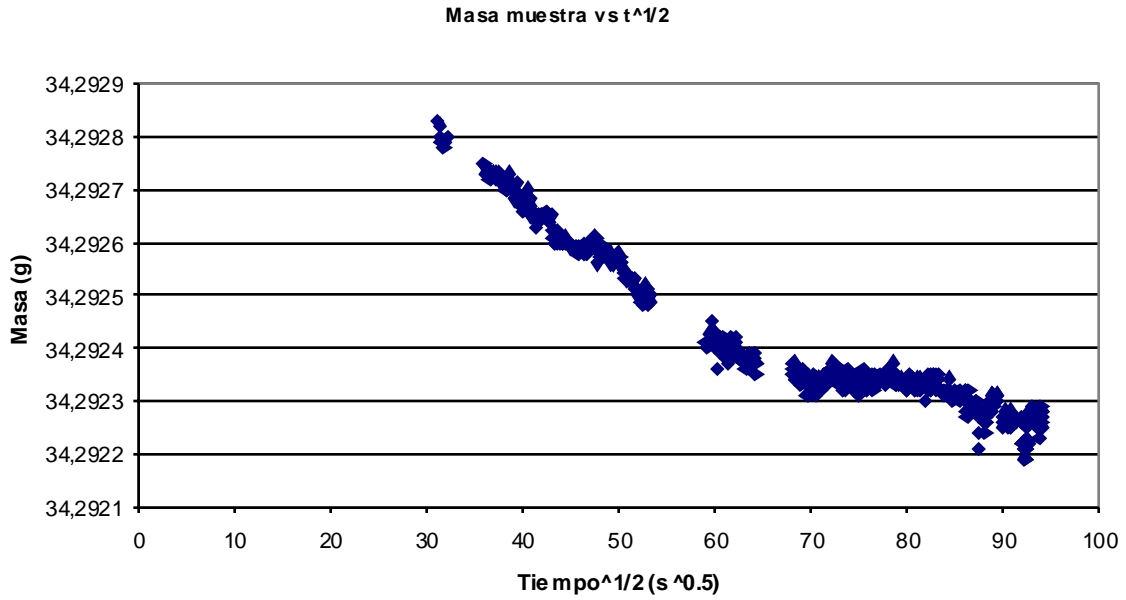


Figura C.2. Masa versus raíz de tiempo. Experimento 1. HCFC 141b.

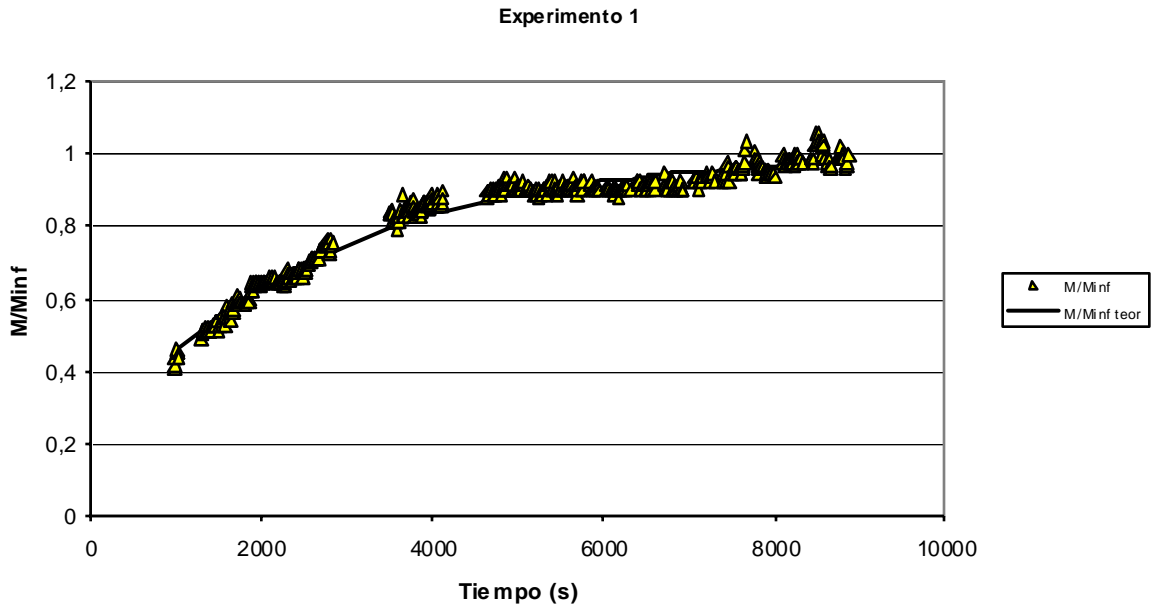


Figura C.3. Incremento Fraccional de Masa versus tiempo. Experimento 1. HCFC 141b.

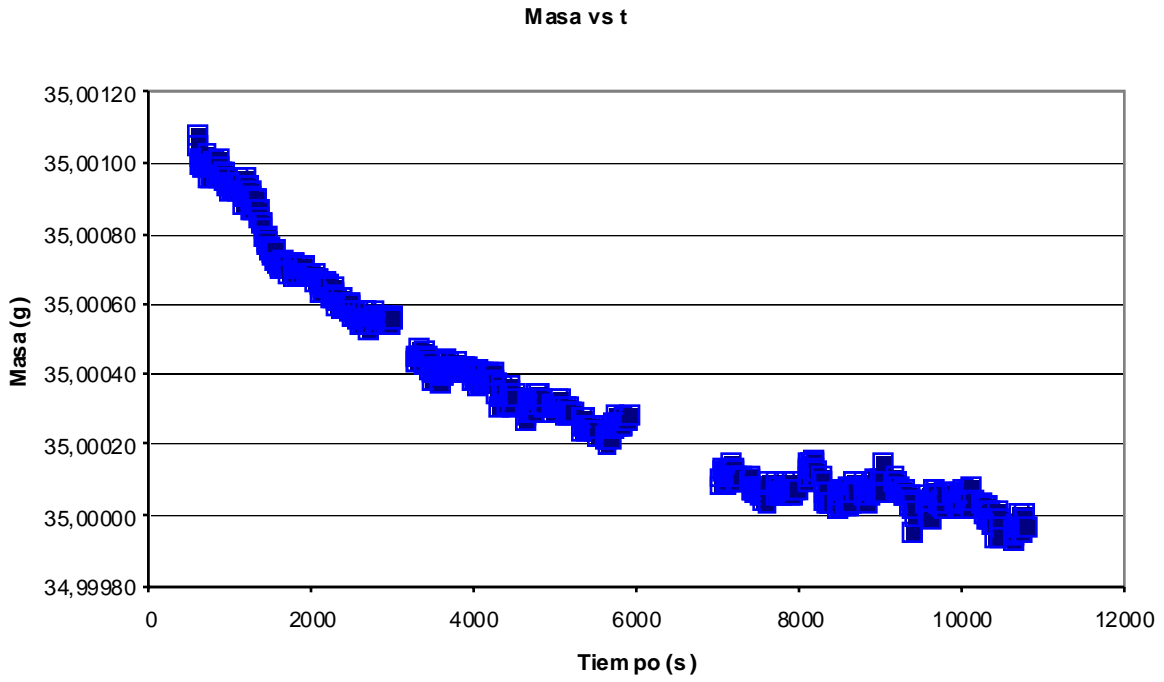


Figura C.4. Masa versus tiempo. Experimento 2. HCFC 141b.

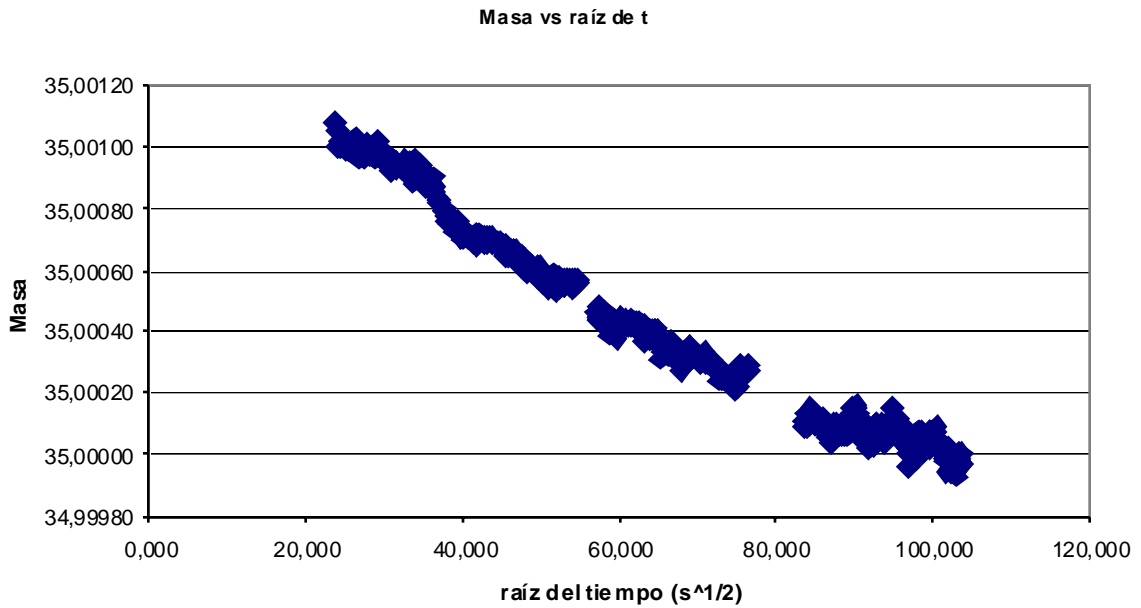


Figura C.5. Masa versus raíz de tiempo. Experimento 2. HCFC 141b.

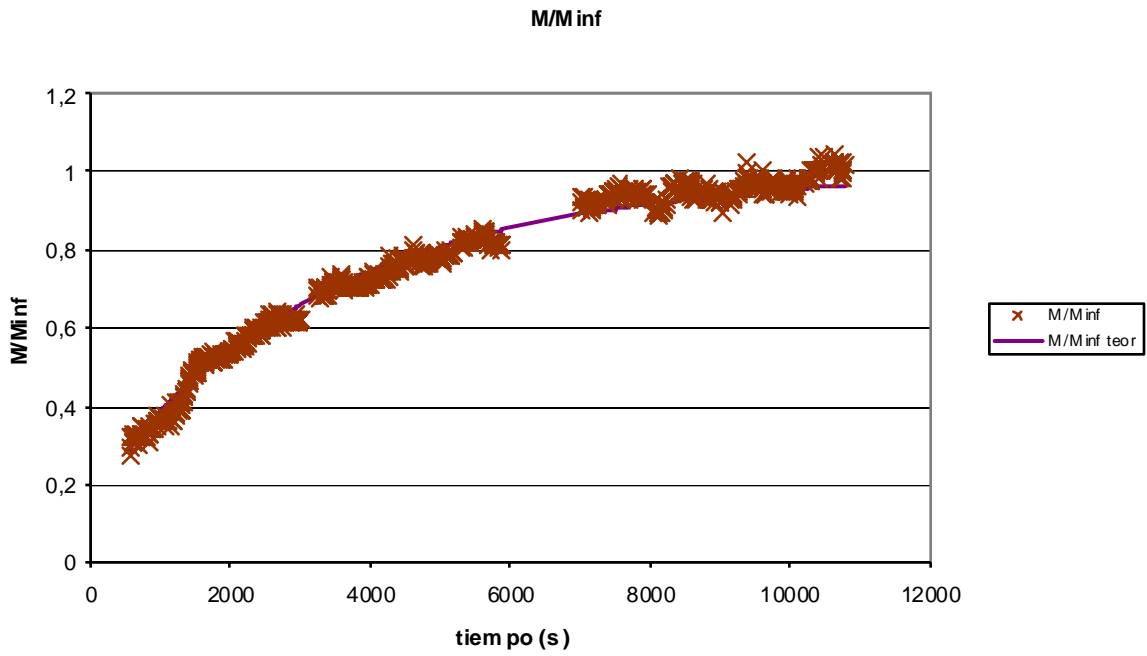


Figura C.6. Incremento fraccional de masa tiempo. Experimento 2. HCFC 141b.

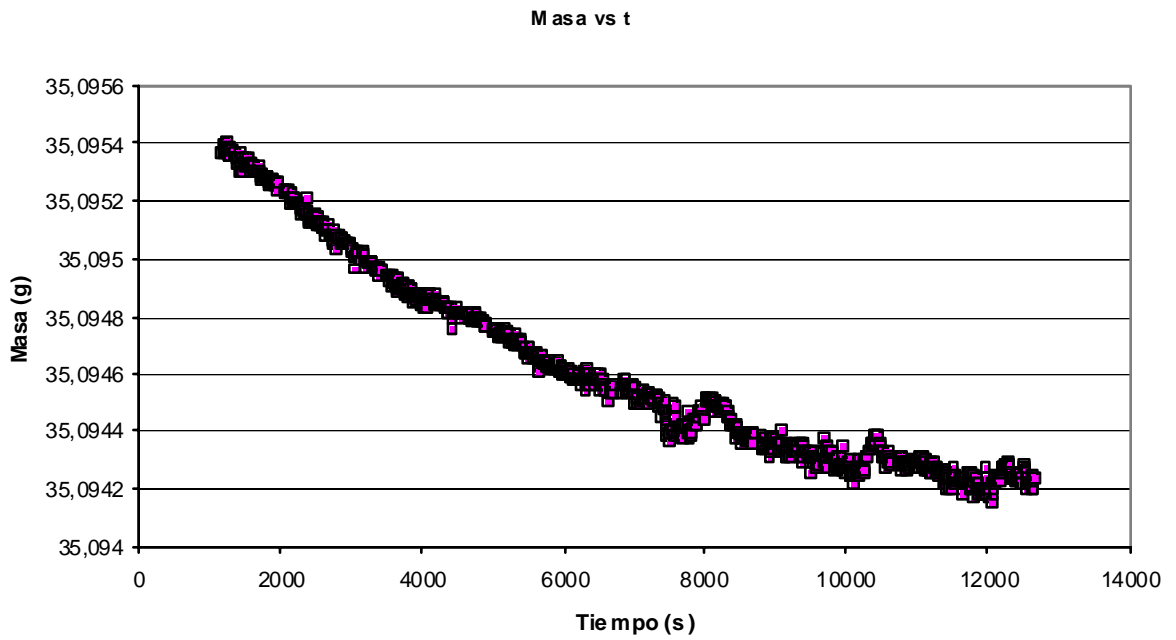


Figura C.7. Masa versus tiempo. Experimento 3. HCFC 141b.

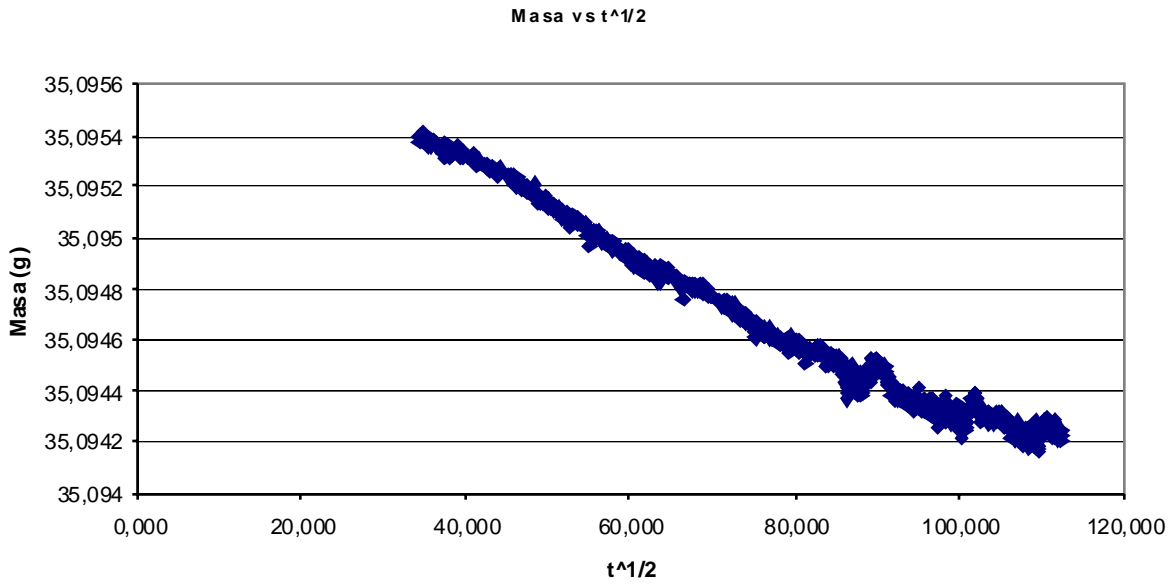


Figura C.8. Masa versus raíz de tiempo. Experimento 3. HCFC 141b.

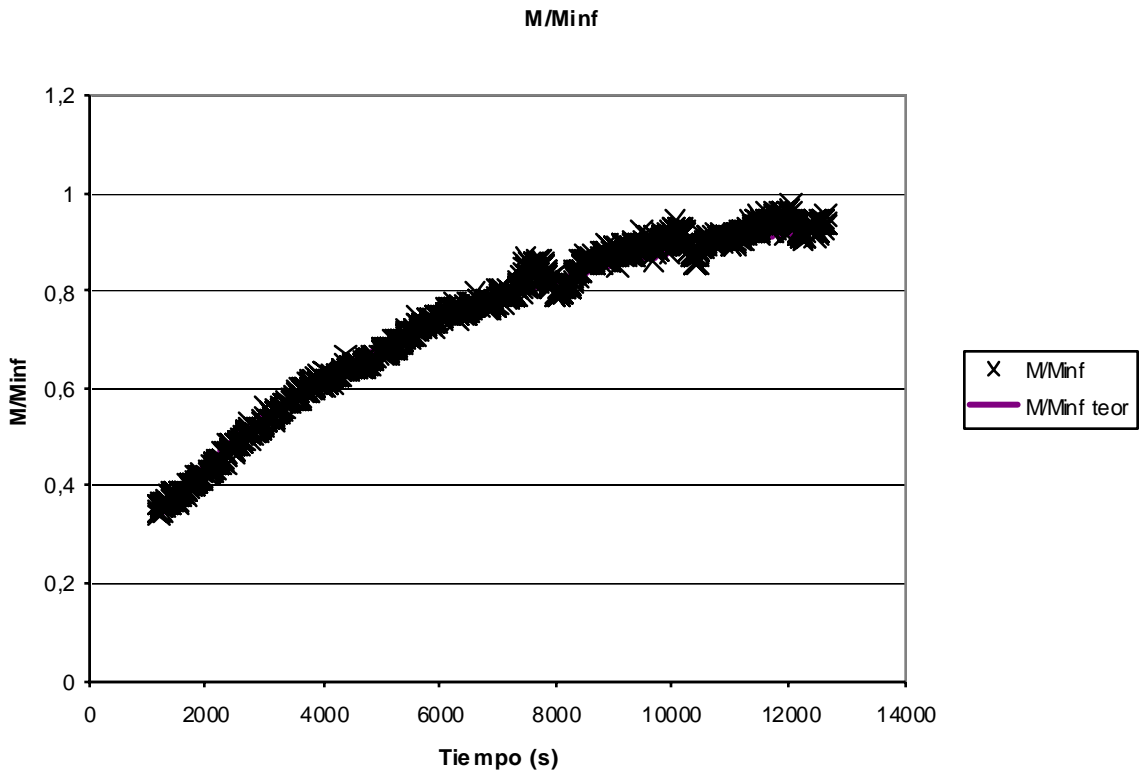


Figura C.9. Incremento fraccional de masa versus tiempo. Experimento 3. HCFC 141b.

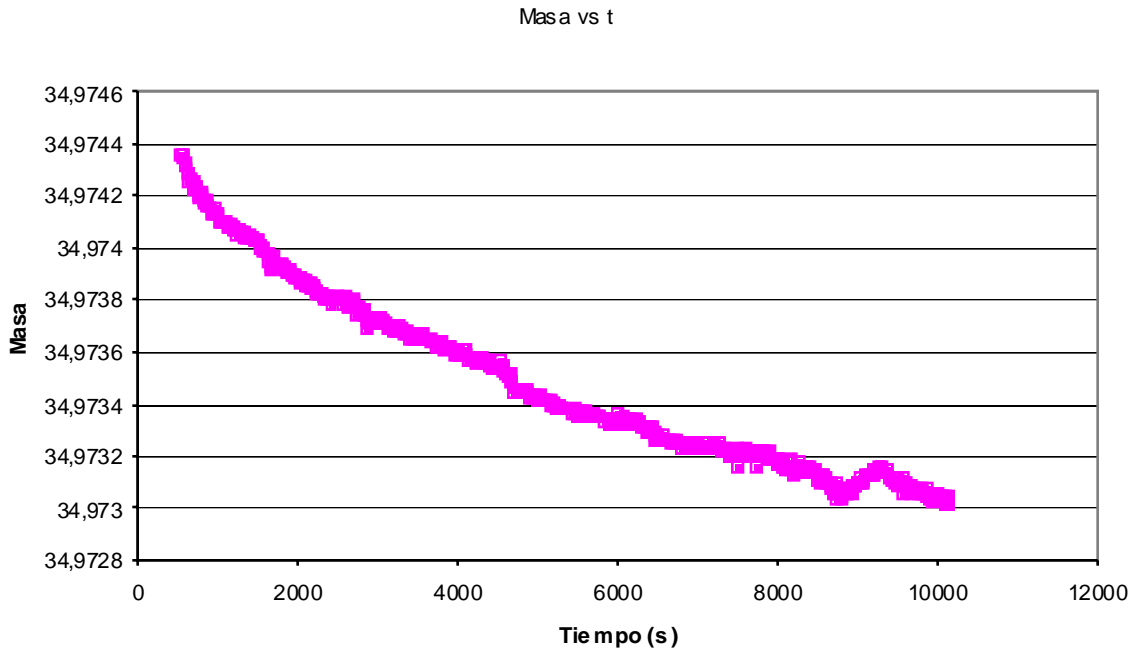


Figura C.10. Masa versus tiempo. Experimento 4. HCFC 141b.

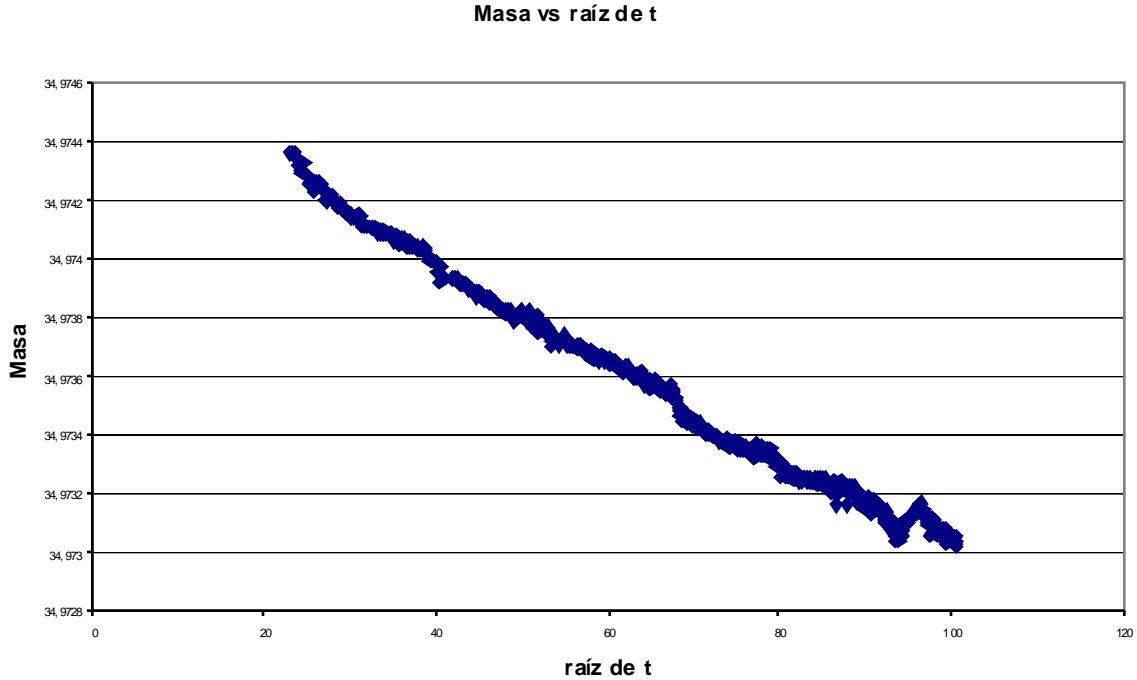


Figura C.11. Masa versus raíz de tiempo. Experimento 4. HCFC 141b.

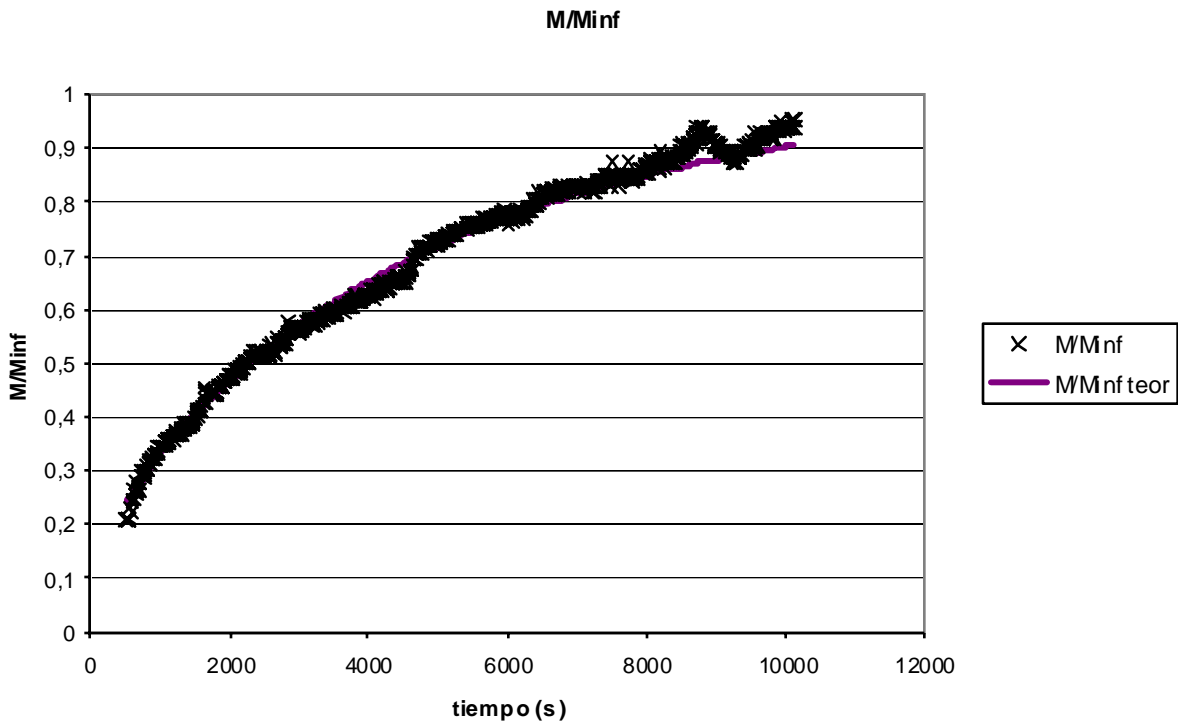


Figura C.12. Incremento fraccional de masa versus tiempo. Experimento 4. HCFC 141b.

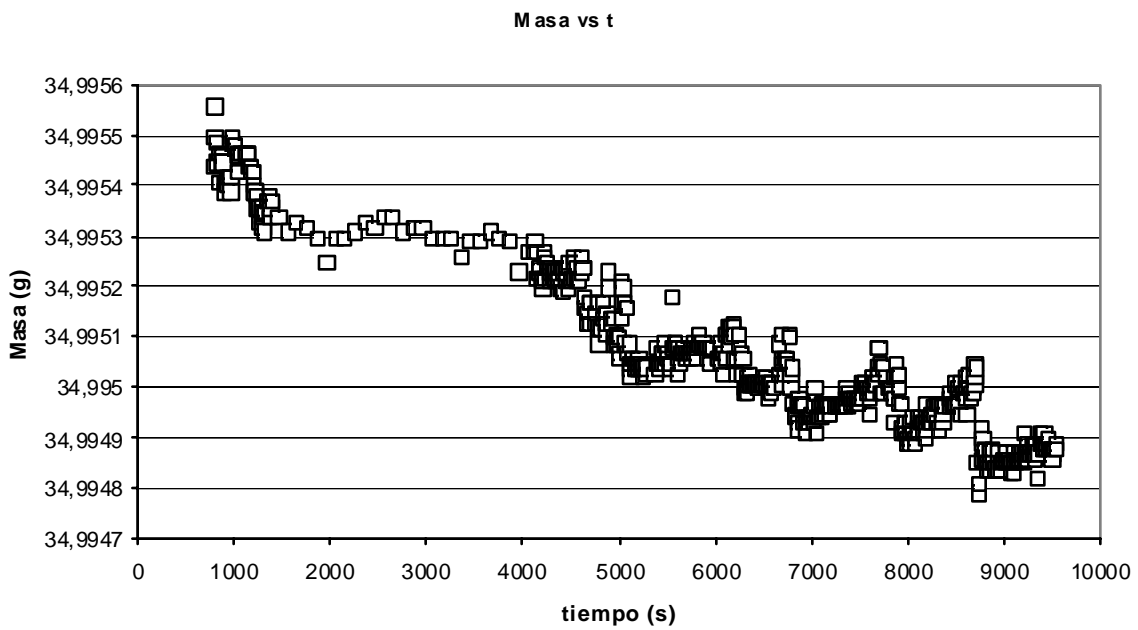


Figura C.13. Masa versus tiempo. Experimento 5. CFC 11.

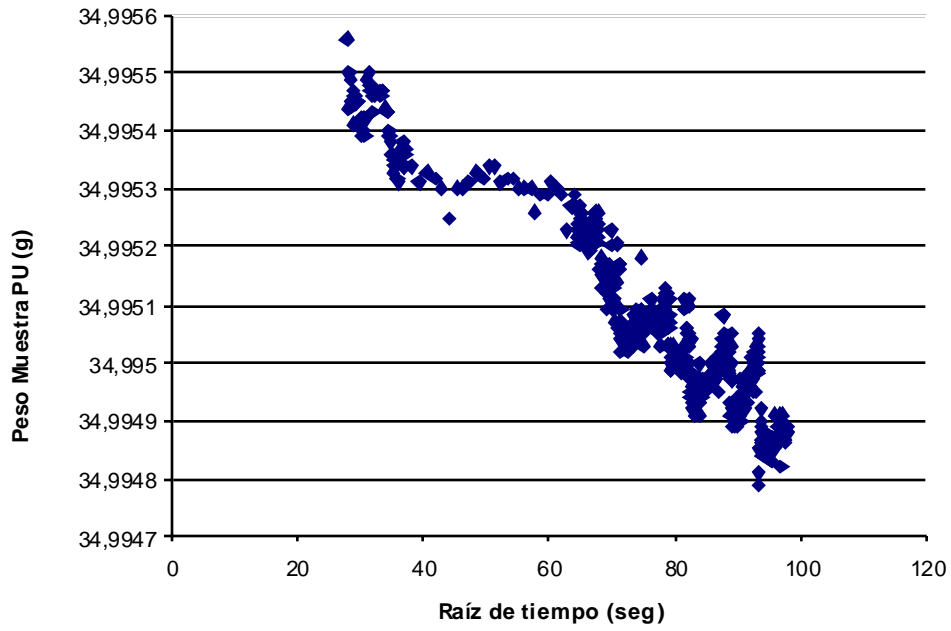


Figura C.14. Masa versus raíz de tiempo. Experimento 5. CFC 11.

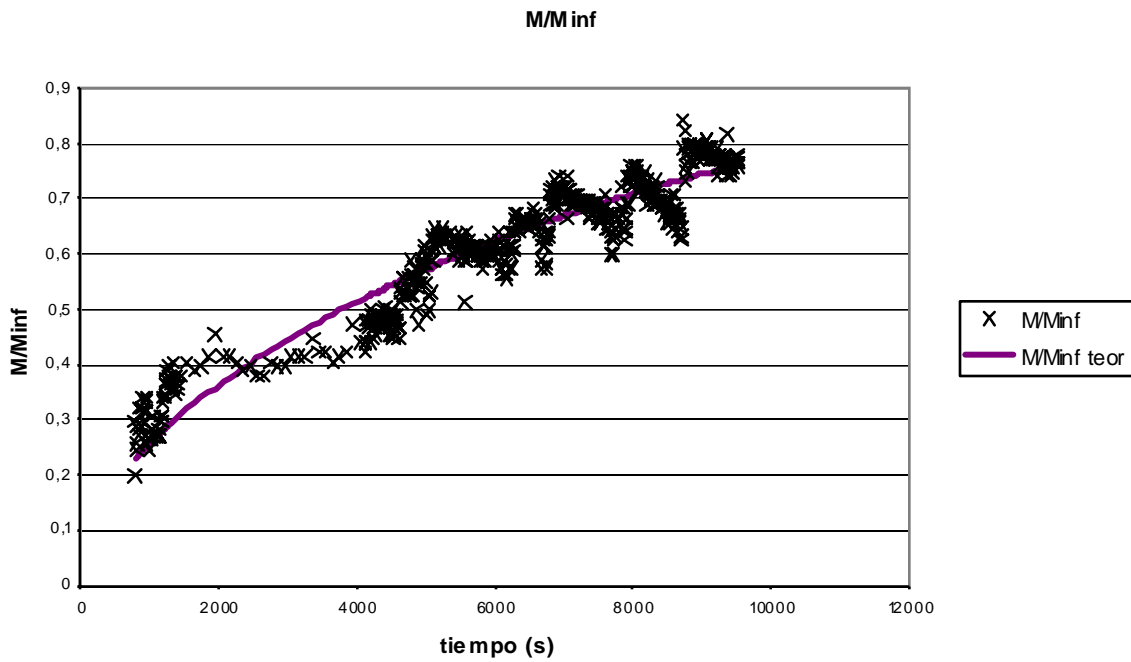


Figura C.15. Incremento fraccional de masa versus tiempo. Experimento 5. CFC 11.

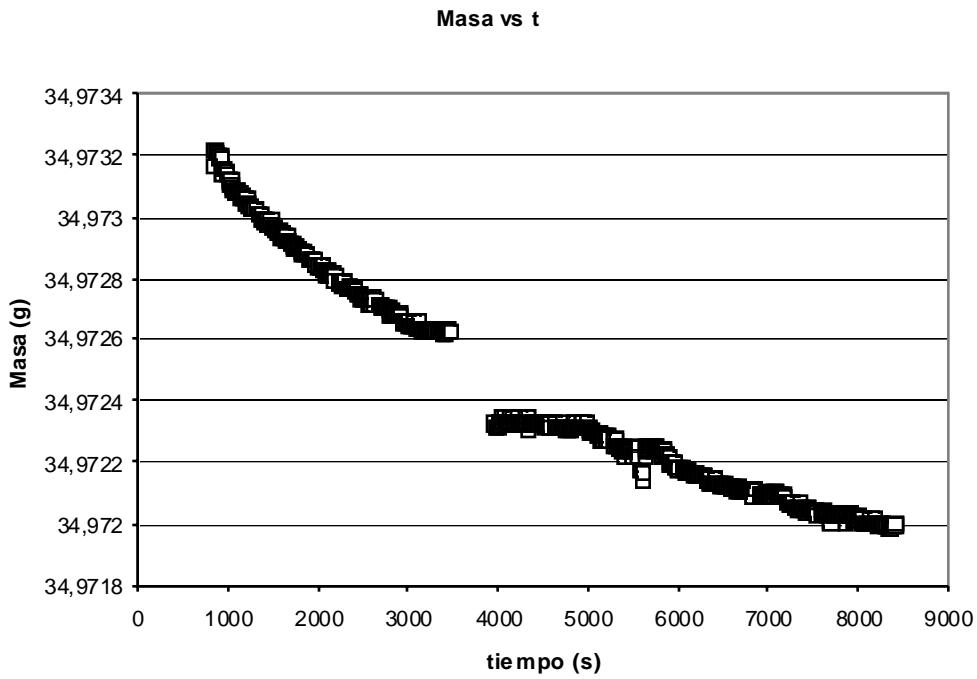


Figura C.16. Masa versus tiempo. Experimento 6. CFC 11.

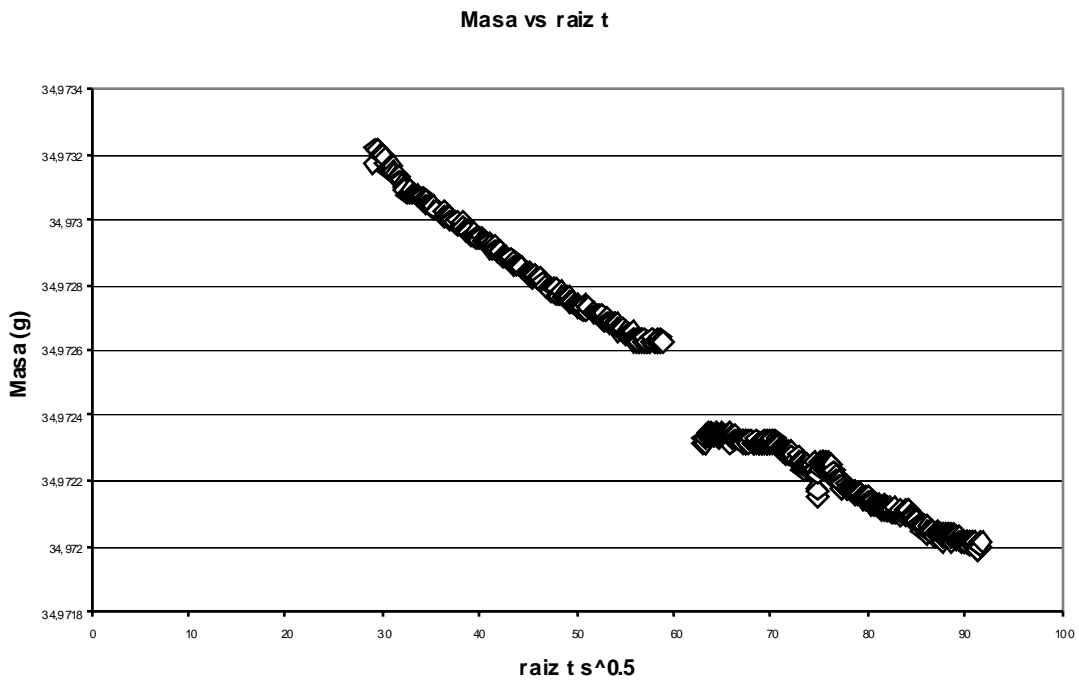


Figura C.17. Masa versus raíz de tiempo. Experimento 6. CFC 11.

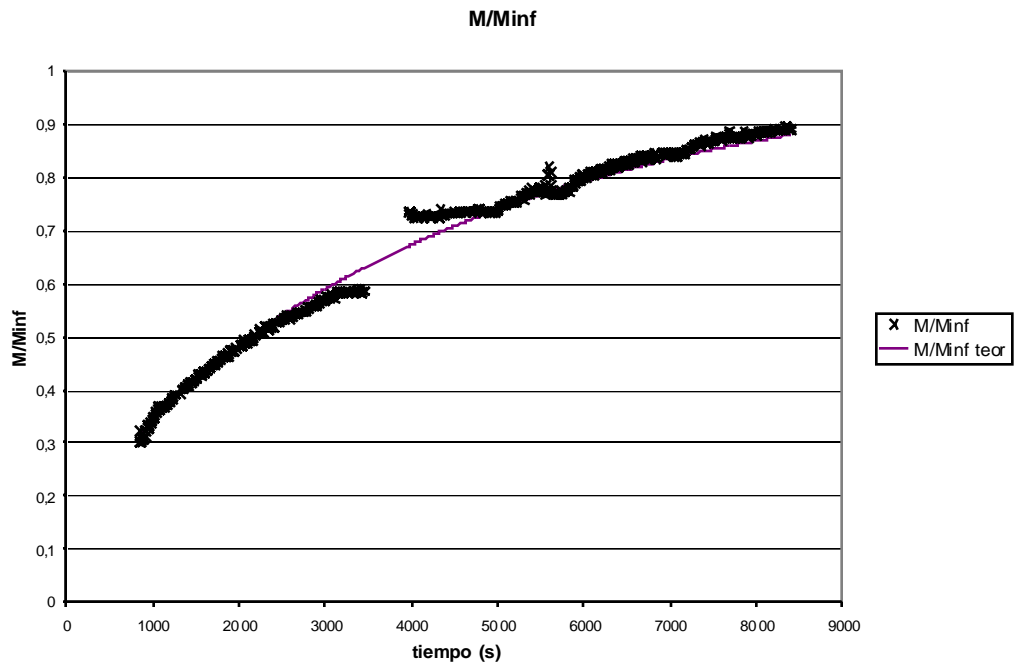


Figura C.18. Incremento fraccional de masa versus tiempo. Experimento 6. CFC 11.

MIM-2005-1-26

Anexo D

ANÁLISIS MECÁNICO DINÁMICO

El gráfico que se muestra a continuación corresponde al análisis mecánico-dinámico de la espuma fabricada según la formulación mostrada en el anexo B. Los valores mostrados son el módulo elástico, el módulo de pérdida y $\tan \delta$. El punto en que $\tan \delta$ es máximo corresponde a la temperatura de transición vítrea de la espuma (alrededor de 130°C según la figura).

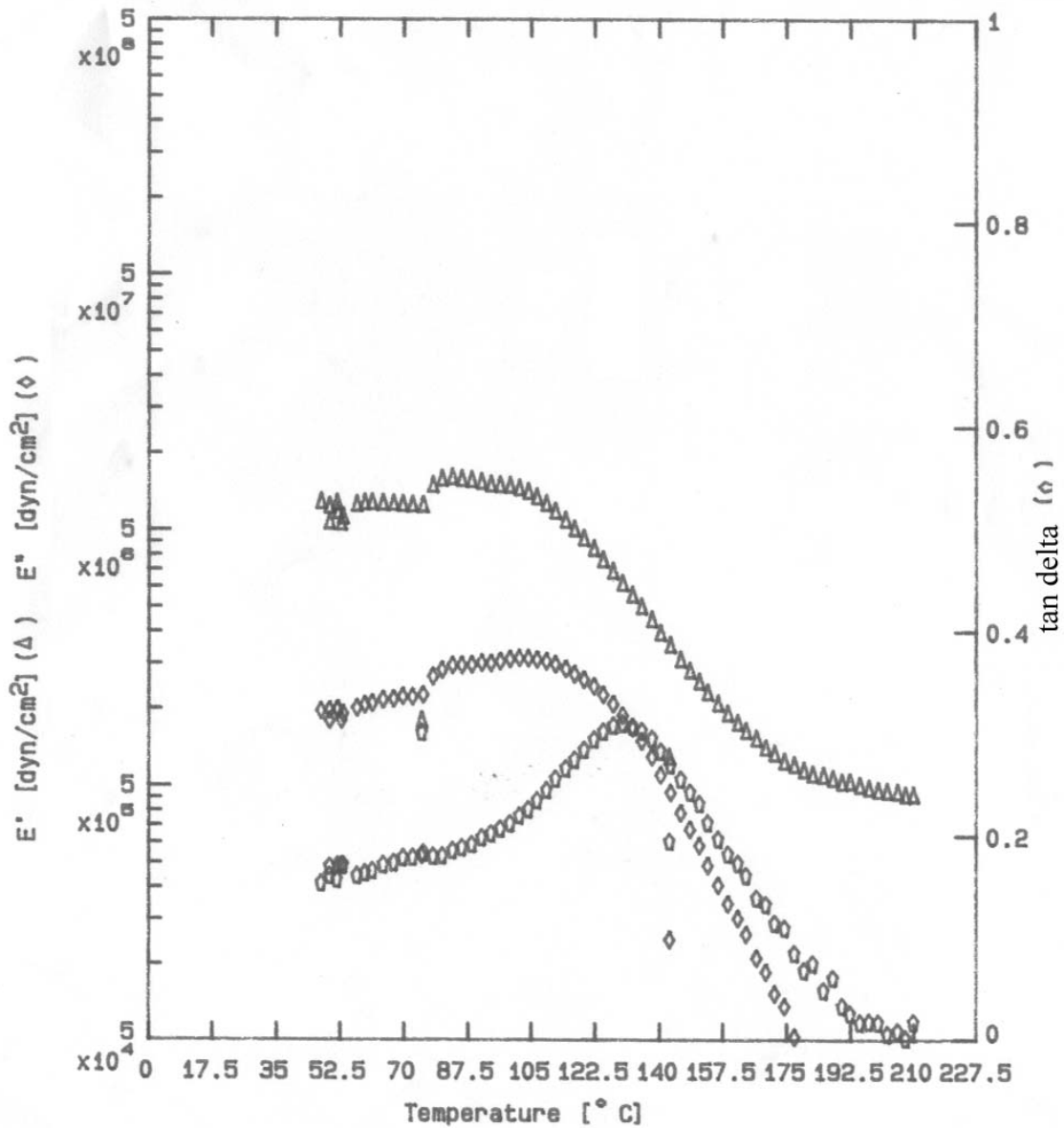


Figura D.1. Análisis mecánico-dinámico de la espuma de poliuretano.

Bibliografía

1. MOLINA M.J., ROWLAND F.S., “Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes: Chlorine Atom-Catalysed Destruction of Ozone”, *Nature*, Vol 249, n. 5460, pp. 810-812, Junio 28, 1974.
2. UNEP/Ozone Secretariat United Nation Environment Programme: “Handbook for the international treaties for the protection of the ozone layer”: The Vienna Convention 1985 The Montreal Protocol 1987; Sixth Edition, ISBN 92-807-2316-2, Nairobi, Kenya, 2003.
3. KJELDSEN, P., SCHEUTZ, C.. 2002. “Determination of the fraction of Blowing Agent released from Refrigerador/Freezer Foam after Decommissioning of the product”. Environment & resources DTU, Technical university of Denmark. p. 1-72
4. CRANK, J, “The Mathematics of Diffusion”, Clarendon Press, Oxford, 1975, p 1.
5. PIRINGER, O., “Plastic packaging materials for food: barrier function, mass transport, quality assurance, and legislation”, Wiley 2000, pp 125-127.
6. VRENTAS, J.S., VRENTAS, C.M., “Viscoelastic Diffusion”, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol 39, 1531 (2001).
7. BIRD, R., STEWART, W., LIGHTFOOT, E., “Transport Phenomena”, 2da Ed. Wiley 2002. pp 514,515.
8. CAO, J., “The Solubility and diffusion of blowing agents in Polyethylene and Polystyrene”, MSc. Thesis in Chemical engineering, Pennsylvania State University, 1998, pp 10,11.
9. SANDLER, S., “Chemical and Engineering Thermodynamics”, 3e, Wiley 1999, p 448.
10. FLETCHER, R, “Practical Methods of Optimization”, 2ed, Wiley, 1987, pp 100-107.
11. OERTEL, G., “Handbook Polyurethane”, 2da edición, Hanser Publishers 1993, p 248.
12. GLICKSMAN L.R., “Heat Transfer in Foams”, *Low Density Cellular Plastics*, Chapman and Hall 1994, págs. 105-152.
13. SEYMOUR, R., CARRAHER, C., “Introducción a la Química de los polímeros”. Editorial Reverté, 1998. pp 265, 266.

MIM-2005-1-26

14. HONG S, ALBOUY A., DUDA L., “Transport of Blowing Agents in Polyurethane”, *Journal of Applied Polymer Science* (2000), v 79, pp 696-702.
15. United States Patent (2000). “Reactive amine catalysts for use in polyurethane polymers” (6077877). Recuperada el 22 de Julio del 2005 de <http://www.freepatentsonline.com/6077877.html>
16. HICKS, C., “Fundamental concepts in the design of experiments”, 2da edición, Holt, Rinehart and Winston, 1973. pp 108-119.
17. MAISEL, L., “Probabilidad y Estadística”. Fondo Educativo Interamericano, 1973, pp 150, 157.
18. GIBSON, L., ASHBY, M., “Cellular Solids”, Pergamon, 1988, p 18.