

**MEDICIÓN Y ESTUDIO DE PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE AGENTES  
SOPLANTES CFC 11 Y HCFC 141B EN ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO**

**Felipe Salcedo Galán**

**Universidad de los Andes  
Departamento de Ingeniería Mecánica  
Bogotá, Colombia  
2005**

**MEDICIÓN Y ESTUDIO DE PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE AGENTES  
SOPLANTES CFC 11 Y HCFC 141B EN ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO**

**Felipe Salcedo Galán**  
**Trabajo para optar al título de Maestría en Ingeniería Mecánica**

**Asesor:**

**Ing, Miguel Wenceslao Quintero**

**Universidad de los Andes**  
**Departamento de Ingeniería Mecánica**  
**Bogotá, Colombia**  
**2005**

## TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	3
1. MARCO TEÓRICO Y MÉTODOS DE CÁLCULO	4
1.1. Difusión .....	4
1.2. Coeficiente de Solubilidad .....	6
1.3. Conductividad térmica .....	7
2. EXPERIMENTACIÓN	10
2.1. Difusión y Solubilidad .....	10
2.1.1. Fabricación del equipo de desorción .....	12
2.1.2. Muestras de Poliuretano .....	12
2.2. Conductividad térmica .....	13
2.2.1. Descripción del experimento de conductividad térmica .....	13
2.2.2. Fabricación de las espumas .....	14
2.2.3. Envejecimiento de las espumas .....	15
2.2.4. Medición de la conductividad térmica .....	15
3. RESULTADOS	15
3.1. Coeficiente de Difusión, solubilidad y permeabilidad .....	15
3.2. Conductividad térmica .....	17
3.3. Discusión de Resultados .....	19
4. CONCLUSIONES	21
5. TRABAJO FUTURO	22
6. REFERENCIAS	24
7. ANEXO 1. PRINCIPALES PROPIEDADES DE LOS AGENTES SOPLANTES CFC 11 Y HCFC 141b	26

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del equipo de pruebas de desorción	11
Figura 2. Datos prueba de desorción muestra 4 de HCFC 141b	16
Figura 3. $M_t/M_\infty$ de HCFC 141b vs $\sqrt{t}$ para la muestra 4 de HCFC 141b	16
Figura 4. Conductividad térmica en $\text{Btu.in/h.ft}^2.\text{F}$ vs $t$ para las cuatro espumas estudiadas con HCFC 141b	18
Figura 5. Conductividad térmica en $\text{Btu.in/h.ft}^2.\text{F}$ vs $t$ en horas para la espuma 1 con HCFC 141b y para el modelo teórico utilizando $k_0 = 0.069 \text{ Btu.in/h.ft}^2.\text{F}$ y cuatro valores distintos de $D_{\text{HCFC 141 b}}$	18
Figura 6. Difusividad de los agentes soplantes estudiados como función de la concentración	19
Figura 7. Permeabilidad de los agentes soplantes contra concentración	20

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Formulación de láminas de poliuretano .....	12
Tabla 2. Formulación de espumas de poliuretano .....	14
Tabla 3. Resultados experimentos de desorción para CFC11 .....	17
Tabla 4. Resultados experimentos de desorción para HCFC 141b .....	17

## INTRODUCCIÓN

Las espumas rígidas de poliuretano son ampliamente utilizadas a nivel mundial para la fabricación de refrigeradores domésticos. Su gran popularidad es debida a sus buenas propiedades mecánicas unidas a una capacidad de aislamiento térmico superior a la de otros materiales como fibra de vidrio o poliestireno expandido. Desde la década de 1.950 se desarrollaron espumas de celdas cerradas las cuales encapsulan un gas de baja conductividad térmica como CFC-11. A partir de entonces se consiguieron mejoras apreciables en los resultados de barrera térmica del material. A finales de la década de 1.980 los CFCs fueron declarados químicos peligrosos para la capa de ozono de la estratosfera y en 1.987 la comunidad internacional firmó el Protocolo de Montreal buscando eliminar las emisiones de CFCs a largo plazo mediante el control de su consumo.

En la búsqueda de agentes soplantes alternativos a los CFCs se aprobó como solución intermedia el uso de HCFCs mientras se llegara a un cambio definitivo hacia sustancias que no tuvieran cloro en su molécula. Los HCFCs tienen presencia de cloro pero presentan un potencial de daño a la capa de ozono (ODP) bajo comparada con el de los CFCs. En el anexo 1 se presentan las principales propiedades del CFC11 y el HCFC 141b.

En Colombia se han utilizado durante los últimos 50 años CFCs, principalmente el CFC11, como agentes soplantes de espumas de poliuretanos para aplicaciones de refrigeradores domésticos. Después de las regulaciones del Protocolo de Montreal, en Colombia se decidió cambiar la tecnología hacia los HCFCs (principalmente el HCFC 141b) y así se espera que permanezca al menos hasta el año 2.015. Los refrigeradores que cumplen su vida útil son depositados en rellenos sanitarios y se han desarrollado estudios que indican la gran cantidad de éstos que en la actualidad emiten CFCs a la atmósfera en cantidades no cuantificadas.

Debido a que los CFCs y HCFCs tienen tiempos de difusión desde la espuma de poliuretano hacia el exterior que incluso alcanzan los 50 años, se hace necesario realizar

estudios que ayuden a entender este mecanismo difusivo y que predigan la cantidad de CFCs y HCFCs que se están emitiendo a la atmósfera desde los rellenos sanitarios.

Adicionalmente el cambio en la composición de los gases en la celda de la espuma debido a la difusión hacia fuera de ésta del agente soplante y difusión hacia dentro de aire, causan un aumento en la conductividad térmica de la espuma. Un procedimiento confiable de certificación del desempeño de la conductividad térmica (probablemente la propiedad más importante de las espumas de poliuretano) en el tiempo requiere del conocimiento de los procesos difusivos dentro de esta.

En el presente trabajo se diseñó y construyó un equipo de laboratorio que permite medir coeficientes de difusividad y solubilidad de CFCs y HCFCs en láminas de poliuretano y se hicieron mediciones de estos coeficientes a diferentes concentraciones de los agentes soplantes CFC 11 y HCFC 141b. Simultáneamente se realizaron mediciones de conductividad térmica contra el tiempo de las mismas formulaciones de espuma de PUR con CFC 11 envejecidas en el laboratorio y se ajustaron estos datos experimentales a un modelo teórico que tiene como parámetro ajustable la difusividad efectiva del agente soplante en la espuma de poliuretano. Finalmente se comparan los resultados obtenidos de difusividad en los experimentos en la lámina del poliuretano con valores esperados de difusividad efectiva en la espuma de poliuretano. Con este trabajo se pretende ayudar al entendimiento de los mecanismos de la difusión de estos agentes en el polímero y los factores y variables que los regulan.

## OBJETIVOS

- Diseño y construcción de un equipo de laboratorio para medir coeficientes de difusividad y solubilidad de agentes soplantes en muestras de poliuretano.
- Medición de coeficientes de difusividad basándose en el modelo de la segunda Ley de Fick y de coeficiente de solubilidad según la ley de Henry para dos agentes soplantes CFC11 y HCFC 1414b en muestras de poliuretano a diferentes concentraciones de los dos agentes soplantes dentro del polímero.
- Comparación de los resultados obtenidos para coeficientes de difusividad del HCFC 141b con valores de conductividad térmica medidos en las mismas formulaciones de espumas envejecidas en el laboratorio.



## 1. MARCO TEÓRICO Y MÉTODOS DE CÁLCULO

### 1.1. Difusión

La difusión se puede definir como el movimiento, bajo la influencia de un estímulo físico, de un componente individual a través de una mezcla. La causa más frecuente de la difusión es un gradiente de concentración del componente que se difunde. Un gradiente de concentración tiende a mover el componente en una dirección tal que iguale las concentraciones y anule el gradiente. El modelo más simple para analizar este fenómeno es la primera ley de Fick que se puede presentar de la siguiente manera para una sola dimensión:

$$J_B = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad (1)$$

La ecuación 1 dice que la cantidad  $J$  de una sustancia  $B$  que cruza una unidad de área por unidad de tiempo es proporcional al gradiente de la concentración de la sustancia en la dirección  $x$  <sup>[1]</sup>. La constante de proporcionalidad es el parámetro  $D_B$  que se conoce como el coeficiente de difusión o la difusividad de  $B$  y tiene unidades de  $[m^2 s^{-1}]$ . Las unidades de  $J$  son [cantidad de materia  $m^{-2} s^{-1}$ ] y las de  $\frac{\partial C}{\partial x}$  [cantidad de materia  $m^{-4}$ ], donde la cantidad de materia puede ser en términos de átomos, moles, kg, etc., siempre que sea la misma para  $J$  y  $C$ . El signo negativo indica que la difusión ocurre en la dirección en la que decrece la concentración.

Cuando el gradiente se mantiene constante mediante el suministro continuo del componente que se difunde, se tiene una situación de estado estable y el flujo de éste es continuo y se calcula a partir de la ecuación 1 <sup>[2]</sup>. Sin embargo en el fenómeno de nuestro interés de difusión de los agentes soplantes dentro del polímero, así como en muchos otros procesos, se presenta una condición de estado no estable en la que la concentración varía tanto con el tiempo como con la posición y la primera ley de Fick no puede utilizarse. Si se

considera un elemento de volumen de área transversal unitaria y longitud  $\delta x$  en la dirección de difusión, por la ley de conservación de masa se tiene:

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = -\frac{\partial J_B}{\partial x} \quad (2)$$

y substituyendo la primera ley de Fick de la ecuación 1 tenemos:

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \right) \quad (3)$$

si se asume que  $D_B$  es independiente de la concentración finalmente se tiene:

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} \quad (4)$$

que se conoce como la segunda ley de Fick. Una de las soluciones de esta ecuación diferencial parcial conduce a la expresión <sup>[3]</sup>:

$$C_B = C_1 e^{D_B \lambda^2 t} (C_2 \cos \lambda x + C_3 \text{sen} \lambda x) \quad (5)$$

la cual, una vez calculadas las constantes  $C_1$ ,  $C_2$  y  $C_3$  determina los valores de la concentración en cualquier instante y cualquier posición. Los valores de  $C_1$ ,  $C_2$  y  $C_3$  dependerán de las condiciones iniciales y de frontera del caso particular que se analice. Para el experimento de difusión de CFC11 y HCFC 141b en láminas de PUR que se realizó en este trabajo (lámina delgada expuesta a difusión por una de sus caras) se tienen las siguientes condiciones iniciales y de frontera:

$$C = C_0, \quad 0 < x < L, \quad t = 0 \quad (6)$$

$$C = C_1, \quad x = L, \quad t \geq 0 \quad (7)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0, \quad x = 0 \quad t \geq 0 \quad (8)$$

De modo que la ecuación 5 toma la forma:

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} e^{\left[ \frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2} \right]} \cos \left[ \frac{(2n+1)\pi x}{2l} \right] \quad (9)$$

En un experimento de absorción la masa absorbida se obtiene de integrar la ecuación 9 a lo largo del espesor de la muestra obteniéndose:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} e^{-D(2n+1)^2 \pi^2 t / 4l^2} \quad (10)$$

en donde  $M_t$  y  $M_\infty$  son la masa de penetrante que se ha difundido en el polímero en el instante  $t$  y en el equilibrio respectivamente. Crank<sup>[3]</sup> propone un método para calcular el coeficiente de difusión promedio a partir de la pendiente inicial de la curva de absorción contra la raíz cuadrada del tiempo. De este modo en el comienzo del proceso de absorción y para una lámina de espesor  $l$  se tiene la siguiente relación:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Dt}{l^2} \right)^{1/2} \quad (11)$$

Por lo tanto al hacer la gráfica de  $\sqrt{t}$  contra  $M_t/M_\infty$  el coeficiente de difusión se puede determinar de la pendiente de la recta inicial que se obtiene en esta gráfica. Este es el método utilizado para el cálculo de  $D$  en este trabajo.

## 1.2 Coeficiente de Solubilidad

La solubilidad se define por la ley de Henry<sup>[4]</sup>:

$$S_{pol} = \frac{n_{sol}}{V_{pol} P_{sol}} \quad (12)$$

en donde  $n_{\text{sol}}$  es el número de moles del agente penetrante absorbido,  $P_{\text{sol}}$  es la presión del gas del agente penetrante en el equilibrio y  $V_{\text{pol}}$  es el volumen del polímero. Si se ha alcanzado estado estable el coeficiente de permeación se puede definir como:

$$P = SD_B \quad (13)$$

### 1.3. Conductividad térmica

La conductividad térmica  $K$  es una medida de qué tan rápido o qué tan fácil se mueve el calor a través o a lo largo de un material. Cuando la espuma de poliuretano se calienta presenta una tendencia a mover internamente su red estructural y por tanto a absorber energía. Cuando la energía se absorbe, no se transfiere y por lo tanto este material tiene valores de conductividad térmica bajos. La conductividad térmica de la espuma, sin embargo, va aumentando durante su vida útil y por consiguiente va disminuyendo su eficiencia como aislante. Este fenómeno, que se conoce como envejecimiento de la espuma, se debe a los procesos de difusión del agente soplante desde la espuma y de aire hacia ésta, generando un cambio en la composición de gas como función del tiempo. Como la conductividad térmica del aire es más alta que la del agente soplante el valor de la conductividad térmica de la espuma va aumentando durante la vida útil del material.

A diferencia de otros materiales sólidos de morfología homogénea, como un metal por ejemplo, en los cuales la conducción es el único mecanismo de transferencia de calor, en la espuma rígida de PUR el proceso es un poco más complejo y depende de diversos factores. Al tratarse de un material celular en el cual los gases del agente soplante se encuentran en medio de las celdas de la matriz polimérica, la transferencia de calor tiene varias contribuciones. La conductividad térmica aparente de un material celular en general es la suma de los efectos de los mecanismos de transferencia de calor por conducción y radiación. Glicksman<sup>[5]</sup> publicó una ecuación clásica para el cálculo de la conductividad aparente de la espuma que se presenta a continuación:

$$K = K_s + K_r + \delta K_g \quad (14)$$

en donde  $K_s$  es la conductividad a través del sólido,  $K_g$  es la conductividad a través de los gases,  $K_r$  es la transferencia de calor por radiación, y  $\delta$  es la fracción de vacíos o volumen del gas dentro de la espuma y generalmente se toma como 0.97. La conductividad a través del gas ( $K_g$ ) presenta una complicación y es que la fase gaseosa en las celdas generalmente no es de un solo componente. Generalmente se tienen diferentes concentraciones de al menos agente soplante, dióxido de carbono y aire, dependiendo de la formulación utilizada. Se pueden usar algunas ecuaciones empíricas para un valor inicial aproximado de ( $K_g$ ) como las de Lindsay-Bromley, Brokaw o Wassiljew<sup>[6]</sup> que se presenta a continuación:

$$k_g = \frac{\sum_{i=1}^N y_i k_{gi}}{\sum_{j=1}^N y_j A_{ij}} \quad (15)$$

en donde:

$$A_{ij} = \frac{1}{4} \left[ 1 + \left( \frac{\mu_i}{\mu_j} \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{0.75} \frac{\left( 1 + \frac{S_{ij}}{T} \right)^{1/2}}{\left( 1 + \frac{S_j}{T} \right)} \right)^2 \frac{\left( 1 + \frac{S_{ij}}{T} \right)}{\left( 1 + \frac{S_i}{T} \right)} \right] \quad (16)$$

donde  $\mu_i$ ,  $M_i$ , y  $S_i$  son la viscosidad dinámica, peso molecular y constante de Sutherland del gas  $i$  y  $T$  es la temperatura absoluta. Además  $S_i = 1.5T_{bi}$  donde  $T_{bi}$  es la temperatura de ebullición normal del gas  $i$  y  $S_{ij} = (S_i S_j)^{1/2}$  para gases no polares.

Wilkes<sup>[7]</sup>, quien durante 4 años ha realizado mediciones de conductividad térmica en diferentes muestras de espuma del tamaño real (paneles de una nevera) y tamaño reducido mantenidas a tres diferentes temperaturas, 90°F, 40°F y 10°F, plantea un modelo para predecir los valores futuros de  $K$  prediciendo las concentraciones de los gases en cada región de la espuma a través del tiempo. En este trabajo se plantea un modelo similar de la

siguiente manera. La distribución de cada uno de los gases en el tiempo dentro de la espuma durante el envejecimiento está dada por la segunda ley de Fick de difusión:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (17)$$

donde C es la concentración del gas en moles por unidad de volumen,  $D_{\text{eff}}$  es el coeficiente de difusión efectivo del gas en las espumas (diferente al coeficiente de difusión del gas dentro de las paredes de polímero), t es tiempo y x distancia. Haciendo un análisis similar al realizado para la ecuación de difusión para la lámina de poliuretano se tiene que para una espuma a la que se le permita difundir sus gases únicamente por sus dos caras frontales (cubriendo los bordes de la misma) la masa para cada gas en función del tiempo se puede calcular de:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_0^\infty \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} e^{-D_{\text{eff}} (2n+1)^2 \pi^2 t / 4l^2} \quad (18)$$

Las condiciones iniciales de concentración para una espuma recién fabricada y que se deje envejeciendo muestran que la concentración de nitrógeno y oxígeno es cero, mientras que la concentración del agente soplante se calcula de los datos de formulación de la espuma.

Conociendo los valores de  $D_{\text{eff}}$  para el  $O_2$ ,  $N_2$  y agente soplante se puede calcular de la ecuación 18 las concentraciones de gas a cada instante durante el envejecimiento y con las ecuaciones 15 y 16 y las propiedades de gases adecuadas se calcula la conductividad térmica del gas a cada instante de tiempo. Si en la ecuación 14 se toma la suma de las conductividades del sólido y por radiación como un valor constante (parámetro ajustable del modelo) se podría calcular la conductivita térmica de la espuma de:

$$K = K_0 + \delta K_g \quad (19)$$

Las difusividades efectivas de nitrógeno y oxígeno en espumas de poliuretano se toman del trabajo de Wilkes<sup>[7]</sup> y los valores de  $K_0$  y la difusividad efectiva del agente soplante se dejan como parámetros ajustables del modelo contra valores medidos experimentalmente. Al variar el parámetro  $K_0$  se cambia únicamente la altura de la curva de  $K$  vs tiempo, pero no la forma de ésta la cual dependerá solo de  $D_{eff}$  del agente soplante.

Finalmente el valor de  $D_{eff}$  estimado se puede comparar contra los valores de  $D$  y  $S$  obtenido en el experimento de desorción. En el trabajo de Bart y Du Cauzé De Nazelle<sup>[8]</sup> proponen ecuaciones que relacionan los valores de  $D$  y  $S$  y  $D_{eff}$  para diferentes geometrías de espumas asumiendo homogeneidad de éstas. Para el caso más sencillo de difusión unidimensional y geometría de celda cúbica se tiene que:

$$D_{eff} = \frac{D_{pol} \cdot \frac{l}{d}}{\left( \frac{f_g}{S_{pol} RT} \right) + (1 - f_g)} \quad (20)$$

donde  $f_g$  es la fracción de volumen vacío dentro de la celda.

## 2. EXPERIMENTACIÓN

### 2.1 Difusión y solubilidad

#### 2.1.1. Descripción del experimento de difusión y solubilidad

Se diseñó y construyó un montaje experimental para la realización de pruebas de desorción basándose en uno similar utilizado en el trabajo de Duda<sup>[9]</sup> que se esquematiza en la figura 1:

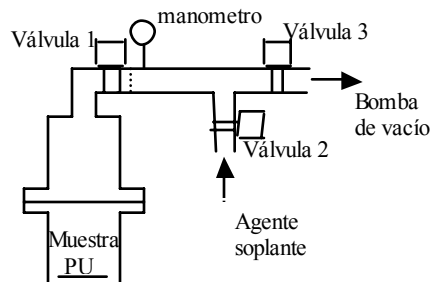


Figura 1: esquema del equipo de pruebas de desorción

El montaje consta de dos partes principales. La primera compuesta por un recipiente de vidrio donde se colocan las muestras de PU junto con una válvula on-off (válvula 1). Este recipiente se conecta a la segunda parte del montaje consistente en un manómetro, una válvula on-off (válvula 2) con salida hacia una fuente de agentes soplantes y otra válvula on-off (válvula 3) que conecta hacia una bomba de vacío.

El procedimiento experimental consistió en colocar la muestra de lámina de PU dentro del recipiente de vidrio y someterla a vacío por un período de tiempo para arrastrar muestras de aire o humedad que hayan sido absorbidas por el PUR. Después se cierra la válvula 3 y se abre la 2 para el ingreso del agente soplante el cual se deja entrar hasta alcanzar la presión deseada según la medida del manómetro. Después se cierra la válvula 1 y se desconecta el recipiente de vidrio de la parte 2 del montaje. El recipiente se mantiene en un sitio de temperatura controlada durante varios días hasta llegar al equilibrio entre el gas de penetrante presente en el recipiente y el disuelto en el polímero. En ese momento se conecta nuevamente el recipiente a la parte 2 del montaje y se abre la válvula 1 y se mide la presión del gas en equilibrio, la cual se utilizará para calcular el coeficiente de solubilidad. Después se abre la válvula tres y se aplica vacío para extraer la atmósfera de agente soplante tras lo cual se cierra esta válvula para abrir la válvula 2 e ingresar nitrógeno seco. Después se abre el recipiente y se saca la muestra hacia una balanza de precisión 0.01 mg la cual se encuentra en un ambiente de nitrógeno seco y se comienza el proceso de desorción. Durante este proceso se monitorea la pérdida de peso con respecto al tiempo y de los datos obtenidos se calcula el coeficiente de difusión según el método ya explicado. Los datos fueron monitoreados en un periodo de tiempo de entre tres y cuatro horas.



### 2.1.1. Fabricación del equipo de desorción

Para la construcción del equipo se escogió tubería en acero inoxidable para conectar la manguera de la bomba de vacío con la entrada de agente soplante y la entrada al recipiente de vidrio, debido a que de este modo se tiene un montaje más robusto y una mayor facilidad para realizar las conexiones de las válvulas y los manómetros. Se escogió una bomba de vacío de ¼ hp que puede obtener valores de presiones absolutas de  $2 \times 10^{-3}$  torr y un manómetro-vacuómetro digital de rango de 30" Hg – 30 psi y 0.001 psi de resolución. Se utilizaron válvulas de bola en acero inoxidable aptas para trabajar a vacío para acoplarse al recipiente de vidrio y válvulas elípticas en polipropileno aptas para vacío para las líneas de tubería. Se decidió también incluir un manto de calentamiento para facilitar la entrada de los agentes soplantes que tengan puntos de ebullición cercano a los 30°C. Se fabricaron cuatro recipientes de vidrio a los cuales se les realizaron sus respectivas pruebas de sello.

### 2.1.2. Muestras de Poliuretano

La formulación de las láminas de polímero utilizada en los experimentos se encuentra en la tabla 1:

	Compuesto	Relación
Polioles	Voranol 4,4,6,	75%
	Voranol 2110	25%
Isocianato	PMDI	Índice 1

Tabla 1. Formulación de láminas de poliuretano

Las láminas se fabricaron en una máquina de moldeo por compresión a una presión de 100.000 psi aproximadamente y temperatura ambiente por un periodo de tiempo de 8 horas y utilizando pequeñas cantidades de muestra de menos de 0.1 gramo. Se utilizaron láminas de teflón para facilitar el proceso de desmolde. El espesor de las láminas obtenidas fue de 15 micras en promedio, ya que si se tuvieran espesores mayores se aumentaría mucho el

tiempo de los experimentos de desorción. Se utilizaron tres láminas de PU con agente soplante CFC11 y cuatro con HCFC 141b, cargándolos a diferentes presiones dentro de la botella.

## 2.2. Conductividad térmica:

### 2.2.1. Descripción del experimento de conductividad térmica

Debido a que la conductividad térmica de las espumas aumenta muy lentamente con el tiempo se hace necesario realizar envejecimientos acelerados de las mismas para obtener datos útiles del factor K vs tiempo. Se utilizaron espumas de PUR de la misma formulación que las muestras de polímero utilizados para el experimento de los coeficientes de difusividad. La conductividad térmica de las espumas se midió en un equipo Thermal Conductivity Analyser Anacon TCA-8 (Guarded Hot Plate Apparatus). La medición se hizo de acuerdo con lo establecido en la norma ASTM C 177-97<sup>[10]</sup>.

Para definir el método de envejecimiento de las espumas se consultaron varios trabajos <sup>[7][8]</sup> <sup>[11][12]</sup> teóricos y experimentales ya realizados en este tema. En resumen se tienen dos posibilidades experimentales para realizar el envejecimiento acelerado de las espumas. La primera consiste en calentarlas a temperaturas por encima de ambiente, y de esta manera aumentar la difusión de los gases, y la segunda consiste en disminuir el espesor de las espumas. Sobre los experimentos de incremento de la temperatura Simpson<sup>[11]</sup> enumera dos métodos especificados por la norma europea EN 13165 para predecir valores de conductividad térmica de espumas de poliuretano para asilamiento en casas durante y al final de la vida útil de las mismas (25 a 50 años). El primero, conocido como método de envejecimiento acelerado, consiste en tomar una muestra de dimensiones de 305 x 305 x 20 mm y calentarla a 70°C por 175 días. El segundo, conocido como el método del incremento fijo, consiste en añadir una cantidad fija al valor de la conductividad térmica inicial medida para obtener el valor final. Para que a una espuma se le pueda aplicar el método del incremento fijo se debe realizar una prueba de normalidad que consiste en envejecer durante 21 días una muestra de espuma de 305 x 305 x 20 mm a una temperatura de 70°C.

Si el valor de K medido después de este tiempo se encuentra dentro de ciertos valores establecidos se acepta utilizar este método.

Sobre los experimentos de disminución de espesor de la muestra existe una norma ASTM, la ATM C1303-00<sup>[13]</sup>, que propone procedimientos para estimar el cambio de la conductividad térmica a largo plazo de espumas poliméricas, reduciendo el tamaño de la muestra para acelerar el envejecimiento. Esto se debe realizar bajo condiciones controladas de laboratorio. Esta norma se basa en el principio aceptado de que al modificar el espesor de una espuma el factor de aceleración para K es igual al cuadrado de la razón de los espesores. Según lo anterior, una espuma de 20 mm de espesor envejecerá nueve veces más rápido que una de 60 mm ( $60^2/20^2 = 9$ ). En el presente trabajo se fabricaron espumas de 200 x 200 x 20 mm y dos de ellas se envejecieron durante 21 días en un horno a 70°C y el otro grupo se envejecieron durante 21 días a temperatura ambiente.

### 2.2.2 Fabricación de las espumas

Se fabricaron 4 espumas rígidas de poliuretano con la siguiente formulación:

	Peso (g)	% en peso	Partes (por 100 de poliol)
Voranol 4,4,6	1915,42	56,83	75,01
Voranol 2110	638,25	18,94	24,99
Polycat 8	63,825	1,89	2,50
Surfactante b-8427	50,93	1,51	1,99
HCFC 141b	702,26	20,83	27,50
Peso total	3370,685	100	

Tabla 2. Formulación de espumas de poliuretano

Las espumas fueron fabricadas en un molde de 30 x 30 x 10 cm a una temperatura de molde 45°C y se dejó un tiempo de curado de 10 minutos. Los tiempos de crema, hilo y

tacto libre fueron de 46 segundos, 2 minutos 50 segundos y 3 minutos 50 segundos respectivamente. Las densidades de las espumas oscilaron entre 43,0 y 43,9 kg/m<sup>3</sup>.

### *2.2.3. Envejecimiento de las espumas*

Después de 24 horas de fabricadas todas las espumas fueron cortadas a unas dimensiones de 20 cm x 20 cm x 2 cm. Posteriormente se les cubrieron sus bordes con cinta de enmascarar para permitir que el proceso difusivo se presente solo por las caras frontales. La espumas 1 y 2 se envejecieron a temperatura ambiente y las 3 y 4 dentro de un horno a 70°C.

### *2.2.4. Medición de la conductividad térmica*

Se realizaron siete mediciones de conductividad térmica a cada espuma durante su periodo de envejecimiento en un equipo Thermal Conductivity Analyser Anacon TCA-8 (Guarded Hot Plate Apparatus)

## 3. RESULTADOS

### *3.1. Coeficientes de Difusión, Solubilidad y Permeabilidad*

La gráfica de desorción contra  $\sqrt{t}$  para la cuarta muestra de HCFC 141b se ve en la figura 2. De estos gráficos se ajustó un modelo lineal el cual se extrapoló para conocer el valor inicial de masa de CFC 11 ó HCFC 141b en el proceso de desorción ( $M_{\infty}$ ) para cada una de las muestras. Esto es necesario realizarlo ya que el proceso de desorción comienza en el momento en que se retira el gas de agente soplaente en equilibrio con el absorbido en la muestra de polímero y como se observa, transcurre un tiempo antes de poder hacer la primera medición de pérdida de peso en la balanza. Este valor de masa inicial se requiere para los cálculos del coeficiente de difusión.

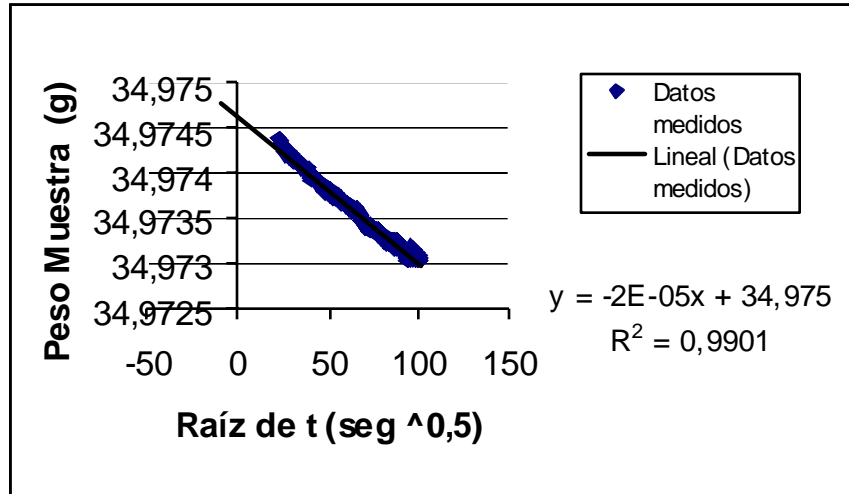


Figura 2. Datos prueba de desorción muestra 4 de HCFC 141b.

Los valores de D se obtuvieron a través de la pendiente de las gráficas de  $\sqrt{t}$  contra  $M_t/M_\infty$ , y el uso de la ecuación 11. Un ejemplo de ellas se presenta en la figura 3.

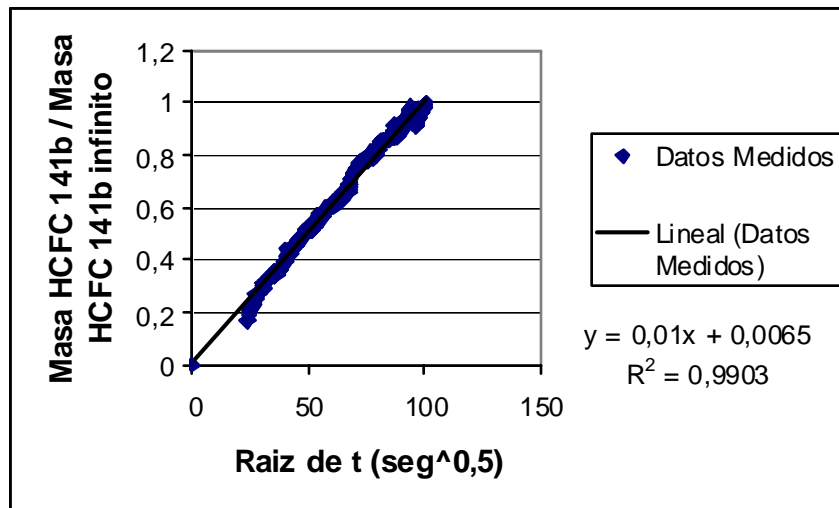


Figura 3.  $M_t/M_\infty$  de HCFC 141b vs  $\sqrt{t}$  para la muestra 4 de HCFC 141b.

Los valores calculados de presión de equilibrio, coeficiente de difusión, coeficiente de solubilidad y de permeabilidad para las tres muestras de poliuretano con agente soplante CFC 11 estudiadas se encuentran en la tabla 3, mientras que los mismos valores para las muestras de HCFC 141b aparecen en la tabla 4.

No. Muestra de PU + CFC	Presión de equilibrio (mm Hg)	Concentración de CFC 11 (% peso)	D X 10 <sup>11</sup> (cm <sup>2</sup> /s)	Solubilidad S RT <sub>o</sub> (mL <sub>STP</sub> /mL atm)	Permeabilidad X 10 <sup>11</sup> (mL <sub>STP</sub> /cm s cm Hg)
1	439.23	8.70	3.11	32.3	1.32
2	401.17	10.77	1.36	44.8	0.8
3	440.19	15.22	1.89	60.8	1.51

Tabla 3. Resultados experimentos de desorción para CFC11

No. Muestra de PU + HCFC 141b	Presión de equilibrio (mm Hg)	Concentración de HCFC 141b (% peso)	D X 10 <sup>11</sup> (cm <sup>2</sup> /s)	Solubilidad S RT <sub>o</sub> (mL <sub>STP</sub> /mL atm)	Permeabilidad X 10 <sup>11</sup> (mL <sub>STP</sub> /cm s cm Hg)
1	334.3	8.71	5.13	49.8	3.36
2	432.6	9.15	3.85	40.6	2.06
3	423.8	9.61	3.00	43.8	1.73
4	358.1	12.98	1.94	72.7	1.86

Tabla 4. Resultados experimentos de desorción para HCFC 141b

### 3.2. Conductividad térmica

Los valores de conductividad térmica contra tiempo para cada una de las cuatro espumas cortadas se observan en la figura 4. Después de evaluar varios resultados se escogieron los valores de conductividad contra tiempo de la espuma 1 para hacer el ajuste del modelo teórico a los datos experimentales. Los datos de las espumas 3 y 4 no se tuvieron en cuenta para el ajuste debido a que no se tiene valores de difusividades de nitrógeno y oxígeno a 70°C. El valor de Ko de la ecuación 19 fue tomado como Ko = 0.069 Btu.in/h.ft<sup>2</sup>.F para ajustar el valor de K inicial del modelo con el de K inicial medido en la espuma 1 y que fue de 0.165 Btu.in/h.ft<sup>2</sup>.F. Las difusividades efectivas de nitrógeno y oxígeno alimentadas al

modelo fueron  $1.77 \times 10^{-6}$  y  $3.30 \times 10^{-7}$  respectivamente, según los valores reportados por Wilkes<sup>[7]</sup>.

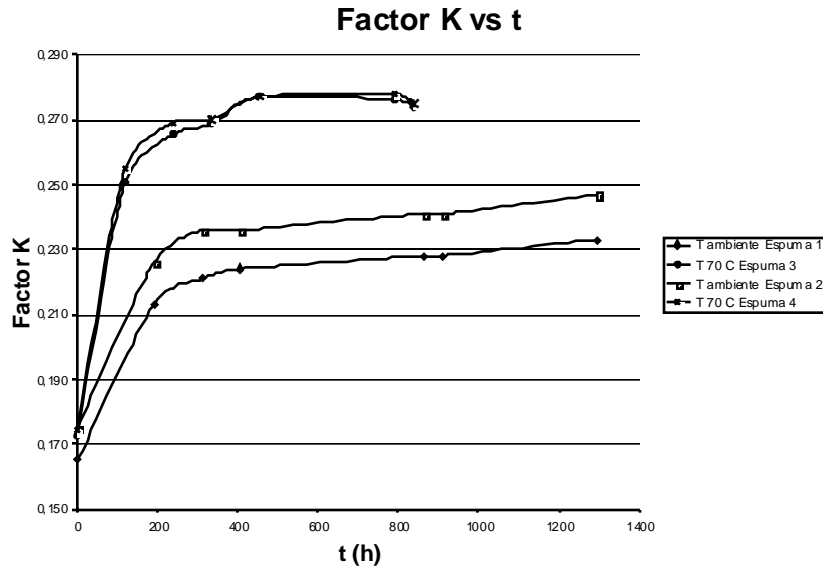


Figura 4. Conductividad térmica en Btu.in/h.ft<sup>2</sup>.F vs t para las cuatro espumas estudiadas con HCFC 141b.

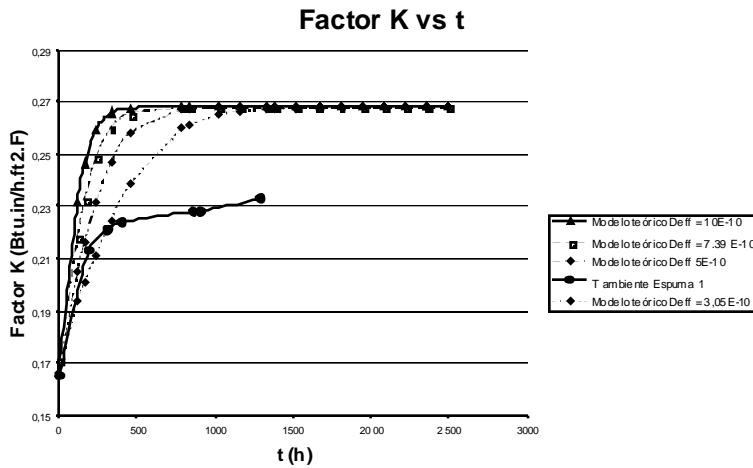


Figura 5. Conductividad térmica en Btu.in/h.ft<sup>2</sup>.F vs t en horas para la espuma 1 con HCFC 141b y para el modelo teórico utilizando  $k_0 = 0.069$  Btu.in/h.ft<sup>2</sup>.F y cuatro valores distintos de  $D_{HCFC\ 141\ b}$

De los datos de D y S de la tabla 4 y utilizando la ecuación 20 con un valor de  $f_g = 0.97$  se obtuvo un valor promedio de  $D_{eff}$  de  $7.39 \times 10^{-10}$  para el HCFC 141b. Este valor se tomó como el inicial de  $D_{eff}$  para ajustar el modelo de conductividad térmica contra tiempo. En la figura 5 se presentan cuatro curvas del modelo teórico ajustadas a los datos

experimentales de la espuma, utilizando coeficientes de difusión efectiva del HCFC 141b de  $10 \times 10^{-10}$ ,  $7.39 \times 10^{-10}$ ,  $5 \times 10^{-10}$  y  $3.05 \times 10^{-10}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  respectivamente.

### 3.3. *Discusión de Resultados*

Los valores de coeficiente de difusión del CFC 11 en poliuretano obtenidos (tabla 3) son acordes a los presentados en la literatura. Por ejemplo Duda<sup>[9]</sup> presenta valores de difusividad para el CFC11 en muestras de poliuretano de  $1 \times 10^{-11}$  para concentraciones de alrededor del 12% en peso. En la literatura consultada no se encontraron valores para el HCFC 141b para hacer esta comparación. Por otro lado los valores de difusividad para el HCFC 141b a concentraciones de 9.15 y 9.61 de porcentaje en peso son de  $3.85 \times 10^{-10}$  y  $3.00 \times 10^{-10}$  lo cual da buen indicios sobre la precisión y repetibilidad del método para medición de coeficientes de difusión.

Como se observa en la figura 6 para las muestras de HCFC141b se encuentra una aparente tendencia que indica que a menores concentraciones de agente soplante en el polímero el coeficiente de difusión aumenta levemente.

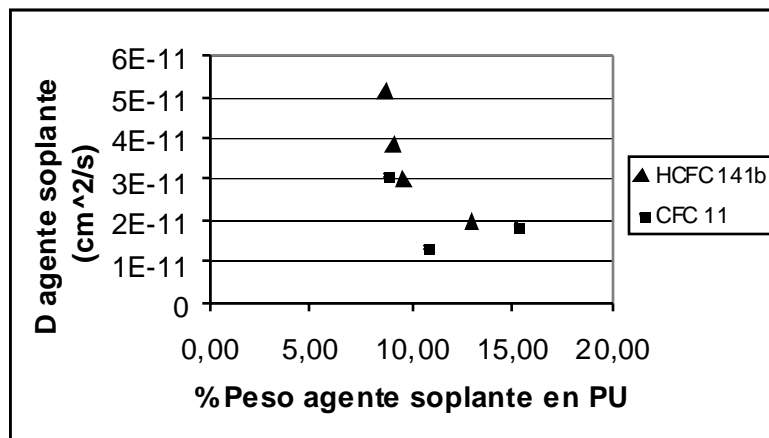


Figura 6 Difusividad de los agentes soplantes estudiados como función de la concentración

Esto coincide con algunos estudios<sup>[14]</sup> pero parece estar en contra de otros autores<sup>[9]</sup> que plantean que a mayor concentración de agente soplante el polímero se hincha y la difusión se facilita. Como se observa también en la figura 6 en el caso de CFC11 no se encuentra



ninguna tendencia en este sentido. Como no se tiene suficiente número de datos ni un rango de concentraciones lo suficientemente amplio no se pueden sacar conclusiones definitivas en torno al efecto de la concentración del agente soplante en la difusividad.

En promedio la difusividad del HCFC 141b es un poco mayor que la del CFC 11 lo cual se podría explicar con su mayor tamaño molecular. En la figura 7 se presentan los datos de permeabilidad de los agentes soplantes estudiados con respecto a la concentración. Se observa que el CFC 11 presenta en general una permeabilidad menor que la del HCFC 141b, lo cual determinaría que su migración hacia fuera de la espuma fuera más lenta, lo que causaría que no sólo su aislamiento térmico inicial es mejor que el del HCFC 141b ( $k_{\text{CFC 11}} = 0.054$  contra  $k_{\text{HCFC 141b}} = 0.072 \text{ BTU}/(\text{h}\cdot\text{pie}^2)\cdot(^{\circ}\text{F}/\text{plg})$ ) sino que también su desempeño como aislante térmico a largo plazo es mejor. Sin embargo nuevamente los resultados obtenidos no son suficientes para sacar conclusiones definitivas en ese sentido.

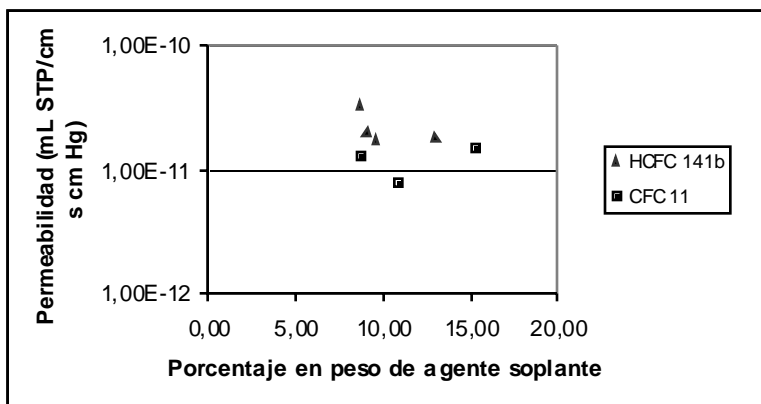


Figura 7 Permeabilidad de los agentes soplantes contra concentración.

Los valores de solubilidad calculados para los dos agentes soplantes presentan algunas ligeras variaciones para niveles de concentración cercanos. Por ejemplo para el HCFC 141b los valores de S a 9.15 y 9.61 de porcentaje en peso fueron de 40.6 y 43.8. Para mejorar la precisión en la medición sería conveniente alargar más el tiempo de monitoreo de datos durante la desorción para asegurarse que el peso efectivamente se haya estabilizado completamente y tener mayor precisión en el dato de masa total absorbida. El tiempo promedio utilizado en este estudio fue de entre tres y cuatro horas.

Se probaron los métodos de envejecimiento acelerado de espumas de poliuretano encontrados en la literatura. Adicionalmente se pudieron ajustar los datos medidos con el modelo teórico propuesto con relativo éxito. Se encontró después de varios ensayos que el valor de difusividad efectiva de HCFC 141b que mejor ajusta los datos experimentales fue de  $3.05 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  (como se muestra en la figura 5), presentando errores menores al 5% para tiempos menores de 200 horas y un error de 15% cuando la conductividad térmica tiende a estabilizarse. En general el modelo, independientemente del valor de  $D_{\text{eff}}$  de HCFC 141b que se le alimente, tiende a llegar al valor de K de estabilización un poco después que los datos reales y a un valor de K más elevado.

Respecto de la comparación de los valores obtenidos de difusividad en el polímero con el de difusividad efectiva en la espuma, se encuentra que el valor obtenido para  $D_{\text{eff}}$  según la ecuación 20 ( $7.39 \times 10^{-10}$ ) ajusta el modelo relativamente bien, obteniendo errores menores al 5% para las primeras 50 horas, del 13% para las 200 horas y del 15% cuando la conductividad térmica tiende a estabilizarse. De allí se puede inferir que los valores de D y S obtenidos para el HCFC 141b (tabla 4) deben ser cercanos a los reales.

#### 4. CONCLUSIONES

Se fabricó un equipo para medición de coeficientes de difusión y solubilidad de agentes soplantes en películas de poliuretano utilizando los modelos teóricos de la segunda ley de Fick y la ley de Henry. Este mismo sistema podría ser utilizado para mediciones de estas propiedades de otros gases en otras películas poliméricas utilizando los mismos modelos.

Se midieron en este equipo coeficientes de difusión y solubilidad del HCFC 141b y CFC 11 obteniéndose valores numéricos coherentes a los presentados en la literatura. Aunque se observan tendencias en algunos casos no se tiene la información suficiente para concluir cuál es el efecto de la concentración de agente soplante sobre la difusividad en los sistemas estudiados. En promedio los valores de la difusividad del HCFC 141b son un poco mayores que los del CFC 11.

Se logró ajustar el modelo teórico de aumento de la conductividad térmica propuesto con datos reales medidos en el laboratorio para el HCFC 141b. El valor de  $D_{\text{eff}}$  utilizado para el ajuste del modelo es cercano al valor que se calculó utilizando ecuaciones de la literatura que relacionan  $D_{\text{eff}}$  con  $D$  y  $S$  y los valores obtenidos de  $D$  y  $S$  de los experimentos de desorción.

Se encontró en los ensayos analizados que el CFC 11 presenta valores de permeabilidad menores que lo del HCFC 141b lo que lo representaría que su desempeño térmico a largo plazo también es mejor que el del HCFC 141b. Sería deseable realizar más mediciones para verificar este hecho.

## 5. TRABAJO FUTURO

Teniendo ya en funcionamiento el equipo construido en este trabajo sería interesante realizar en él mediciones de permeabilidad de diferentes gases en diferentes películas poliméricas. Se podrían comparar los resultados obtenidos con valores de permeabilidad obtenidos en otros equipos.

Para futuros experimentos se recomienda que el tiempo durante el cual se registran los datos de pérdida de peso de las muestras durante la desorción sea mayor al de este trabajo (que fue de entre tres y cuatro horas) para garantizar que se llegue a desorción total. De este modo se obtendría mayor precisión en los valores de solubilidad calculados.

Sería deseable realizar más experimentos con CFC 11 y HCFC 141b a diferentes presiones para confirmar el efecto de la concentración en la difusividad que se vio en este trabajo. Igualmente se podría confirmar si los valores de permeabilidad del HCFC 141b son efectivamente mayores que los del CFC 11.

Sería interesante plantear otros modelos teóricos para relacionar los valores de  $D$  y  $S$  con  $D_{\text{eff}}$  para difusión multidimensional y geometrías de celda más complejas y más parecidas a

las celdas reales. De este modo se podría tener la base para cuantificar efectivamente la migración de agentes soplantes de espumas que se depositen en rellenos sanitarios.

Debido a los buenos resultados del ajuste del modelo teórico de aumento de conductividad térmica en el tiempo contra datos reales de espumas sin cubrir sus caras frontales, se podrían plantear otros modelos que tuvieran en cuenta los efectos de cubrir las caras de las espumas por superficies metálicas y plásticas como sucede en las espumas dentro de las neveras. De este modo los valores de  $D$ ,  $S$  y  $D_{\text{eff}}$  calculados servirían no solamente para estudios de predicción de emisiones sino también para predicciones certeras del aumento de la conductividad térmica de las espumas en las neveras y estimación del aumento de consumo de energía de estos electrodomésticos durante su vida útil.

## REFERENCIAS

- [1] Banks R.B., "Grow and difusión phenomena" ed. Springer-Verlag 1.993
- [2] McCabe, Smith, Harriot "Operaciones Básicas de Ingeniería Química" ed. MC Graw Hill, 4ª edición 1.991
- [3] Crank, J. The Mathematics of Difusión; Oxford University Press: New York, 1.975, 2a edición
- [4] Brodt K.H, Bart G.C., [ The Delft Sorption Set-Up as an Instrument to Determine the Intrinsic Solubility and Diffusion Coeficient of Gases in Plastics", Journal of Cellular Plastics, vol. 29 sept. 1.993, 478-492
- [5] Glicksman L.R., "Heat Transfêr in Foams", Low Density Cellular Plastics, Chapman and Hall 1.994, págs. 105-152
- [6] Reid, Prausnitz, SHERwood, "The Propeties of Gases and Liquids", McGraw Hill Co. 1.987
- [7] Wilkes, K. E., D. W. Yarbrough, W. A. Gabbard, G. E. Nelson, and J. Richard Booth. "Aging of polyurethane foam insulation in simulated refrigerator panels - Four-year results with third-generation blowing agents". Polyurethanes Expo 2002. p. .
- [8] Bart G. C. , Du Cauzé De Nazelle G.M.R., "Certification of Thermal Conductivity Aging of PUR Foam" Journal of Cellular Plastics, vol. 29, enero 1.993, págs. 29-42
- [9] Duda J. Larry, Hong UK, Seong Arnaud Albouy "Transport of Blowing Agents in Polyurethane", Journal of Applied Polymer Science, (2.001), vol. 79, 696-702
- [10] "Standard Test Method for Steady-State Heat Flux Measurements and Thermal Transmission Properties by Means of the Guarded-Hot-Plate Apparatus".
- [11] Simpson, A.. 2003. "New HFC Blowing agents and thermal conductivity ageing of polyurethane insulating foams". Bing mm 311. p. 4-5.
- [12] Dedecker K, Baes M., Singh S. N., "The Measurement of Aged Thermal Conductivity of Factory produced Insulation Boards", Huntsman Polyurethanes Inc., Belgium

[13] ASTM C1303-00 "Standard Test Method for Estimating the Long-Term Change in the Thermal Resistance of Unfaced Rigid Closed Cell Plastic Foams by Slicing and Scaling Under Controlled Laboratory Conditions"

[14] Cao J., "The Solubility and Diffusion of Blowing Agents in Polyethylene and Polystyrene", The Pennsylvania State University The Graduate School Department of Chemical Engineering, 1998

## ANEXO 1

PRINCIPALES PROPIEDADES DE LOS AGENTES SOPALNTES CFC 11 Y HCFC  
141b

Propiedad \ Agente Soplante	CFC 11	HCFC 141b
Estructura Molecular	$  \begin{array}{c}  \text{Cl} \\    \\  \text{Cl} - \text{C} - \text{F} \\    \\  \text{Cl}  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{Cl} \quad \text{H} \\    \quad   \\  \text{Cl} - \text{C} - \text{C} - \text{F} \\    \quad   \\  \text{H} \quad \text{H}  \end{array}  $
Punto de ebullición (°C)	23.8	32
Conductividad térmica (BTU/ (h.pie2).(oF/plg))	0.054	0.072
Potencial de daño a la capa de ozono (ODP)	1.0	0.11
Potencial de calentamiento global (GWP)	1.0	0.12