

FORMULACIÓN, FABRICACIÓN Y ENSAYO DE RPUF CON PROPIEDADES MEJORADAS DE AISLAMIENTO TÉRMICO

Aida Martínez Barja

Escuela de Ingeniería Aeronáutica y del Espacio, Pabellón Manuel Martínez-Risco, As Lagoas, s/n, 32004, Ourense, aidamb1500@gmail.com

Resumen: En el sector aeroespacial existe una constante investigación sobre materiales ligeros y sobre aislantes térmicos. Por ello, en el presente proyecto se desarrolla un aislante térmico de baja densidad. Para lograrlo, se investiga la mejora de las propiedades de aislamiento térmico de espumas rígidas de poliuretano (RPUF), así como la disminución de los incrementos de conductividad que se producen con el paso del tiempo debido al envejecimiento del material. La conductividad térmica de las espumas fabricadas se ensaya en un conductímetro de placa caliente. La composición de las probetas se reformula en función de los resultados de conductividad obtenidos, siguiendo un proceso iterativo en el que se logra disminuir la conductividad de las RPUF hasta 0,019 W/mK, así como los incrementos de conductividad producidos 12 semanas después de la fabricación de las probetas.

Palabras clave: espuma, poliuretano, RPUF, polímero, conductividad, aislamiento térmico.

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

En la industria aeronáutica y aeroespacial existe una constante búsqueda de mejora de los materiales existentes o de creación de nuevos materiales para aplicaciones específicas. La línea principal de investigación se centra en conseguir materiales cada vez más ligeros para las mismas aplicaciones y sin pérdida de propiedades. Dentro del catálogo de materiales utilizados en este sector, los aislantes térmicos ocupan un espacio bastante extenso, sobre todo cuando se trata de vehículos espaciales. Debe tenerse en cuenta que estos vehículos estarán sometidos a temperaturas y gradientes de temperatura extremos durante su misión, y debemos asegurarnos de que sus subsistemas y equipos estén perfectamente aislados del medio exterior para permitir su correcto funcionamiento. Además, un alto porcentaje de ellos están propulsados por combustible criogénico (al menos en las primeras etapas); el cual debe ser almacenado en unos depósitos lo mejor aislados térmicamente posible para evitar pérdidas energéticas. Respecto al sector aeronáutico, se prevé que en 2050 la aviación civil esté propulsada por hidrógeno líquido, el cual tendrá que ser almacenado en tanques criogénicos.

Motivado por lo expuesto en el párrafo anterior, el objetivo principal del presente proyecto es la creación de un aislante térmico de baja densidad. Para ello, la investigación se centra en intentar disminuir la conductividad térmica de las RPUF (material de baja densidad y con buenas propiedades de aislamiento térmico). También se establece como objetivo secundario disminuir el deterioro de la propiedad de aislamiento térmico de estas espumas con el paso del tiempo por envejecimiento del material.

2. MATERIALES Y MÉTODOS.

2.1. Materia prima utilizada.

Se utilizó el isocianato Suprasec 5025 (HUNTSMAN Polyurethanes), el polioliol ALCUPOL R-3600 (REPSOL QUÍMICA S.A.), los catalizadores DABCO 33LV (Evonik Operations GmbH) y JEFFCAT ZF-22 (Huntsman International LLC), el surfactante TEGOSTAB B8460 (Evonik Operations GmbH), y los agentes espumantes agua y Solkane 365/227 93/7 (SOLVAY).

2.2. Fabricación a expansión libre.

Proceso de fabricación utilizado para el ajuste de las composiciones: control de la cinética, de la densidad y de la estabilidad dimensional. Primero se añaden en un mismo recipiente los siguientes reactivos en este orden: ALCUPOL R-3600, agua, TEGOSTAB B8460, DABCO 33LV, JEFFCAT ZF-22 y Solkane. Después de mezclarlos durante 20 segundos, se añade Suprasec 5025 y se mezclan todos los reactivos durante 8 segundos. Con la mínima demora posible se vierte la mezcla en el molde, donde comienza la síntesis de la espuma. En la Figura 1 se muestra el molde utilizado y un ejemplo de las probetas obtenidas.

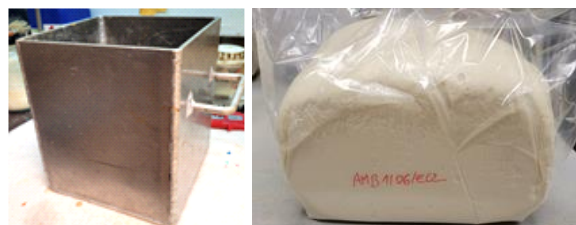


Figura 1. Molde de fabricación a expansión libre (izq.) y ejemplo de probeta obtenida (der.).

2.3. Fabricación en molde cerrado calefactado.

Proceso utilizado para fabricar las probetas con las dimensiones y características superficiales adecuadas para su ensayo en el conductímetro. Para la

preparación de la mezcla reactiva se sigue el mismo procedimiento que se describió en la fabricación a expansión libre. Las probetas fabricadas (las que se ensayarán en el conductímetro) tienen unas dimensiones aproximadas de 250×250×15 mm (ancho × largo × alto). La densidad de las probetas aumenta al fabricarlas en molde cerrado frente a fabricarlas a expansión libre, pero las propiedades de aislamiento térmico son mejores. En la Figura 2 se muestra una imagen del molde cerrado y de un ejemplo de las probetas obtenidas.



Figura 2. Molde cerrado calefactado (izq.) y ejemplo de probeta obtenida(der.).

2.4. Ensayos de conductividad.

Se utiliza un medidor de flujo de calor modelo LM.305 de StiroLab. Este equipo mide las propiedades de transferencia de calor en estado estacionario: conductividad térmica y resistencia térmica de muestras de losa plana de acuerdo con ISO 8301, EN 12939, EN 12667 y ASTM C518. Presenta un rango de mediciones de conductividad térmica de 0.002 – 0.8 W/mK y admite probetas de dimensiones máximas de 300×300×100 mm (largo × ancho × alto) [1].

Las probetas se ensayan a una T_{media} de 20 °C, sometidas a un gradiente de temperatura de 10 °C. Los ensayos se realizan 24h, 2, 6 y 12 semanas después de la fabricación de la probeta. Para aumentar la fiabilidad de los resultados obtenidos, se ensayan varias probetas de la misma composición fabricadas en fechas diferentes. Todas las probetas se almacenan bajo condiciones similares de temperatura y humedad.

2.5. Metodología.

Se sigue el proceso iterativo que se describe a continuación. Primero se formula una composición en base a la revisión bibliográfica o a experiencias previas; después se fabrican probetas de dicha composición en las instalaciones del Centro Tecnológico de Grupo Copo (CETEC) que acto seguido son ensayadas en el conductímetro de la Escuela de Ingeniería Industrial del Campus de Vigo (EEI). En base a los resultados obtenidos, se decide qué modificaciones realizar en la siguiente composición a formular.

3. BARRIDOS DE COMPOSICIÓN REALIZADOS.

Se realizaron 7 barridos de composición, cada uno de ellos con un objetivo específico y tomando decisiones en base a los resultados obtenidos en barridos anteriores. En el primero de ellos, en el Barrido 00, se establece una formulación base o de referencia y se estandariza el proceso de fabricación de las probetas a

ensayar en molde cerrado calefactado, pero no se persigue obtener los menores resultados de conductividad térmica. Las composiciones de este barrido son: 00/08. En el Barrido 02 se incluye por primera vez el espumante físico Solkane 365 en la formulación. Se toma consciencia de los ajustes que son necesarios realizar en la formulación cuando se añade este reactivo. Las composiciones de este barrido son: 02/04 y 02/05. En los barridos 03 y 04 se intenta eliminar el agua de la composición, pero las probetas obtenidas tienen una densidad elevada. Las composiciones de estos barridos son: 03/01, 03/02, 04/01, 04/02 y 04/03. En el Barrido 05 se intentan obtener espumas que no incluyan agua en su composición pero que igualen en densidad a las de composición 02/04 (hasta el momento eran las de menor conductividad térmica y por ello se tomó su densidad como referencia). No llegan a obtenerse probetas dimensionalmente estables. En el Barrido 06 se intenta disminuir al máximo la relación de cantidades agua/Solkane añadidas a la composición, buscando la relación óptima de cara a disminuir la conductividad térmica. Al igual que en el Barrido 05, se formulan composiciones con las que se obtenga la misma densidad que en 02/04. Las composiciones de este barrido son: 06/01 y 06/02. Por último; en el Barrido 07 se busca mejorar la estabilidad dimensional a largo plazo de las probetas fabricadas en el Barrido 06. Las composiciones de este barrido son: 07/01, 07/02 y 07/03. Las cantidades de reactivos que se añadieron a cada una de las composiciones formuladas se muestran en la Tabla 1.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

4.1. Resultados de conductividad térmica de las RPUF fabricadas durante el proyecto.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de conductividad térmica para cada una de las composiciones, promediando los valores obtenidos en cada una de las probetas de una misma composición que fueron ensayadas. Se muestran los resultados de conductividad medidos 24h; 2, 6 y 12 semanas después de fabricación. La composición que presenta una menor conductividad térmica en todos los casos es la 06/01, y lo contrario sucede en la 00/08.

Analizando los resultados de conductividad desde el punto de vista de los agentes espumantes utilizados y de la relación de cantidades Solkane/Agua (ver Tabla 3), podemos ver que existe una disminución notable en la conductividad en cuanto se empieza a introducir espumante físico en la formulación. Esto no significa que a mayor ratio Solkane/Agua se vaya a tener siempre una menor conductividad. De hecho, al sobrepasar cierto valor o al eliminar radicalmente el agua de la composición (03/02, 04/01, 04/02, 04/03) los resultados empeoran de nuevo. La clave está en encontrar el equilibrio perfecto en las cantidades de ambos agentes espumantes que, en cuanto a conductividad; parece serlo la relación 20:2 de la 06/01.

Tabla 1. Composiciones formuladas durante los barridos de composición (el kz es el índice isocianato utilizado).

Composición	Cantidad de reactivos añadidos (en gramos)							kz
	ALCUPOL R-3600	Agua	Solkane 365/227 93/7	TEGOSTAB B8460	DABCO 33 LV	JEFFCAT ZF-22	Suprasec 5025	
00/08/	100	3,5	0	0,7	0,35	0,07	126,9	92
02/04/	100	3	14	0,9	0,5	0,05	120,2	92
02/05/	100	3	14	0,9	0,5	0,05	156,84	120
03/01/	100	1	14	0,9	1,1	0,1	93,76	92
03/02/	100	0	14	0,9	1,4	0,2	80,46	92
04/01/	100	0	17	0,9	1,4	0,2	80,46	92
04/02/	100	0	20	0,9	1,4	0,2	80,46	92
04/03/	100	0	28	0,9	1,4	0,2	80,46	92
06/01/	100	2	20	0,9	0,8	0,1	107	92
06/02/	100	1,5	34	0,9	1,3	0,2	100,8	92
07/01/	100	2,25	19	1	0,65	0,1	110,26	92
07/02/	100	2	20	1,1	0,7	0,1	106,9	92
07/03/	100	1,5	26	1,3	0,85	0,15	100,26	92

También nos encontramos con otras relaciones que, aunque no proporcionan las mejores propiedades de aislamiento térmico, presentan unos valores igualmente bajos de conductividad; entre estas, la relación 34:1,5 de la 06/02, la 19:2,25 de la 07/01 o la 26:1,5 de la 07/03. Entonces, para la selección de una de las composiciones para una determinada aplicación, tendríamos que compararlas en función de alguna otra de las propiedades del material aparte de la de aislamiento térmico. Simplemente teniendo en cuenta el factor coste; quizás sería rentable usar la formulación 07/01, porque lleva menos Solkane en la formulación, y este tiene un precio elevado (sobre todo al compararlo con el coste del agua).

Tabla 2. Resultados de conductividad térmica (promediados) de cada composición formulada.

Composición	Valor de λ (W/mK)			
	24 h	2 sem.	6 sem.	12 sem.
00/08	0,02429	0,0254	0,029515	0,03004
02/04	0,02069	0,02118	0,02235	0,02367
02/05	0,02207	0,02316	-	-
03/01	0,02137	-	-	-
03/02	0,022035	-	-	-
04/01	0,0232	-	-	-
04/02	0,0246	-	-	-
04/03	0,02401	-	-	-
06/01	0,019562	0,0196833	0,02066	0,02142
06/02	0,01986	0,020405	0,021425	0,0221
07/01	0,020205	-	-	-
07/02	0,019875	0,02024	-	0,02221
07/03	0,019945	0,020065	-	0,021665

4.2. Evolución de la propiedad de aislamiento térmico de las RPUF con el paso del tiempo.

En la Tabla 4 se muestran los incrementos de conductividad a las 2, 6 y 12 semanas tras fabricación calculados frente al resultado obtenido a las 24h (es decir, al resultado de las 2 semanas se le resta el que tenía a las 24h; y así para las 6 y 12 semanas).

El mayor incremento lo presenta la composición 00/08 y se debe a que solo se utiliza agua como espumante, y el CO₂ del interior de las celdillas migra al exterior a las pocas horas tras fabricación; quedando solo aire en el interior (que presenta una mayor conductividad térmica). A según se incorpora espumante físico en la composición, los incrementos disminuyen notablemente. El menor incremento de λ corresponde a la formulación 07/03 aunque la composición 06/01 es la que presenta un menor valor de conductividad. Esto se debe a que formulaciones del Barrido 07 son más estables dimensionalmente que las del 06.

Tabla 3. Valores de ratio Solkane/agua y conductividad térmica a las 24h para cada composición.

Composición	Solkane:Agua	λ (W/mK) a las 24h
00/08/	0:3,5	0,02429
02/04/	14:3	0,02069
02/05/	14:3	0,02207
03/01/	14:1	0,02137
03/02/	14:0	0,022035
04/01/	17:0	0,0232
04/02/	20:0	0,0246
04/03/	28:0	0,02401
06/01/	20:2	0,019562
06/02/	34:1,5	0,01986
07/01/	19:2,25	0,020205
07/02/	20:2	0,019875
07/03/	26:1,5	0,019945

4.3. Comparación de los resultados obtenidos con la revisión bibliográfica.

La tendencia actual en las investigaciones sobre RPUF se basan en la adición de refuerzos o “fillers” en la composición (nanotubos de carbono, nanoarcillas, aerogeles, etc.); cosa que no se realizó en el presente proyecto; lo que permitió abaratar costes y simplificar el proceso de fabricación, además de obtener menores resultados de conductividad térmica que en algunos de trabajos donde sí se utilizan “fillers” como en [2-4].

En publicaciones en las que no utilizaron ningún tipo de “filler”, los valores de conductividad térmica oscilan entre 0,022-0,035 W/mK; salvo en [5], donde obtienen RPUF con conductividad térmica de 0,0128-0,02 W/mK.

En la memoria completa del TFG puede consultarse toda la bibliografía consultada junto a los valores de conductividad registrados.

Tabla 4. Valores de los incrementos de conductividad producidos en cada composición con el paso del tiempo.

Composición	Valor de $\Delta\lambda$ (W/mK)		
	2 sem.	6 sem.	12 sem.
00/08	0,00111	0,005225	0,00575
02/04	0,00049	0,00166	0,00298
02/05	0,00109	-	-
03/01	-	-	-
03/02	-	-	-
04/01	-	-	-
04/02	-	-	-
04/03	-	-	-
06/01	0,0001213	0,001098	0,001858
06/02	0,000545	0,001565	0,00224
07/01	-	-	-
07/02	0,000365	-	0,002335
07/03	0,00012	-	0,00172

5. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS.

Se han conseguido los objetivos planteados al inicio del proyecto, creando un aislante térmico de baja densidad. En concreto, se formularon composiciones de espumas rígidas de poliuretano, consiguiendo disminuir su conductividad desde 0,024 W/mK a 0,019 W/mK a lo largo del proyecto, logrando también disminuir el incremento de la conductividad a las 12 semanas tras fabricación: de 0,0058 a 0,0017 W/mK (ver Figura 3). Por lo tanto, puede afirmarse que el material obtenido en este TFG sería un excelente aislante térmico, al menos en un ambiente de temperaturas en torno a 20 °C, que fue a la cual se llevaron a cabo los ensayos de las probetas.

Como trabajo futuro se pretende caracterizar más en profundidad el material fabricado: análisis microestructural de imágenes SEM, realización de ensayos DSC, espectroscopia infrarroja, etc. Para estudiar su posible aplicación en aislamiento criogénico, debería ensayarse su conductividad a temperaturas medias de entre -60 °C y -250 °C, y realizar ensayos de estabilidad dimensional y de resistencia a compresión. Debido a que las tendencias actuales en cuanto a RPUF se centran en la investigación sobre la obtención de espumas sostenibles y respetuosas con el medio ambiente, se plantea también como trabajo futuro la disminución de la conductividad térmica de las RPUF, pero fabricadas por vías más medioambientalmente respetuosas. Por ejemplo: reemplazando el agente espumante utilizado por uno del tipo HCFO, el cual

tiene un efecto prácticamente nulo sobre el calentamiento global.

Gráfica de los resultados de conductividad térmica obtenidos

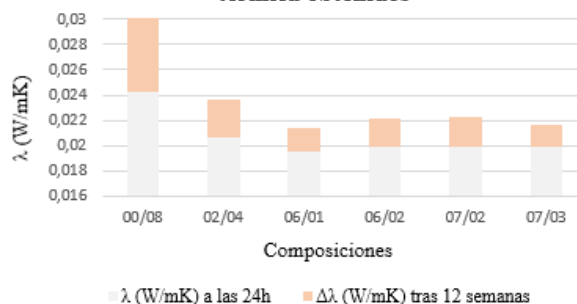


Figura 3. Representación gráfica de los resultados de conductividad térmica obtenidos y de los incrementos producidos 12 semanas después de fabricación.

6. AGRADECIMIENTOS.

Me gustaría dar las gracias a mi tutor Carlos Ulloa Sande por todo su apoyo durante el proyecto; a Jacobo Porteiro por prestarme el conductímetro en la EEI, y a CETEC por cederme sus instalaciones para la fabricación de mis probetas de RPUF. También agradezco a Abdulmalik Mohammad (de Solvay Fluor GmbH, German) el envío de muestras gratuitas de Solkane.

7. REFERENCIAS

- [1] StiroLab Material Testing Technology (s.f.). “User manual LM. PLUS 305 determining thermal conductivity according to EN 12667:2002” [Manual de Usuario]
- [2] Calvo, M. (2019), “Synthesis, foaming kinetics and physical properties of cellular nanocomposites based on rigid polyurethane”, [Tesis doctoral – Universidad de Valladolid]
- [3] Kim J-D, Kim J-H, Lee D-H, Yeom D-J, Lee J-M., “Synthesis and Investigation of Cryogenic Mechanical Properties of Chopped-Glass-Fiber-Reinforced Polyisocyanurate Foam”, *Materials*. 2021, 14(2):446, <https://doi.org/10.3390/ma14020446>
- [4] Kairytė A, Kremensas A, Vaitkus S, Członka S, Strąkowska A., “Fire Suppression and Thermal Behavior of Biobased Rigid Polyurethane Foam Filled with Biomass Incineration Waste Ash”, *Polymers*. 2020; 12(3):683. <https://doi.org/10.3390/polym12030683>
- [5] Carriço CS, Fraga T, Carvalho VE, Pasa VMD., “Polyurethane Foams for Thermal Insulation Uses Produced from Castor Oil and Crude Glycerol Biopolyols”, *Molecules*. 2017; 22(7):1091. <https://doi.org/10.3390/molecules22071091>