

Esther Cabré Munté

Desenvolupament de nous sistemes ignifugats base aigua per espumes rígides de poliuretà destinades a aplicacions discontinúes

Treball de Fi de Grau

Dirigida pel: Dr. Benjamín Meseguer, Sra Dolors Mateu i Dr. Omar
Boutureira

Grau en Química



Tarragona

2018

Agraïments

En primer lloc, m'agradaria agrair al Dr. Benjamí Messeguer per haver-me deixat formar part d'aquest projecte i el seu constant suport.

A la Dolors Mateu per guiar-me durant tot el TFG, agrair-li la seva dedicació i la gran aportació de coneixements que m'ha proporcionat. També a l'Eva Gispert per solucionar tots els meus dubtes i ajudar-me sempre que ho necessitava.

Al Isaias Mena per assessorar-me al laboratori i contagiar-me sempre del seu bon humor.

Finalment a tots els meus companys del laboratori per ajudar-me durant tot aquest període. Al principi, quan vaig començar realitzant pràctiques van tenir la paciència d'explicar-m'ho tot perquè entengués el funcionament del laboratori i posteriorment per l'ajuda incondicional que m'han proporcionat cada vegada que ho he necessitat, així com pels bons moments que he passat amb ells cada dia.

ÍNDIX

1. Resum	1
2. Objectiu	2
3. Introducció	2
4. Fonament teòric	3
4.1 Síntesis del poliuretà	3
4.2 Matèries primeres	5
4.2.1 Isocianats.....	5
4.2.2 Poliols base	6
4.2.3 Additius	8
4.3 Tècniques desenvolupades	10
4.3.1 Paquet	10
4.3.2 Flux.....	11
4.3.3 Caracterització del tub de flux.....	11
4.3.4 Viscositat dinàmica	12
4.3.5 Placa moldejada.....	12
4.3.6 KDF	12
4.3.7 Resistència al foc	12
4.3.8 Estabilitat dimensional.....	13
4.3.9 Contingut en cel·les obertes.....	13
5. Part experimental.....	14
5.1 Característiques de toxicitat i manipulació dels reactius	14
5.2 Matèries primeres emprades per la formulació del poliols	15
5.3 Conceptes a tenir en compte	16
5.3.1 Índex.....	16
5.3.2 KD (knochtendihte) o densitat de nusos.....	17
5.4 Descripció dels assajos	17
6. Resultats i discussió.....	19
6.1 Assaig 1.....	19
6.1.1 Objectiu del assaig	19
6.1.2 Composició	19

6.1.3	Resultats obtinguts	20
6.1.4	Conclusions del assaig.....	21
6.2	Assaig 2.....	22
6.2.1	Objectiu del assaig	22
6.2.2	Composició	22
6.2.3	Conclusions del assaig.....	26
6.3	Assaig 3.....	27
6.3.1	Objectiu del assaig	27
6.3.2	Composició	27
6.3.3	Resultats obtinguts	28
6.3.4	Conclusions del assaig.....	30
6.4	Assaig 4.....	31
6.4.1	Objectiu del assaig	31
6.4.2	Composició	31
6.4.3	Resultats obtinguts	32
6.4.4	Conclusions del assaig.....	36
6.5	Assaig 5.....	36
6.5.1	Objectiu del assaig	36
6.5.2	Composició	36
6.5.3	Resultats obtinguts	38
6.5.4	Conclusions del assaig.....	42
6.6	Assaig 6.....	43
6.6.1	Objectiu del assaig	43
6.6.2	Composició	43
6.6.3	Resultats obtinguts	45
6.6.4	Conclusions del assaig.....	47
7.	Conclusions.....	48
8.	Bibliografia	50

1. Resum

L'estudi realitzat pretén, per un costat comprendre la fabricació d'espumes rígides de poliuretà així com l'optimització de l'aplicació tècnica i la repetibilitat de les espumes per poder fer una avaluació correcta dels diferents paràmetres a estudiar.

Per altra banda, es volen desenvolupar varis sistemes fins a trobar l'òptim en quant a les necessitats dels clients, el preu de les matèries primeres i la disponibilitat en el procés de producció.

Com a resultat, s'ha aconseguit trobar tres nous sistema que han superat les exigències establertes però que encara se li poden realitzar modificacions per tal de millorar-ne el rendiment.

Finalment es vol seguir estudiant dins d'aquest ampli camp de treball de les espumes rígides de poliuretà com a sistema ignifugant per poder abordar les noves normatives europees que regulen la reducció dels agents inflants hidrofluorocarbonats-HFC's.

The study carried out aims, on the one hand, to include the manufacture of rigid polyurethane foams as well as the optimization of the technical application and the repeatability of the foams to be able to make a correct evaluation of the different parameters to study.

On the other hand, we want to develop some systems to find the optimum in terms of customer needs, the price of raw materials and availability in the production process.

As a result, it has been possible to find a new system that has surpassed the established requirements, but it still needs modifications to improve the efficiency.

To sum up, we want to continue studying this wide field of work of rigid polyurethane foams as a flame retardant system to address the new European regulations that regulate the reduction of HFC's hydrofluorocarbon inflammation agents.

2. Objectiu

La finalitat d'aquest treball és desenvolupar nous sistemes de poliols formulats base aigua i resistents al foc per espumes rígides de poliuretà destinades a aplicacions discontinües com escalfadors d'aigua i panells frigorífics.

Per aconseguir aquest objectiu, és proposa realitzar, a partir d'un sistema ja posat a la venda, una sèrie de modificacions dels seus components base. Posteriorment, s'efectuaran diferents proves experimentals per veure si aquestes noves formulacions proporcionen unes propietats millors a les inicials.

Finalment és realitzarà una comparació de preus entre els sistemes inicials i els formulats en aquest treball.

3. Introducció

Els poliuretans (PU) són una família de polímers molt versàtil, utilitzats en un ampli rang d'aplicació. Van ser descoberts per Otto Bayer al 1937, però no va ser fins després de la Segona Guerra Mundial que és va presentar un creixement enorme degut a la gran demanda.

Estan presents en diversos sectors de la indústria ja que ofereixen bons rendiments, facilitat en el seu processament, bona resistència a l'aigua i a les condicions atmosfèriques. Depenent de les seves propietats físiques presenten diferents tipus d'aplicacions.

Per exemple, les espumes flexibles de PU s'usen en la producció de matalassos, coixins, mobles d'oficina i seients principalment per a la indústria automobilística. La seva densitat està compresa entre 20 i 60 kg/m³. Aquestes presenten una estructura de cel·la oberta.

En canvi, les espumes de PU rígides, principalment s'usen com aïllants tèrmics en equips de refrigeració, camions frigorífics i com a material estructural per a la indústria de la construcció. Aquestes, tenen una densitat d'entre 30 i 60 kg/m³. Els hi predomina una estructura cel·lular tancada i fortament reticulada on solament el 3% del seu volum és matèria sòlida.

Entre aquestes dues estructures apareixen les espumes semirígides, on la seva densitat oscil·la entre 90 i 180 kg/m³. La seva principal aplicació és per a la fabricació de panells d'instruments, parts laterals de portes, consoles intermèdies, reposabraços i parapets de portes.

Finalment, existeixen els poliuretans sòlids d'elevada densitat usats com a elastòmers, els quals la seva principal aplicació és la fabricació de soles de sabates i, en general, de recobriments, adhesius, segellant i lligants. Aquestes tenen una densitat d'entre 500 i 1200 kg/m³.

El treball s'ha desenvolupat al Laboratori de PSIB dins de l'empresa Covestro el qual s'encarrega de vendre les matèries primeres per la fabricació d'espumes de poliuretà.

4. Fonament teòric

Els poliuretans es caracteritzen per tenir en la seva unitat repetitiva un grup uretà.

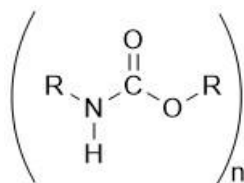


Figura 1. Grup uretà.

Aquests polímers s'obtenen per reacció de policondensació entre un diol o poliol el qual conté additius per controlar la reactivitat i l'estabilitat del procés i un diisocianat. El resultat final és un sòlid inert amb una estructura cel·lular anomenat poliuretà que adopta una forma d'espuma. La reacció és exotèrmica, per tant es produeix desprendiment de calor.

Si s'utilitzen reactius bifuncionals s'obtenen poliuretans lineals, mentre que si s'incrementa la funcionalitat dels mateixos es formen cadenes entrecreuades, donant lloc a estructures reticulades.

4.1 Síntesis del poliuretà

Com s'ha comentat, els poliuretans es formen a partir d'una polimerització entre un poliol i un diisocianat i amb un iniciador com podria ser el DABCO que permetria que ambdós compostos polimeritzessin.

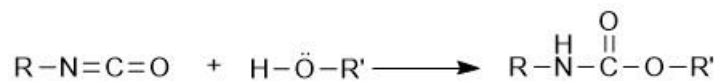


Figura 2. Reacció de formació del PU.

- Mecanisme de reacció

La reacció s'inicia amb el DABCO, un agent nucleòfil que té un parell d'electrons no compartits que poden atacar els hidrogen alcoholics del poliol. Aquests hidrògens són vulnerables perquè es troben units a àtoms d'oxigen el qual es electronegatiu, i per tant, atreu els electrons de altres àtoms. Aquest efecte deixa descompensada la càrrega positiva dels nuclis fent els hidrògens més electròfils.

Quan el DABCO reacciona amb el grup hidroxil es genera una càrrega positiva parcial sobre el nitrogen i una càrrega negativa parcial sobre el oxigen. Aquesta activa molt més el oxigen, fent-lo molt més reactiu. Aquest oxigen té un excés d'electrons, de manera que reaccionarà amb algun àtom deficient d'electrons.

El carboni del grup isocianat està just al mig de dos elements electronegatius, el nitrogen i el oxigen fent que aquest sigui molt pobre en electrons. L'oxigen reaccionarà amb ell formant un nou enllaç. De fet, aquest nou enllaç desplaça un parell d'electrons del doble enllaç carboni-

nitrogen. Aquest parell es situa sobre el nitrogen, proporcionant-li una càrrega negativa. L'oxigen que ha cedit un parell d'electrons queda carregat positivament.

Aquesta càrrega negativa fa el nitrogen molt inestable. Per estabilitzar-se cedeix el seu parell d'electrons al àtom d'hidrogen del alcohol. Això forma un nou enllaç entre aquest hidrogen i el nitrogen.

Finalment la càrrega negativa del nitrogen arrenca el protó del alcohol, formant-se un grup uretà. Aquest dímer d'uretà té un grup hidroxil a un extrem i un grup isocianat a l'altre, de manera que poden reaccionar ja sigui amb un dialcohol o un diisocianat per formar un trímer.

També poden reaccionar amb un altre dímer, o un trímer o alguns oligòmers més grans. D'aquesta manera els monòmers i oligòmers es combinen fins obtenir un poliuretà d'elevat pes molecular.

Es pot parlar, per tant, d'una polimerització addició per creixement per etapes on el oligòmer mostrat a la figura 3 pot reaccionar una i una altra vegada fins a generar un polímer d'elevat pes molecular.

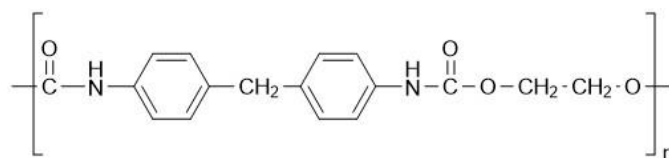


Figura 3. Unitat repetitiva del poliuretà.

A continuació és mostra el mecanisme de la reacció de poliaddició:

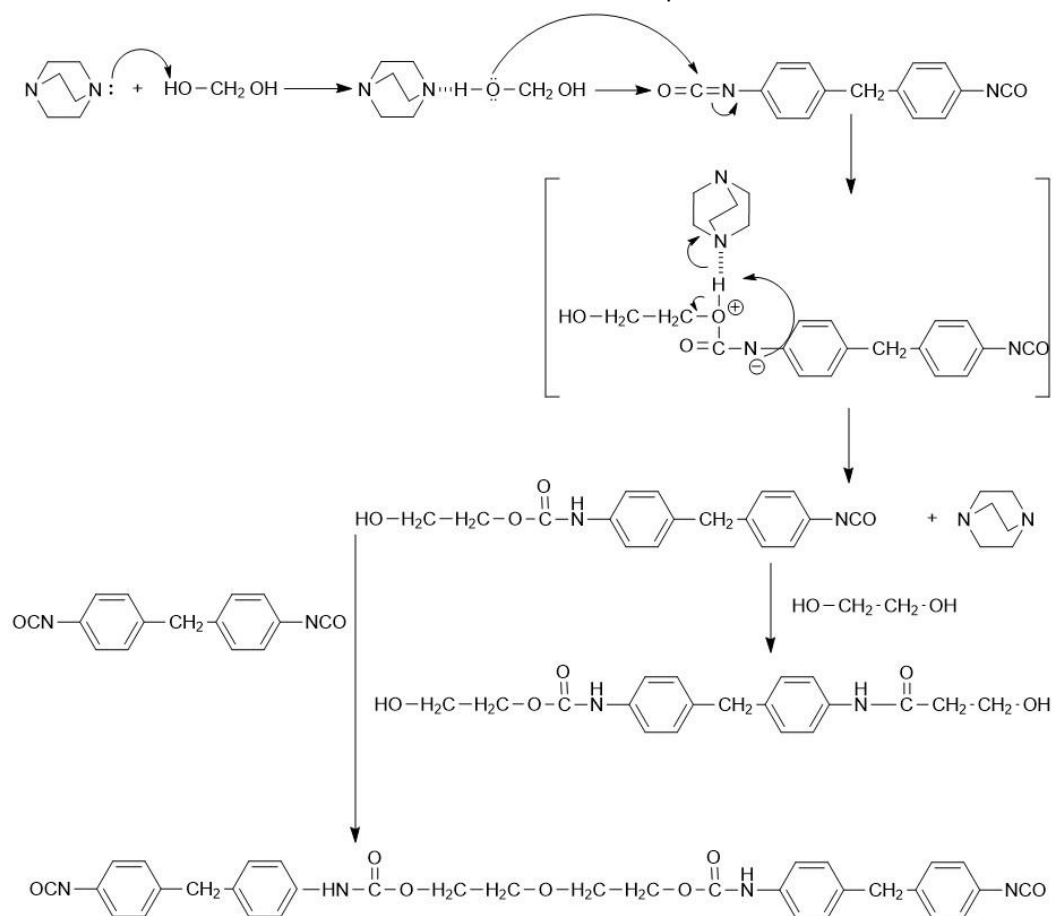


Figura 4. Mecanisme de formació del PU.

4.2 Matèries primeres

4.2.1 Isocianats

Són compostos orgànics que contenen com a mínim un grup isocianat ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$). Són els principals responsables de les propietats físiques de l'espuma. Es troben en estat líquid o sòlid i presenten una viscositat baixa.

Degut a la elevada reactivitat del grup isocianat, paral·lelament a la reacció de policondensació poden succeir altres reaccions secundàries (Figura 5).

Les amines són més reactives que els alcohols, pel que competeixen amb el diol per formar urees. Aquesta reacció entre el isocianat i l'aigua és el que se'n denomina reacció de gas i és més ràpida que la reacció entre el isocianat i el polioli.

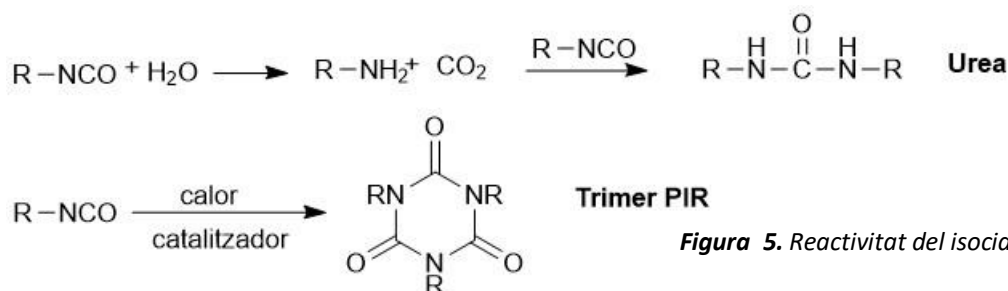


Figura 5. Reactivitat del isocianat.

La indústria del poliuretà està completament basada en 6 tipus d'isocianats. Els més importants dins dels isocianats aromàtics són el TDI i el MDI.

En aquest treball s'ha emprat el PMDI, el qual és una mescla de MDI i d'oligòmers del MDI de pes molecular més elevat. El MDI, és rigorosament difuncional, és a dir, posseeix dos grups NCO, en canvi, els components PMDI¹ de pes molecular més elevat posseeixen tres o més grups NCO. La seva estructura és la següent:

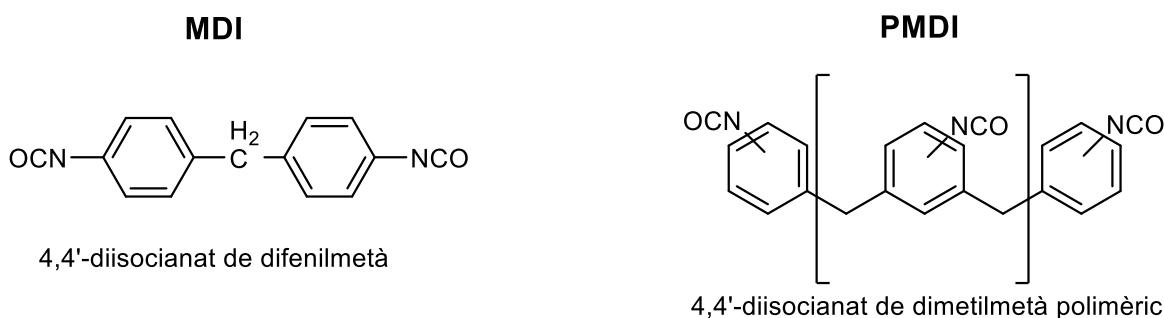


Figura 6. Fórmula química del MDI i el PMDI.

Els poliisocianats de MDI utilitzats per la fabricació d'espumes rígides de poliuretà són líquids viscosos de color marronós caracteritzats per:

- Contingut en NCO: 30,5-32,5 %
- Viscositat a 25°C: 160-240 mPa
- Acidesa: és un indicatiu del contingut d'àcid degut a la pròpia fabricació i pot influir en la reactivitat.

4.2.2 Poliols base

Són polímers orgànics d'elevat pes molecular amb múltiples grups hidroxils (-OH). Contribueixen significativament en les propietats físiques de l'espuma.

La combinació de diversos poliols base amb diferents additius formen el que se'n diu polioli formulat. Aquest sistema és el que reaccionarà amb el isocianat per donar lloc al PU.

Els poliols base ens informen de:

- Índex de OH: nombre de grups hidroxils que hi ha a la molècula.

¹ Es sol considerar com a poliisocianat

- **Funcionalitat:** grups hidroxils disponibles a la molècula que poden reaccionar.
- **Viscositat** a 25°C.

S'obtenen a partir d'una reacció de polimerització per obertura d'un anell. Els reactius que intervenen en la reacció són:

- **Iniciador:** compost inicial el qual conté més d'un grup hidroxil, els quals es fan reaccionar amb l'allargador de la cadena.
- **Allargador de la cadena:** compost cíclic que reaccionarà amb el grup hidroxil del iniciador formant un nou enllaç al obrir-se el cicle de la seva molècula. Farà variar la reactivitat.

Depenent del iniciador que s'utilitza s'obtenen dos tipus de poliols base:

- **Polieterpoliols:** reacció entre alcohols polihidroxilats (glicols, glicerina, sucres en brut, sorbitols) o amines (etilendiamina) amb òxid d'alquilè (fonamentalment òxid de propilè). Són menys reactius amb el isocianat que els polièster, pel que el seu ús implica més quantitat de catalitzadors.

Presenten una molt bona estabilitat hidrolítica i són compatibles amb la majoria d'agents inflants físics. A més amés, presenten avantatges de viscositat combinats amb una alta funcionalitat.

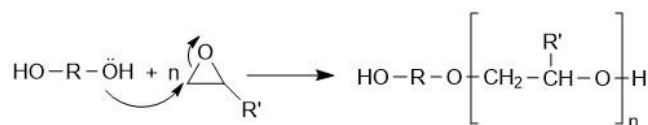


Figura 7. Reacció de formació de Polieterpoliols.

Els principals polièters que s'han utilitzat han estat:

Taula 1. Polièters emprats en la síntesis del PU.

Poliol	Funcionalitat	Estructura
Sacarosa	8	
Glicerina	3	
Sorbitol	6	

- **Poliesterpoliols:** la reacció és produeix entre: glicols, glicerina o polialcohols similars que aporten grups hidroxils i àcids carboxílics polivalents (àcid ftàlic, àcid tereftàlic, àcid adípic...) que aporten el grup àcid.

Presenten una bona resistència química, així com un bon comportament a baixes temperatures. . A més a més, presenten excel·lents propietats adhesives i una bona

resistència a la calor. El seu principal inconvenient és la seva elevada viscositat i la baixa funcionalitat.

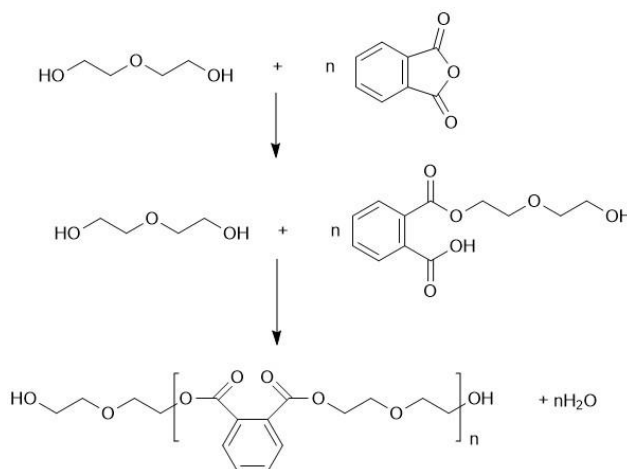


Figura 7. Reacció de formació de poliesterpoliols.

Sovint, es combinen els dos tipus, sobretot per assolir la resistència a la flama es recomana l'ús simultani de polièters amb polièster aromàtics.

4.2.3 Additius

A part de les principals matèries primeres, els additius són imprescindibles per produir el poliuretà. Aquests s'inclouen dins del polioli per formar el polioli formulat i són:

4.2.3.1 Estabilitzadors de silicona

S'encarreguen d'estabilitzar el sistema químic i la mida de la cel·la durant el procés d'espumació. Influeixen significativament en les propietats físiques de l'espuma. Sense estabilitzador l'espuma formada és col·lapsaria al créixer.

Regulen l'estructura, el caràcter obert i tancat de les cel·les i també la seva mida, és a dir, tenen una influència fonamental en les propietats de l'espuma.

Són compostos orgànics de silici (polièter-polisiloxans).

4.2.3.2 Agents inflants

Són essencials perquè el poliuretà prengui forma d'espuma. Permet que el volum del material final sigui més elevat que el dels components inicials. Hi ha dos tipus d'agents inflants:

- **Químics:** líquids que reaccionen amb l'isocianat en un procés molt exotèrmic on es desprèn CO_2 i calor. Aquesta reacció fa augmentar l'alçada de l'espuma i disminuir el temps de reacció ja que la reacció és més exotèrmica. El principal agent inflant químic és l'aigua. Veure la reacció a la Figura 5.
- **Físics:** líquid o gas amb un punt d'ebullició baix que s'evapora pel calor alliberat en la mateixa reacció. El gas format es queda atrapat dins de les cel·les de l'espuma. Els principals agents

inflant físics són els HFCs, un compostos que produeix efecte hivernacle. Per aquest motiu s'està intentant substituir aquest agent inflant per aigua.

Els HFCs són un grup de substàncies que contenen àtoms de carboni, fluor i hidrogen, gasos incoloros. La majoria d'ells presenten una gran estabilitat química, no reaccionant amb altres elements o compostos.

El seu principal focus de contaminació s'origina al final de la seva vida útil ja que una vegada alliberats són molt actius com agents intensificadors del efecte hivernacle. Posseeixen un elevadíssim potencial d'escalfament global i un temps de vida a l'atmosfera bastant llarg, estimat d'entre 10 i 100 anys.

És per aquest efecte contaminant que les normes europees cada vegada són més estrictes i s'està intentant disminuir l'ús d'aquest, substituint-lo per aigua.

Els agents inflant han de tenir una bona solubilitat en els components de la reacció, i en la seva mescla han de mantenir-se atrapats dins de les cel·les de l'espuma. També han de presentar una conductivitat tèrmica baixa, ser pràcticament insolubles en el poliuretà i no plastificar-lo.

El CO₂ és soluble en el poliuretà i per tant, escapa de les cel·les de l'espuma per difusió quan aquesta no està coberta amb una capa que impedeixi la difusió. Arrel de la disminució interna del gas, l'espuma pot contraure.

En aquest treball s'ha treballat sempre amb espumes base aigua, les qual no contenen agents inflants físics s'anomenen base aigua.

4.2.3.3 Retardants de flama

Els poliuretans són compostos orgànics i com a tals són susceptibles a la combustió. Per retardar el seu incendi i evitar la seva propagació a la flama es requereix que tinguin una estructura química adequada i se'ls afegeixi components ignífugant. Aquests últims han de ser compatibles amb la mescla, les matèries primeres i els additius i no migrar cap a fora del producte acabat.

La seva resistència a la flama intrínseca pot ser millorada per:

- **Minerals**
- **Estructures de polièsterpoliols aromàtiques:** la simetria en la seva molècula proporciona estabilitat al foc.
- **Poliisocianurats**
- **Poliols halogenats:** són preferibles abans que els retardants de flama ja que l'efecte retardant és fàcil d'integrar en els poliuretans.

Els compostos halogenats treballen a la fase gasosa, reaccionant amb els H⁺ i OH⁻. Aquest fet provoca una desacceleració en la combustió i una reducció en la propagació del foc. La seva eficàcia depèn del nombre d'àtoms halogenats de la molècula.

Els principals agents ignífugants no reactius que s'addicionen al poliòl formulat són compostos fosfonats els quals duen a terme una divisió catalítica mitjançant reaccions de deshidrogenació i deshidratació. Aquests, normalment, són els fosfats de tralil, tri(alquil halogenat) o triaril.

4.2.3.4 Catalitzadors o activadors

Influencien en la velocitat de la reacció. Existeixen diferents tipus de catalitzadors que poden accelerar diferents etapes o tipus de reaccions. Els més importants són:

- Amines terciàries: promouen principalment la reacció gas entre el isocianat i l'aigua i també la reacció entre l'isocianat i el poliol.
- Metàl·lics: promou la reacció entre l'isocianat i el poliol.
- Sals: afavoreixen la reacció entre isocianats.

4.3 Tècniques desenvolupades

Per assolir l'objectiu s'han realitzat diferents assajos a cada poliol formulat nou per poder estudiar les propietats d'aquest i aconseguir la formulació que més bé s'ajusti als requisits demanats. Els assajos han estat, per cada poliol:

4.3.1 Paquet

Es fan reaccionar 100 grams qçde poliol formulat amb una quantitat determinada de diisocianat, sempre sota una temperatura de 23°C, i s'aboquen en un paquet de cartró.

Durant aquest procés de reacció es controla la reactivitat del procés mitjançant dos paràmetres:

- Temps d'inici: temps transcorregut des de l'inici dels reactius mesclats fins l'inici visible de l'espumació de la mescla. En molts casos s'aprecia un clar canvi de color.
- Temps de fil: indica la transició de la mescla reaccionant del estat líquid al sòlid. Quan s'arriba en aquest moment es calcula que la reacció ha arribat a un grau de conversió del 50%. El temps de fil es mesura clavant (2 o 3 cm) repetidament una vareta de fusta a la mescla reaccionant ja molt expandida i retirant-la de nou i observant quan la vareta surt arrastrant un o dos fils del material.

Tallant el paquet de forma cúbica podem trobar la seva densitat, tenint en compte que aquesta és igual a la massa dividida pel volum.

Els temps de reacció depenen de la temperatura dels reactius. A mesura que augmenta la temperatura els temps de reacció s'escorcen. Per aquest motiu és important temperar els reactius abans de dur a terme la reacció.



Figura 8. Procés d'espumació lliure del poliuretà.

4.3.2 Flux

Permet veure la fluïdesa de l'espuma, és a dir, la velocitat d'expansió de l'espuma. Consisteix en fer reaccionar un total de 265 grams de reactius i introduir-lo dins del flux metàl·lic. Aquest, analitza el canvi de pressió que es produeix durant la reacció i ens informa del:

- **Temps de gel:** equivaldria al temps de fils. Correspon al moment en que la pressió augmenta bruscament.
- **Altura en el temps de gel:** és troba per càlcul segons la derivada de la pressió vs la temperatura. S'apropa a l'altura final de l'espuma.
- **Altura màxima de l'espuma:** mesura de l'alçada final de l'espuma. Les alçades es corregeixen d'acord a la pressió atmosfèrica.

En aquest assaig principalment s'analitzarà l'altura final de l'espuma ja que ens permetrà comparar la fluïdesa de cada espuma sota les mateixes condicions.

4.3.3 Caracterització del tub de flux

Es tracta de fer una sèrie de mesures en l'espumació del tub del flux i amb les dades que ens dóna al fer-ho, poden valorar i caracteritzar productes en aplicacions que no es té experiència.

Primer de tot es fa una observació visual dels fluxos que es volen comparar. Es pren nota de l'aparença de l'espuma i quan comença a fer bufes i no es uniforme. S'ha de tallar el flux en sis talls iguals i pesar-los. S'estudia la desviació estàndard, el grau de concordança de les dades respecte al valor mig.

Aquesta prova ens informa de la uniformitat de l'espuma quan creix. Pel tipus d'aplicació que presenta el tipus d'espuma que es vol obtenir interessa una expansió uniforme i fluida.

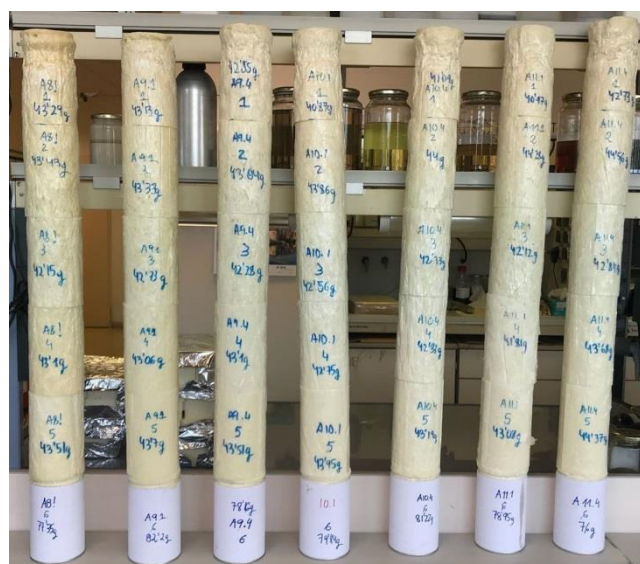


Figura 9. Caracterització del tub de flux del Assaig 4

4.3.4 Viscositat dinàmica

La viscositat és una propietat física característica de tots els fluids, el qual emergeix de les col·lisions entre les partícules del fluid que es mouen a diferents velocitats, provocant una resistència al seu moviment. El viscosímetre permet mesurar aquest factor.

Un polioliol amb una viscositat elevada pot presentar problemes durant el procés de mescla amb el isocianat ja que aquest presenta una viscositat baixa.

A l'hora de mesurar la viscositat s'ha de treballar sempre a la mateixa temperatura (25°C), ja que un canvi en la temperatura provoca una variació de la viscositat.

4.3.5 Placa moldejada

Consisteix en realitzar una espuma i abocar-la sobre un motlle de cartró a 50°C i tapar-lo. L'espuma creix però dins del marge del motlle. Això li permet una expansió homogènia i un grau de compressió. Les seves aplicacions són:

- Mesura de la densitat: aquesta hauria d'estar compresa entre 42 i 43, ja que implicaria una densitat de nucli d'uns 40 kg/m³.
- L'espuma realitzada a la placa és talla per poder realitzar les proves: reacció al foc, estabilitat dimensional i contingut de cel·les obertes.

4.3.6 KDF

Ens permetrà veure l'adherència de l'espuma en una làmina metàl·lica. És aplicable a productes per aïllament tèrmic. El seu procediment és realitzar una placa moldejada sobre una làmina metàl·lica a una temperatura de 50°C, i deixar-ho reposar durant dos dies. Un cop passat aquest temps és separa manualment² l'espuma de la làmina metàl·lica i s'observa:

- Aspecte de l'espuma
- Adherència de l'espuma a la xapa metàl·lica.

L'objectiu és fer una placa on la superfície de contacte entre l'espuma i la xapa metàl·lica presenti un aspecte sense bombolles i uniforme. A més a més, la seva adherència ha de ser elevada, és a dir, interessa que la força manual per separar l'espuma de la placa sigui elevada.

S'ha establert que 4 punts correspondrien al màxim possible, és a dir, a una molt bona adherència i/o aspecte, mentre que 1 punt seria el mínim possible.

4.3.7 Resistència al foc

El mètode està relacionat amb el procediment UNE EN ISO 11925-2 i la classificació UNE EN 13501-1.

² Es separa la xapa metàl·lica de l'espuma arrencant-la per un costat i estirant fins a desenganxar-la completament.

Aquesta norma està basada en la norma europea per la determinació de la inflamabilitat dels productes de construcció per medi de l'aplicació directa de la flama petita.

L'assaig es realitzarà al petit cremador i es cremarà superficialment i de cantell un mínim de sis provetes, tres tallades en direcció longitudinal i les altres tres en transversal.

Es pretén que aquestes espumes obtinguin la classe E. Aquesta valoració s'obté quan l'atac de la flama no produeix una propagació superior a 150 mm dins d'un període de 20 segons d'aplicació de la flama i que la flama s'apagui abans dels 30 segons. També s'anotarà l'extensió de la superfície de destrucció, el temps de cremada i els fums.

Els fums s'observen visualment. 5 punts de fum (+++++) equivaldria al màxim i 1 punt (+) al mínim.



Figura 10. Espuma cremada al petit cremador.

4.3.8 Estabilitat dimensional

El mètode està relacionat amb la norma UNE 53319-75.

Aquesta norma té per objectiu determinar l'estabilitat dimensional dels materials cel·lulars rígids quan es sotmeten a condicions específiques de temperatura. El % de defecte total ens informa de la contracció de l'espuma sota les condicions atmosfèriques i al estar un temps determinat a l'estufa a 70°C o al congelador a -20°C.

4.3.9 Contingut en cel·les obertes

El mètode està relacionat amb la norma DIN ISO 4590.

Ens indica el % de cel·les obertes que té l'espuma per medi de la mesura del volum geomètric de les provetes i després el volum impenetrable de l'aire d'aquestes provetes.

Aquest mètode permet la correcció de volum aparent de cel·les obertes tenint en compte les cel·les superficials obertes durant el tall que es fa per la preparació de les provetes.

Les espumes rígides han de tenir un % de cel·la tancada del 90-100%. Per tant, interessarà tenir una espuma rígida amb un % de cel·les obertes el més baix possible.

5. Part experimental

5.1 Característiques de toxicitat i manipulació dels reactius

Els reactius més representatius que s'han fet servir, com s'ha comentat han estat l'isocianat i els poliols formulats. Sempre s'ha treballat amb guants de seguretat i a la vitrina. A continuació és mostren les seves característiques de manipulació:

Isocianat: diisocianat de 4,4-metiledifenil polimèric.

- **Puresa:** mescla de MDI amb isòmers i homòlegs de major funcionalitat
- **Manipulació:**
 - Evitar el contacte amb els ulls i prolongat a la pell així com respirar el vapor.
 - Mantenir el contenidor ben tancat i usar ventilació durant el seu ús
 - Ús de guants de seguretat ja que un contacte repetit pot causar decoloració o enrogiment de la zona.
 - No emmagatzemar-lo en tambors de tapa oberta
- **Toxicitat**
 - És un químic reactiu. Pot reaccionar amb els següents components en un ambient d'acumulació de calor o pressió de la mescla no apropiada amb:
 - Àcids i bases inorgàniques
 - Magnesi, alumini o altres aliatges
 - Altres sals metàl·liques, especialment halurs
 - Tots els agents oxidants forts
 - Poliols
 - Aigua
 - Al segellar de nou contenidors de MDI contaminats amb qualsevol dels materials llistats a dalt pot causar una acumulació de pressió fent-lo explotar.
 - Totes les formes de MDI poden reaccionar amb elles mateixes en un incendi, o a temperatures molt elevades, alliberant CO₂, i causant la suficient acumulació de pressió en contenidors segellats per causar una explosió.

Poliol format: sempre s'ha treballat a partir del polioli format ja posat a la venda. Les seves dades de seguretat són:

- **Puresa:** mescla de poliols
- **Manipulació:** manipular amb les precaucions d'higiene industrial adequades, i respectar les pràctiques de seguretat. Evitar el contacte amb els ulls i la pell.
- **Toxicitat:** aquest producte no conté substàncies extremadament preocupants en concentracions que sigui obligatori notificar.
- **Indicacions de perill:**
 - Nociu en cas d'ingestió
 - Provoca irritació cutània
 - Provoca irritació ocular greu.

5.2 Matèries primeres emprades per la formulació del polioli

Taula 2. Característiques de les matèries primeres utilitzades.

Compost	Característiques
Poliol 1	Polièter bromat. El brom actua com a ignifugant. En aquest cas l'halogen és reactiu i això provoca que necessiti uns catalitzadors específics. A més a més conté una petita part de Ignifugant 3. Té un preu elevat.
Poliol 2	Polièter bromat. A més a més, un 25% de la seva composició és de Ignifugant 1.
Poliol 3	Polièter que conté orto TDA. La seva aromaticitat fa augmentar la resistència al foc. Al contenir amines a la seva estructura fa que sigui més reactiu.
Poliol 4	Polièter base glicerina.
Poliol 5	Polièter base sacarosa i l'allargador principal és l'òxid de propilè.
Poliol 6	Polièter base sacarosa i l'allargador principal és l'òxid de propilè.
Poliol 7	Polièter base sacarosa i l'allargador principal és l'òxid d'etilè.
Poliol 8	Polièter base sorbitol i l'allargador principal és l'òxid de propilè.
Poliol 9	Polièter base sorbitol i l'allargador principal és l'òxid de propilè.
Poliol 10	Polièter base sacarosa i l'allargador és l'òxid de propilè. Polioli poc ramificat.
Poliol 11	Prové d'un proveïdor i no es coneix la seva estructura.
Poliol 12	Prové d'un proveïdor i no es coneix la seva estructura.
Poliol 13	Polièter aromàtic. Conté un 40% de Ignifugant 3.
Poliol 14	Polièter aromàtic amb una funcionalitat una mica menor que el Polioli 13. Conté un 40% de Ignifugant 3.
Poliol 15	Polièter aromàtic
Poliol 16	Polièter aromàtic amb un índex hidroxil una mica inferior al Polioli 15.
Catalitzador 1	Sal que afavoreix la reacció PIR (isocianat+isocianat). Diem que una espuma és PIR quan té un índex major a 180. L'espuma que estem realitzant no és PIR. Afavorim aquesta reacció perquè aquestes macromolècules disminueixen l'incendi de l'espuma.
Catalitzador 2 ³	Afavoreix la reacció de gas, és a dir, la reacció entre el isocianat i l'aigua per formar CO ₂
Catalitzador 3	Catalitzador molt genèric que principalment afavoreix la reacció de gelificació i la primera reacció.
Catalitzador 4 ³	Afavoreix la reacció de polimerització i la de gel (temps en el que s'ha realitzat el 50% de la polimerització).
Estabilitzant	Silicona.
Ignifugant 1	Ignifugant amb una baixa viscositat. Majoritàriament conté clor en la seva estructura i fòsfor.
Ignifugant 2	Proporciona plenitud al motlle a més a més d'actuar com a ignifugant. Conté fosfats en la seva estructura.
Ignifugant 3	Conté fòsfor en la seva composició.
Ignifugant 4	Estructura similar al Polioli 1 però conté un additiu extra.
Agent inflant	Aigua

³ Presenten impediments estèrics més forts i com a conseqüència no poden atacar els grups bromats del Polioli 1.

5.3 Conceptes a tenir en compte

5.3.1 Índex

Si es desitja transformar un sistema de matèries primes a partir dels components bàsics, aleshores s'ha de calcular la proporció entre les quantitats. Per això, són necessaris els índex d'OH, el contingut en aigua i el contingut en NCO per poder conèixer l'índex.

L'índex és el càlcul de la formulació que ha d'assegurar que per cada grup OH del poliol hi haurà un grup NCO de poliisocianat. Un índex de 100 indica que tots els grups hidroxils reaccionen amb tots els grups NCO.

Un índex >100 indica que hi ha un excés de NCO i per tant, asseguren que la reacció dels grups OH serà completa.

Un índex entre 105 i 125 indica que estem parlant d'una espuma de PUR⁴. En canvi, les espumes de PUR-PIR presentaran un índex d'entre 180 i 350. Aquests últims s'utilitzen quan s'exigeix una resistència a la flama molt elevada.

En presència de determinats activadors, els isocianats poden reaccionar fins i tot amb ells mateixos formant macromolècules d'estructura isocianurat (PIR). Donat que les reaccions d'isocianat amb poliol i les reaccions d'isocianats amb isocianats poden ocórrer simultàniament les macromolècules resultants poden presentar estructures d'uretà i isocianurat a la vegada (PIR-PUR). En aquest treball no s'ha treballat amb aquest tipus d'estructures.

Per trobar l'índex primer és busca la quantitat necessària de poliisocianat perquè reaccionin tots els grups hidroxils del poliol, seguint el següent procediment:

1. És troba l'índex d'OH del poliol formulat

$$IOH = \frac{\sum IOH_{matèria\ prima} * \%_{matèria\ prima}}{100}$$

2. És calcula el consum d'isocianat:

$$gr\ poliisocianat = \frac{7.5 * IOH}{\%NCO_{isocianat}}$$

Per una quantitat determinada de poliol, coneixent l'índex hidroxil del poliol i el contingut en NCO⁵ de poliisocianat, la fórmula anterior permet calcular la quantitat de poliisocianat necessària per un índex de 100. Si és vol modificar la relació de mescla, realitzant un factor de conversió és pot trobar el nou índex.

Per exemple, un sistema determinat s'ha trobat que per tenir un índex de 100, han de reaccionar 100 grams de poliol amb 113,5 de poliisocianat. Si la relació de mescla de la reacció que es durà a terme és de 100-130, el nou índex serà:

⁴ Espuma rígida de poliuretà

⁵ Al utilitzar sempre el mateix isocianat, aquest valor sempre serà el mateix.

$$\text{Índex} = \frac{100 * 130}{113.5} = 114.6$$

5.3.2 KD (knochtendihte) o densitat de nusos

Informa del grau de ramificació. Cada polioli base té el seu propi KD i la formulació final tindrà un nou KD que estarà en funció de la densitat de nusos de cada component de la mescla.

$$KD_{\text{matèria prima}} = \frac{IOH_{\text{matèria prima}} * (F - 2)}{56.1 * IOH_{\text{matèria prima}}}$$

Un KD major implica una estructura més ramificada i per tant més rígida. Una funcionalitat de 2 farà que la densitat de nusos d'aquella matèria prima sigui nul·la.

A la següent taula és mostra per cada polioli base el seu IOH, la seva funcionalitat i el seu KD. Aquestes propietats inherents de cada polioli base ens permetrà jugar amb la rigidesa de l'espuma i el KD del polioli formulat final.

Taula 3. Viscositat, funcionalitat i KD dels poliols utilitzats.

Compost	IOH	F	KD _{polioli}	Viscositat 25°C (mPa)
Poliol 1	330	3	1,96	7.000
Poliol 2	275	3,4	2,02	12.000
Poliol 3	360	4	3,21	80.000
Poliol 4	420	3	2,5	330-410
Poliol 5	445	4,7	4,56	15.000±1.800
Poliol 6	380	4,6	3,83	5.000
Poliol 7	470	5,5	5,33	24.000
Poliol 8	440	4,6	4,43	4.850
Poliol 9	475	5,5	5,39	18.000
Poliol 10	440	2,8	2,24	440±35
Poliol 11	-	2	0	700
Poliol 12	-	2	0	1.575
Poliol 13	320	2	1,90	-
Poliol 14	240	2	1,43	-
Poliol 15	187	2	1,11	11.000
Poliol 16	183	2	1,08	6.231

Hi ha alguns poliols que no se'n coneixen el seu IOH i viscositat.

5.4 Descripció dels assajos

Per aconseguir l'objectiu establert s'ha anat realitzant diferents assajos. Per cadascun d'ells s'ha seguit el mateix procediment, el qual ha estat:

1. Realització del polioli formulat a partir dels diferents reactius i determinació del contingut d'aigua.

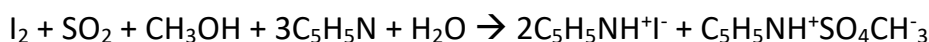
Primer es van mesclar tots es compostos i se'n va determinar l'aigua. Normalment aquest valor és d'entre el 0,1 i el 0,2% i correspon a la humitat intrínseca de totes les matèries primes.

En totes les formulacions l'aigua haurà d'estar inclosa al rang d'un 3,45-3,55%. Per estar dins d'aquest interval es calcula la quantitat a addicionar:

$$\% H_2O_{a\ addicionar} = \frac{\text{pes de la mare} * \%H_2O_{desitjada}}{100}$$

Un cop trobat aquest valor l'aigua es determina mitjançant la ISO 14897 i el mètode Karl-Fisher.

El mètode consisteix en introduir la mostra dins d'una cubeta que conté un dissolvent no aquos, generalment, metanol anhidrid. A continuació s'addiciona el reactiu Karl-Fisher, el qual conté en la seva formulació diòxid de sofre, una base (piridina), i iode. La reacció que té lloc és basa en la reacció de Bunsen entre el iode i el diòxid de sofre en medi aquós:



En aquesta reacció es consumeix aigua en proporció 1:1 amb el iode. Una vegada que l'aigua present a la mostra s'ha consumit, la presència d'un excés de iode és detectada voltamèricament per elèctrodes indicadors.

Per tant, el volum de reactiu de KF necessari per assolir el punt final de la valoració és directament proporcional a la quantitat d'aigua present a la mostra.

Al tractar amb poliols base aigua no és pot addicionar la quantitat que es vulgui. Com més aigua es fiqui més s'afavoreix la reacció gas i com a conseqüència més CO₂ és formarà. A més a més, hi haurà una disminució de la densitat lliure.

Un cop s'ha realitzat la formulació és important mirar l'aspecte del polioli formulat. Terboleses en la dissolució implicaria una mala solubilitat entre els poliols.

2. **Paquet gran i densitat:** la densitat ha d'estar compresa entre 32 i 34 kg/m³.
3. **Flux i caracterització del tub de flux:** els factors que es tindran més en compte seran l'altura màxima de l'espuma i la desviació estàndard.
S'ha d'intentar assolir una altura major i una desviació el més similar possible al producte ja posat a la venda.
4. **Kdf** i a les 48 hores, mirar-ne l'adherència i l'aspecte. Es comprarà qualitativament els resultats dels nous assajos amb el producte ja posat a la venda.
5. **Placa per poder realitzar:**
 - a. Densitat de la placa: ha d'estar inclosa dins del interval de 41-43 kg/m³.
 - b. Estabilitat dimensional: el percentatge de deformació no pot superar el 1%.
 - c. Resistència al foc: tant la crema superficial com la de cantell no pot superar els 150 mm i la flama s'ha d'apagar abans dels 30 segons.
 - d. % de cel·les obertes: l'espuma ha de contenir com a mínim un 90% de cel·les tancades.

6. Resultats i discussió

S'han realitzat un total de 7 assajos seguint el procediment esmentat. A partir dels resultats d'un assaig s'han anat realitzant modificacions per tal d'assolir els objectius establerts.

6.1 Assaig 1

6.1.1 Objectiu del assaig

Realització de dues formulacions, A1 i B1, ja posades a la venda amb l'objectiu de familiaritzar-se amb el mètode experimental establert i poder comparar així els dos poliols formulats. És duran a terme les proves esmentades anteriorment i s'analitzaran els resultats.

6.1.2 Composició

La principal diferència són els poliols base del que estan composades les dues formulacions.

S'observa que com a poliols bromat la formulació A1 té el Poliols 1, en canvi, B1 té el Poliols 2, en una proporció molt major. A més a més, A1 té el Poliols 3, el qual és aromàtic i podria ajudar a augmentar la resistència al foc.

Taula 4. Composició i aspecte del poliols formulat i composició d el sistema final.

	A1	B1	Composició del sistema final		
Poliols 1	16,03			A1	B1
Poliols 2		41,69	% sacarosa	3,91	3,88
Poliols 3	13,03		% sorbitol	0	0
Poliols 4	2,17	11,78	% glicerina	0,2	2,24
Poliols 5	33,75	25,15	% brom	2,2	3,06
Catalitzador 1	0,2		% clor	4,28	3,61
Catalitzador 2	0,88		% fòsfor	1,21	0,72
Catalitzador 3		0,6			
Catalitzador 4	1,16				
Estabilitzant	2,01	1,8			
Ignífugant 1	27,29	13,57			
Ignífugant 2		2			
KD	2,32	2,28			
% aigua	3,52	3,53			
Aspecte	TRANS	TRANS			

6.1.3 Resultats obtinguts

- Reactivitat

Taula 5. Valors reactivitat, viscositat i densitat polioli formulat.

	A1	B1
Poliol formulat	100	100
Isocianat	130	131
Índex	114,6	112,6
Inici	14	24
Fils	94	111
Densitat	33,8	34,3
Temps Gel	86,8	89,2
H Gel	86,4	88,8
H Final	90,7	91,8
Viscositat 25°C	984,5	901,7
D placa	42,9	42,8

S'observa que la principal diferència és la velocitat de reacció. A1 és 10 segons més ràpid en el temps d'inici i 17 segons més ràpid en el temps de fils que B1.

Els altres valors són bastant similars en les dues formulacions.

- Caracterització del tub de flux

A1 ha presentat una desviació de 0,92 i B1 de 0,82. Els valors són bastant similars en ambdós casos.

L'aspecte també ha estat bastant similar, tot i que el flux A1 mostrava una rigidesa major que B1. Aquest últim ha presentat una estructura una mica més fràgil i amb més cristalls.

- Reacció al foc

Les dues formulacions han cremat poc i la duració de la flama ha estat curta. A més a més, han presentat pocs fums i no presentaven mal olor.

Taula 6. Valors obtinguts al assaig al petit cremador.

ASSAIG	TIPUS ASSAIG	Extensió flama (mm)	Extensió superfície destrucció (mm)	Duració de la flama (s)	FUM
A1	S	123	118	10	++
B1	S	114	108	9	++
A1	K	118	106	8	++
B1	K	113	113	8	++

- Estabilitat dimensional

En cap cas s'ha superat un 1% de deformació, ni en 48 hores ni en 30 dies.

En alguns casos, al llarg del temps el percentatge de deformació ha disminuït. Aquest fet s'ha atribuït al error humà al mesurar amb ell peu de rei.

Taula 7. Percentatge de deformació en funció dels dies i la temperatura.

ASSAIG 70°C	Temps (dies)	%	ASSAIG -20°C	Temps (dies)	%
A1	2	-0,45	A1	2	-0,31
A1	30	0	A1	30	0,47
B1	2	-0,44	B1	2	-0,01
B1	30	-0,60	B1	30	-0,96

- **Contingut de cel·les obertes**

A1 presenta un 4,19% mentre que B1 en té el doble, 8,02%. Cap de les dues formulacions no superen el màxim permès.

- **KDF**

Les dues plaques van mostrar bona adherència a la xapa metàl·lica per ser formulacions base aigua. L'aspecte va ser molt bo. Van ser qualificades en 2/4 d'adherència i 4/4 d'aspecte.

6.1.4 Conclusions del assaig

- **Reactivitat i fluïdesa**

La reactivitat ha sigut bastant diferent. La formulació A1 ha estat clarament més ràpida que la B1, la qual va ser desenvolupada per màquines de poc cabal, per tant interessaven temps de reacció llargs.

Podria ser la presència del Polioli 3 en A1 el que ha fet augmentar la velocitat de reacció. Aquest té radicals amínics a la seva estructura, que podrien haver accelerat els temps d'inici i de fi. Tot i així, al estar avaluant sistemes amb diferents catalitzadors i diferents poliols base no es pot concloure que el polioli amínic sigui la causa de la major rapidesa d'A1 respecte B1.

La fluïdesa ha estat molt semblant en els dos assajos. Les dues formulacions contenen sacarosa i glicerina com a estructures que proporcionen grups hidroxils, però B1 conté una proporció major de glicerina (un 2% més).

- **Resistència al foc**

La resistència al foc ha estat molt bona en ambdós casos. B1 presenta una composició major de brom que A1. En canvi, A1 presenta més clor en la seva estructura. S'ha de tenir en compte que la fórmula dels poliols bromats és diferent, per tant, la disponibilitat dels halògens serà diferent.

També es pot observar que s'ha ficat més proporció de Polioli 2 que de Polioli 1 i la resistència al foc aconseguida ha estat bastant semblant.

- **Adherència i aspecte**

L'aspecte ha estat molt bo en les dues formulacions però l'adherència s'hauria d'intentar millorar.

6.2 Assaig 2

6.2.1 Objectiu del assaig

Realització de modificacions en els poliols base de la formulació A1. Es variarà el Polioli 5 per un altre sucre o un sorbitol. S'ha mantingut el mateix índex i percentatge d'aigua en A1. Es provaran quatre nous poliols base i se'n compararan els resultats.

6.2.2 Composició

A la següent taula s'observa com la única variació en les noves formulacions ha estat el polioli base principal.

Per tant, totes els canvis en els resultats dels assajos respecte a A1 seran deguts als nous poliols i es podrà comparar la diferència entre els sucres i el sorbitol.

Taula 8. Composició i aspecte del polioli formulat i composició polièters i halògens del sistema final.

	A1	A2	A3	A4	A5
Polioli 1	16,03	16,03	16,03	16,03	16,03
Polioli 3	13,03	13,03	13,03	13,03	13,03
Polioli 4	2,17	2,17	2,17	2,17	2,17
Polioli 5	33,75				
Polioli 6		33,75			
Polioli 7			33,75		
Polioli 8				33,75	
Polioli 9					33,75
Catalitzador 1	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Catalitzador 2	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88
Catalitzador 4	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16
Estabilitzant	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01
Ignifugant 1	27,29	27,29	27,29	27,29	27,29
Aigua	3,48	3,48	3,48	3,48	3,48
KD	2,32	2,08	2,59	2,28	2,61
% aigua	3,52	3,51	3,52	3,50	3,52
Aspecte	TRANS	TRANS	TRANS	TRANS	TRANS
Composició sistema final					
% sacarosa	3,91	3,28	4,30	0	0
% sorbitol	0	0	0	2,21	3,10
% glicerina	0,20	0,21	0,21	1,15	0,51
% brom	2,20	2,26	2,18	2,21	2,18
% clor	4,28	4,41	4,25	4,30	4,24
% fòsfor	1,21	1,24	1,20	1,21	1,19

6.2.3 Resultats obtinguts

- Reactivitat

Primerament és pot observar que la KD_{mare} ha variat en cada nova formulació. A5 seguida per A3 són les que presenten una densitat de nusos major.

Per mantenir l'índex s'ha calculat quina havia de ser la quantitat d'isocianat per fer reaccionar 100 grams de polioli tenint en compte que si canviem el sucre canviarà la relació de mescla.

S'observen temps d'inici molt similars en tots els casos. En canvi, en el temps de fils i en l'altura final de l'espuma A3 ha presentat uns resultats diferents. Ha fet fils abans i ha crescut menys. Juntament amb A5 han presentat una viscositat elevada.

Taula 9. Valors reactivitat, viscositat i densitat del polioli formulat.

	A1	A2	A3	A4	A5
Polioli formulat	100	100	100	100	100
Isocianat	130	124	132	130	133
Índex	114,6	114,6	114,6	114,6	114,6
Inici	14	14	15	14	15
Fils	94	91	80	92	96
Densitat	33,8	32,4	31,6	34,1	35,1
Temps Gel	86,8	92	76	98	100
H Gel	86,4	89,5	79,3	89,1	87,9
H Final	90,7	93,2	82,3	91,6	90,4
Viscositat 25°C	984,5	984,5	1150	775,5	1062
D placa	42,9	41,6	42,7	41,9	42,1

Cal remarcar que l'aspecte de les espumes va ser molt similar en tots els casos menys en la Formulació A3, la qual va fer unes bombolles a baix del paquet.



Figura 11. Aspecte paquet lliure de la formulació A3.

- Caracterització del tub de flux

Taula 10. Valors desviació estàndard.

Assaig	Desv.est
A1	0,92
A2	0,87
A3	1,30
A4	0,72
A5	0,83

A3 no ha fluït tant, i com a conseqüència l'alçada del seu flux ha estat bastant inferior als altres. Al tallar el flux en sis parts amb una alçada mínima a la del pot que suporta el flux, l'últim tall ha estat una mica més petit. Per aquest motiu a l'hora de calcular la mitjana i la desviació estàndard s'ha depreciat el primer tall de flux. Igualment es poden apreciar uns valors més desviats que la resta.

La resta d'assajos presenten una desviació inferior a A1.

Aspecte: A3 presenta una estructura més rígida respecte a les altres. La punta de dalt no està tant contreta, potser perquè no ha crescut tant. A2, A4 i A5 presenten un aspecte més similar a A1.

- Reacció al foc

Quan s'ha cremat superficialment els resultats han estat bons, però al cremar de cantell les espumes A4, A5 i A2 han sobrepassat el límit seguint aquest ordre d'extensió de la flama. No totes les provetes han sobrepassat els 150 mm i quan ho ha fet ha estat una espurna.

A3 tot i que en algunes cremades ha estat justa no ha sobrepassat els 150 mm.

Respecte als fums tots han estat negres però algunes espumes han fet més fum que d'altres. En general, quan s'ha cremat superficialment s'ha fet més fum que quan s'ha fet de cantell. L'espuma que ha fet més fum ha estat la A4.

Taula 11. Valors obtinguts al assaig al petit cremador.

ASSAIG	TIPUS ASSAIG	Extensió flama (mm)	Extensió superfície destrucció (mm)	Duració de la flama (s)	FUM
A1	S	123	118	10	++
A2	S	129	114	9	+++
A3	S	119	135	9	+++
A4	S	130	137	10	++++
A5	S	123	129	11	+++
A1	K	118	106	8	++
A2	K	>150	-	-	++
A3	K	139	140	8	++
A4	K	>150	-	-	+++
A5	K	>150	-	-	+++

- **Estabilitat dimensional**

Taula 12. Percentatge de deformació en funció dels dies i la temperatura.

ASSAIG 70°C	Temps (dies)	%	ASSAIG -20°C	Temps (dies)	%
A1	2	-0,45	A1	2	-0,31
A1	30	0	A1	30	0,47
A2	2	-0,44	A2	2	-0,01
A2	30	-0,61	A2	30	-0,96
A3	2	-0,14	A3	2	0,13
A3	30	-0,85	A3	30	-0,49
A4	2	-0,41	A4	2	0
A4	30	-0,83	A4	30	-0,63
A5	2	-0,4	A5	2	-0,23
A5	30	-0,69	A5	30	-0,86

Totes les noves formulacions han donat similars o millor a la primera formulació A1. S'ha seguit la mateixa línia on l'estabilitat dimensional és millor en fred que en calent.

Al llarg del temps l'estabilitat ha empitjorat. Sobretot en A4 i A2 que en dos dies no s'havia gairebé deformat en un mes ha augmentat una mica el %.

Tal i com mostra la taula, en general, els resultats d'aquesta prova han sortit bé en totes les formulacions. No hi ha hagut cap espuma que hagi superat el 1% de deformació.

- **Contingut de cel·les obertes**

Taula 13. Percentatge de cel·les obertes.

La taula mostra que totes les noves formulacions presenten un baix contingut de cel·les obertes. A1 continua sent la que ha presentat un % menor però els altres resultats se li aproximen bastant.

ASSAIG	Cel·les obertes (%)
A1	4,19
A2	5,18
A3	6,58
A4	4,92
A5	5,16

- **KDF**

En aquesta prova s'ha pogut apreciar algunes diferències en les diferents espumes. A3, ja s'ha observat que flueix menys, i a la placa de KDF no va omplir del tot, proporcionant un aspecte més discontinu i amb bombolles. A més a més l'adherència a la placa metàl·lica va ser dolenta.

La formulació A4 ha mostrat molt bona adherència i el mateix bon aspecte que A1.

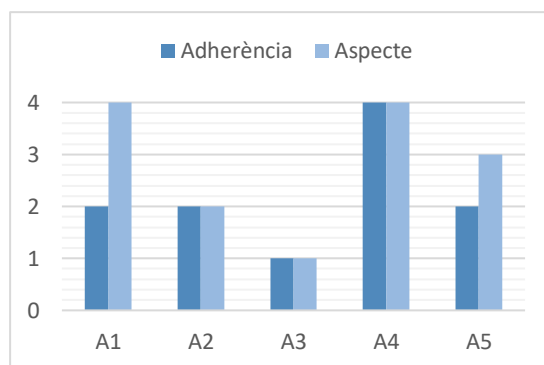


Figura 12. Adherència i aspecte dels diferents assajos.

6.2.4 Conclusions del assaig

- Reactivitat i fluïdesa

Primer que tot s'ha observat que la KD_{mare} ha variat per cada nova formulació. Cada sucre o sorbitol té la seva pròpia ramificació, per tant, el seu KD ha variat.

La fluïdesa en A3 ha estat molt menor que en els altres assajos. Aquesta formulació ha presentat un augment d'un 0,4% respecte A1 de sacarosa. Aquesta presenta una funcionalitat elevada, que fa que l'estructura resultant estigui més reticulada, i que per tant sigui més rígida i flueixi menys. La densitat de nusos ens confirma que aquesta estructura és més rígida que A1.

En canvi, a A2, que se li ha disminuït en un 0,6% la sacarosa ha fluït més. Per tant, experimentalment, pel moment, s'ha comprovat que un augment de la composició de sacarosa fa disminuir la fluïdesa.

El canvi de sacarosa per sorbitol en A4 i A5 no han proporcionat unes diferències molt importants en la fluïdesa.

El temps d'inici no ha variat, per tant és pot afirmar que el canvi de poliol no afecta aquest factor.

En canvi, A3 ha presentat un temps de fils menors. Aquesta formulació conté el Poliol 7 el qual l'allargador principal de la cadena és l'òxid d'etilè. Aquest al no contenir el radical metil no està tant impedit com l'òxid de propilè. Aquest fet permet desenvolupar la reacció de polimerització amb més rapidesa, i com a conseqüència disminuir el temps de fils.

- Resistència al foc

La composició dels compostos halogenats es molt semblant en totes les formulacions. Tant A4 com A5 han proporcionat molt mals resultats al ser cremats. Els sorbitols presenten una estructura no cíclica i poc simètrica, en canvi la sacarosa sí presenta simetria fet que ajuda a augmentar la resistència al foc.

Els mals resultats de A2 podrien haver estat causats per la pèrdua de sacarosa en la seva composició.

També es pot concloure que la cremada de cantell és més agressiva que la superficial, provocant que l'extensió de la flama sigui major.

Finalment és pot afirmar que A1 continua sent el que ha proporcionat una major resistència al foc seguida per A3.

- **Adherència i aspecte**

A4 ha mostrat molt bona adherència a la xapa metàl·lica i un molt bon aspecte després de ser arrencada. La presència del sorbitol ha fet augmentar aquest factor.

6.3 Assaig 3

6.3.1 Objectiu del assaig

Realitzar modificacions en les formulacions A1 i A3 per tal de millorar l'adherència de A1 i la fluïdesa de A3.

Es provaran dues noves formulacions. Per una banda A6 contindrà majoritàriament Polioli 7 (emprat en A3) i una petita part de sucre per intentar millorar principalment la fluïdesa i l'aspecte.

L'altra formulació serà A7 la qual contindrà la meitat de Polioli 5 del que contenia A1 i l'altra meitat serà el sorbitol emprat en A4 que havia mostrat molt bona adherència.

6.3.2 Composició

Igual que en l'Assaig 2, l'únic que s'ha variat ha estat el 33,75% de Polioli 5 per la mescla d'aquests nous poliols. La proporció que s'ha addicionat de cadascun d'ells es mostra a la taula 14.

S'ha mantingut el mateix índex i al afegir sucres diferents ha variat el KD. Ha estat important fixar-se que els nous KD fossin semblants al de la Formulació A1, per així mantenir el mateix grau de ramificació. Es per aquest motiu que en la formulació A6 hi ha només un 8,75% de Polioli 10, ja que aquest és poc ramificat i faria disminuir bastant la KD_{mare} .

En canvi, en l'Assaig A7, al tenir dos sucres amb KD_{poliol} similars s'ha fet la meitat de cada polioli. Amb aquesta proporció es podrà apreciar l'efecte del nou polioli.

Taula 14. Composició i aspecte del polioli formulat i composició de polièters i halògens del sistema final.

	A1	A7	A3	A6
Poliol 1	16,03	16,03	16,03	16,03
Poliol 3	13,03	13,03	13,03	13,03
Poliol 4	2,17	2,17	2,17	2,17
Poliol 5 (sucre)	33,75	16,88		
Poliol 7 (sucre)			33,75	25
Poliol 8 (sorbitol)		16,88		
Poliol 10				8,75
Catalitzador 1	0,2	0,2	0,2	0,2
Catalitzador 2	0,88	0,88	0,88	0,88
Catalitzador 4	1,16	1,16	1,16	1,16
Estabilitzant	2,01	2,01	2,01	2,01
Ignifugant 1	27,29	27,29	27,29	27,29
Aigua	3,48	3,48	3,48	3,48
KD	2,32	2,30	2,59	2,32
% aigua	3,52	3,5	3,52	3,49
Aspecte	TRANS	TRANS	TRANS	TRANS
Composició sistema final				
% sacarosa	3,91	1,96	4,30	3,89
% sorbitol	0	1,10	0	0
% glicerina	0,20	0,68	0,21	0,21
% brom	2,20	2,20	2,18	2,19
% clor	4,28	4,29	4,25	4,26
% fòsfor	1,21	1,21	1,20	1,20

6.3.3 Resultats obtinguts

- Reactivitat

Els resultats obtinguts, comparant amb les formulacions de les que provenia, han estat una mica millor en els dos casos. En el cas d'A6, la fluïdesa ha augmentat però continua sent baixa.

La viscositat ha disminuït en les dues noves formulacions i el temps de gel ha augmentat una mica en A6 i bastant en A7.

Taula 15. *Valors reactivitat, viscositat i densitat polioli formulat.*

	A1	A7	A3	A6
Poliol formulat	100	100	100	100
Isocianat	130	130	132	132
Índex	114,6	114,6	114,6	114,6
Inici	14	15	15	15
Fils	94	92	80	77
Densitat	33,8	34,3	31,6	32,7
temps Gel	86,8	96	76	78
H Gel	86,4	87,8	79,3	81,6
H Final	90,7	91,1	82,3	84,3
Viscositat 25°C	984,5	710	1150	658
D placa	42,9	42,3	42,7	41,05

- **Caracterització del tub de flux**

La formulació A7 ha mostrat una desviació molt similar a A1. En canvi, la formulació A6 ha presentat una desviació estàndard major tenint en compte que no s'ha depreciat cap tall de flux.

Taula 16. *Valors desviació estàndard.*

Assaig	Desv.est
A1	0,92
A7	0,94
A3	1,30
A6	2,03

Aspecte: entre A1 i A7 no s'han presentat diferències significatives, mentre que A6 ha presentat un aspecte no tant rígid com va presentar A3.

- **Reacció al foc**

Els resultats d'aquest assaig no van ser més bons que els anteriors. Quan s'ha cremat de cantell, la flama ha estat intensa i en totes les provetes ha fet una espurna que ha sobrepassat el límit. Al superar aquest llindar, ja no s'ha analitzat l'extensió de la superfície ni la duració de la flama. Respecte als fums, no n'hi ha hagut en excés.

Taula 17. Valors obtinguts al assaig al petit cremador.

ASSAIG	TIPUS ASSAIG	Extensió flama (mm)	Extensió superfície destrucció (mm)	Duració de la flama (s)	FUM
A1	S	123	118	10	++
A3	S	119	135	9	+++
A6	S	134	112	9	++/+
A7	S	137	108	9	++/+
A1	K	118	106	8	++
A3	K	139	140	8	++
A6	K	+150	-	-	++
A7	K	+150	-	-	++

- Estabilitat dimensional

Tenint en compte l'error que es produeix al mesurar amb el peu de rei, observem que al llarg dels dies la deformació ha augmentat. A6 ha superat el 1% de deformació als 30 dies d'estar al congelador.

Taula 18. Percentatge de deformació en funció dels dies i la temperatura.

ASSAIG 70°C	Temps (dies)	%	ASSAIG -20°C	Temps (dies)	%
A6	2	-0,15	A6	2	-0,75
A6	30	-0,28	A6	30	-1,22
A7	2	0,17	A7	2	-0,70
A7	30	-0,66	A7	30	-0,90

- Contingut de cel·les obertes

Es segueixen obtenint bons resultats en aquest assaig. S'observa que A7 presenta un contingut de 4,36% de cel·les obertes mentre que A6 un 5,39%. Els resultats és mantenen dins del rang establert.

- KDF

Resultats pitjors que les anteriors formulacions. L'adherència ha estat poca i l'aspecte una mica discontinu als extrems. Se'ls ha qualificat en 2/4 punts d'adherència i ¾ d'aspecte.

6.3.4 Conclusions del assaig

Les modificacions realitzades en A1 i A3 no han proporcionat uns millors resultats. En A6 s'ha aconseguit disminuir el % de sacarosa permetent el petit augment de la fluïdesa i la mescla de sacarosa amb el sorbitol en A7 ha permès un petit augment respecte A1.

Els resultats de la caracterització del tub de flux i el contingut en cel·les tancades ha continuat sent bo, però l'adherència i l'aspecte no han millorat, més aviat han empitjorat una mica.

A més a més els resultats al assaig del petit cremador no han estat bons. Les espumes han presentat pocs fums i la duració de la flama ha estat curta, però quan s'ha cremat de cantell les dues espumes han sobrepassat els 150 mm.

A7 ha presentat una bona estabilitat dimensional, però A6 ha superat el 1% de deformació.

6.4 Assaig 4

6.4.1 Objectiu del assaig

La finalitat és modificar els compostos bromat del polioli formulat per tal de millorar la resistència al foc, mantenint una bona adherència i aspecte. És realitzaran sis noves formulacions.

A més a més es tornarà a realitzar l'assaig A4 però augmentant en un 5% el Polioli 1 bromat per augmentar la resistència al foc.

Finalment es tornarà a realitzar l'assaig al petit cremador de la Formulació A1, ja que en el primer assaig els resultats van ser més bons dels esperats.

6.4.2 Composició

S'ha partit de les formulacions A4 i A1 per tal de realitzar aquestes noves mares. A8, juntament amb A9.4, A10.4 i A11.4 parteixen de la formulació A4, mentre que A9.1, A10.1 i A11.1 provenen de la formulació A1.

Un dels poliols que s'utilitzarà serà el Polioli 2 en les formulacions A9, que conté en la seva estructura un 25% de Ignifugant 1. Per tal de tenir la mateixa proporció en tots els assajos, quan s'empri aquest polioli se li haurà de restar un 25% del Ignifugant 1.

S'ha mantingut l'índex i al canviar els poliols la KD_{mare} ha variat.

Taula 19. Composició i aspecte del polioli formulat i composició de polièters i halògens del sistema final.

	A1	A4	A8	A9,1	A9,4	A10,1	A10,4	A11,1	A11,4
Poliol 1	16,03	16,03	21,03						
Poliol 2				22,85	22,85				
Poliol 3	13,03	13,03	3,95	13,03	13,03	13,03	13,03	13,03	13,03
Poliol 4	2,17	2,17		2,17	2,17	2,17	2,17	2,17	2,17
Poliol 5	33,75			33,75		33,75		33,75	
Poliol 8		33,75	40		33,75		33,75		33,75
Poliol 11						16,03	16,03		
Poliol 12								16,03	16,03
Catalitzador 1	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Catalitzador 2	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88
Catalitzador 4	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16
Estabilitzant	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01
Ignifugant 1	27,29	27,29	27,29	20,47	20,47	27,29	27,29	27,29	27,29
Aigua	3,48	3,48	3,48	3,48	3,48	3,48	3,48	3,48	3,48
KD	2,32	2,28	2,31	2,47	2,43	2,01	1,97	2,01	1,97
% aigua	3,52	3,5	3,52	3,48	3,53	3,5	3,5	3,51	3,5
Aspecte	TRANS	TRANS	TRANS	TRANS	TRANS	TRANS	TRANS	TRANS	TRANS
Composició sistema final									
% sacarosa	3,91	0	0	4,67	0,75	4,16	0	4,16	0
% sorbitol	0	2,21	2,61	0	2,17	0	0	0	2,34
% glicerina	0,20	1,15	1,11	0,85	1,78	0,22	1,22	0,22	1,22
% brom	2,20	2,21	2,88	1,67	1,67	?	?	>3,86	>3,86
% clor	4,28	4,30	4,43	3,75	3,75	4,23	4,23	4,04	4,04
% fòsfor	1,21	1,21	1,22	1,11	1,11	1,41	1,41	1,20	1,20

6.4.3 Resultats obtinguts

- Reactivitat

Tant els temps d'inici com els de fils han estat molt variats en tots els casos.

Els assajos A9 són els que han mostrat una densitat i viscositat major i els A11 una alçada màxima de l'espuma més elevada.

Taula 20. Valors reactivitat, viscositat i densitat polioli formulat.

	A1	A4	A8	A9.1	A9.4	A10.1	A10.4	A11.1	A11.4
Poliol formulat	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Isocianat	130	130	130	133	132	116	115	116	115
Índex	114,6	114,6	114,6	114,6	114,6	114,6	114,6	114,6	114,6
KD	2,32	2,28	2,31	2,47	2,43	2,01	1,97	2,01	1,97
Inici	14	14	15	19	18	18	16	15	14
Fils	94	92	95	101	109	96	80	84	83
Densitat	33,8	34,1	34,7	36	35,3	33,6	33,4	31,7	32,5
temps Gel	86,8	98	107	108	110	89	87	92	93
H Gel	86,4	89,1	89,4	87,7	90,5	91	91,7	93,6	94,7
H Final	90,7	91,6	92,4	91,7	92,8	93,6	94,8	95,8	97,4
Viscositat 25°C	984,5	775,5	731,7	1255	1002	935	723	804	950
D placa	42,9	41,6	42	44,2	42,5	42,4	43	43,8	42,9

- Caracterització del tub de flux

S'observa com A10 i A11 presenten una desviació superior a A1 i A4, en canvi, A9 la presenta inferior.

Aspecte: tots els flux han presentat un aspecte similar, uniforme i poc plastificat.

Taula 21. Valors desviació estàndard.

Assaig	Desv.est
A1	0,92
A4	0,72
A8	0,55
A9.1	0,36
A9.4	0,48
A10.1	1,25
A10.4	1,09
A11.1	1,27
A11.4	0,84

- Reacció al foc

Primer es pot observar com els resultats d'A1' són similars a A1.

L'augment del Polioli 1 en la formulació A4 per generar A8 ha permès una major resistència a la flama. Els resultats d'aquesta formulació són similars a A1.

Els altres assajos no han superat la crema de cantell. Fins i tot el A9.4 ja va sobrepassar els 150 mm en la crema superficial.

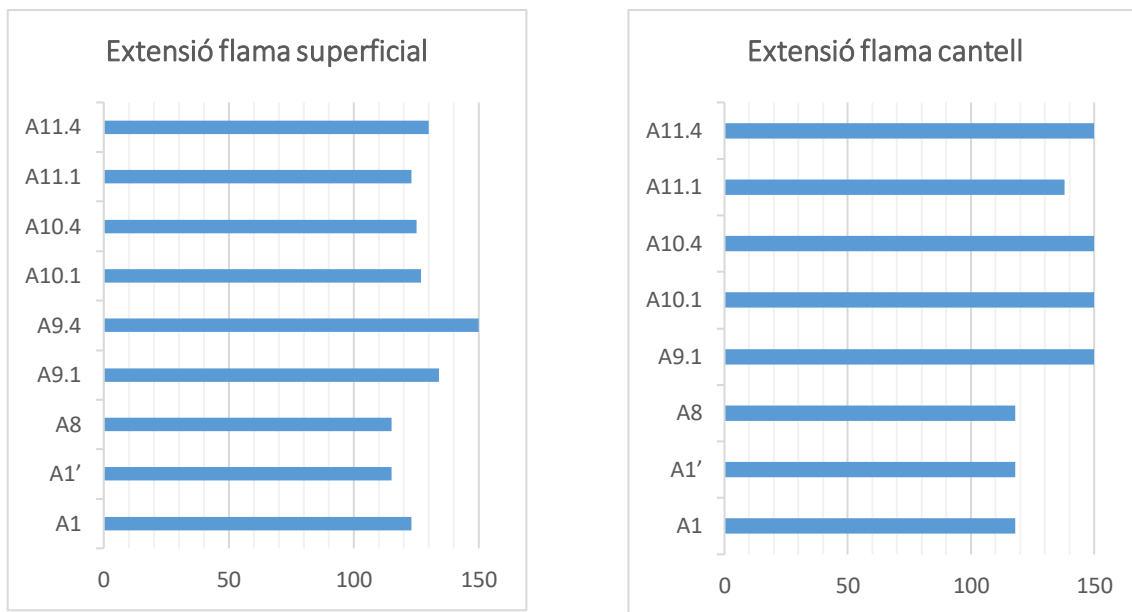


Figura 13. Extensió de la flama en la crema superficial i la de cantell en les diferents formulacions

Dels assajos que no han sobrepassat els 150 mm s’observa que els fums han estat iguals per tots els casos i A11.1 ha estat qui ha tingut una duració de la flama major.

Taula 22. Valors obtinguts al assaig al petit cremador.

ASSAIG	TIPUS ASSAIG	Extensió superfície destrucció (mm)	Duració de la flama (s)	FUM
A1	S	118	10	++
A1'	S	123	8	+++
A8	S	117	8	+++
A11.1	S	143	13	+++
A1	K	106	8	++
A1'	K	130	7	+++
A8	K	131	7	+++
A11.1	K	146	10	+++

- Estabilitat dimensional

Es continua amb una tendència similar als altres assajos. Tots presenten una bona estabilitat dimensional tant en fred com en calent.

També s’aprecia que al llarg dels dies l’estabilitat dimensional no ha empitjorat en excés en cap assaig.

Taula 23. Percentatge de deformació en funció dels dies i la temperatura.

ASSAIG 70°C	Temps (dies)	%	ASSAIG -20°C	Temps (dies)	%
A8	2	-0,32	A8	2	-0,05
A8	30	-0,80	A8	30	-0,72
A9.1	2	-0,54	A9.1	2	-0,24
A9.1	30	-0,07	A9.1	30	-0,05
A9.4	2	-0,73	A9.4	2	-0,38
A9.4	30	-0,02	A9.4	30	-0,22
A10.1	2	-0,14	A10.1	2	0,18
A10.1	30	0,14	A10.1	30	-0,02
A10.4	2	-0,56	A10.4	2	-0,02
A10.4	30	-0,23	A10.4	30	-0,22
A11.1	2	-0,52	A11.1	2	-0,23
A11.1	30	-0,15	A11.1	30	-0,44
A11.4	2	-0,48	A11.4	2	-0,15
A11.4	30	-0,31	A11.4	30	-0,81

- Contingut de cel·les obertes

Taula 24. Percentatge de cel·les obertes.

ASSAIG	Cel·les obertes (%)
A8	4,78
A9.1	3,86
A9.4	4,85
A10.1	3,88
A10.4	6,63
A11.1	4,4
A11.4	5,48

S'observa com el contingut de cel·les obertes en l'espuma està dins del rang especificat en tots els casos. Algunes presenten un % més baix, com és el cas del A9.1 o el A10.1.

- KDF

A9.1 juntament amb A10.4 han presentat un resultat més complerts al assaig. A8 ha presentat una lleugera millora en l'adherència però un pitjor aspecte que A1.

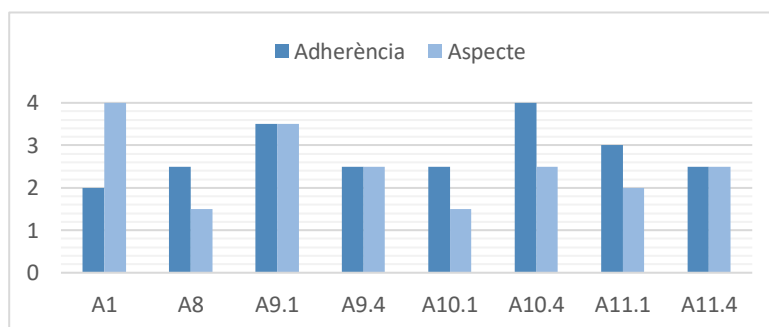


Figura 14. Adherència i aspecte dels diferents assajos.

6.4.4 Conclusions del assaig

Podem observar diversos aspectes interessants en la reactivitat. Inicialment, que l'ús dels Poliols 2 i 11 han fet que el temps d'inici sigui més lent. El temps de fils en alguns casos ha estat una mica més ràpid (interval entre 90 i 100 segons).

Després s'observa que la fluïdesa ha augmentat uns mm respecte les formulacions A1 i A4. Sobretot els assajos A11 són els que, pel moment, han presentat una major alçada final tot i tenir un alt contingut en sacarosa. Aquests són els que presenten una menor densitat. Per tant, una disminució en la densitat, podria implicar una major fluïdesa.

Menys les formulacions A9 s'ha aconseguit disminuir la viscositat dels 1000 mPa·seg, tot i que continua sent bastant elevada en alguns casos.

Els nous poliols bromats no han presentat una resistència al foc millor que el Polioli 1 en l'assaig A1. L'Assaig A11.1 ha estat el únic no ha superat els 150 mm, tot i que la crema del cantell ha estat a prop del llindar màxim en algunes cremades. Aquest presenta un elevat contingut en brom, però tot i així no ha proporcionat una bona resistència al foc.

Finalment l'augment del Polioli 1 en la formulació A4 ha permès obtenir més bona resistència al foc i fluïdesa però una disminució en l'aspecte i l'adherència.

6.5 Assaig 5

6.5.1 Objectiu del assaig

A partir de les formulacions A1 i A8, que són les que han proporcionat una millor resistència al foc, és realitzaran dotze noves formulacions on és variaran els ignifugants no reactius i la proporció d'aquests per tal de millorar l'oposició a la flama.

6.5.2 Composició

S'han realitzat 12 formulacions, mitja dotzena són variacions de la formulació A1 i les altres sis són variacions de la formulació A8. S'ha empleat el ignifugant 3, 4 i 5 i per cadascun d'ells s'ha afegit 5 i 10 parts. La proporció de ignifugant afegida s'ha restat directament al ignifugant 1.

Tots els ignifugants presenten funcionalitat 2, fent que el seu $KD=0$ i implicant que un canvi en els ignifugants no afectarà al grau de ramificació de la mare.

Taula 24. Composició i aspecte del polioli formulat i composició de polièters i halògens del sistema final.

	A1	A12.1a	A12.1b	A13.1a	A13.1b	A14.1a	A14.1b
Poliol 1	16,03	16,03	16,03	16,03	16,03	16,03	16,03
Poliol 3	13,03	13,03	13,03	13,03	13,03	13,03	13,03
Poliol 4	2,17	2,17	2,17	2,17	2,17	2,17	2,17
Poliol 5	33,75	33,75	33,75	33,75	33,75	33,75	33,75
Catalitzador 1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Catalitzador 2	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88
Catalitzador 4	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16
Estabilitzant	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01
Ignifugant 1	27,29	22,29	17,29	22,29	17,29	22,29	17,29
Ignifugant 2				5	10		
Ignifugant 3		5	10				
Ignifugant 4						5	10
KD	2,32	2,32	2,32	2,32	2,32	2,32	2,32
% aigua	3,52	3,49	3,54	3,48	3,49	3,53	3,54
Aspecte	TRANS	TRANS	TRANS	TRANS	TRANS	TRANS	TRANS
Composició sistema final							
% sacarosa	3,91	3,90	3,90	3,90	3,90	3,90	3,90
% sorbitol	0	0	0	0	0	0	0
%glicerina	0,20	0,21	0,21	0,21	0,21	0,20	0,20
% brom	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20
% clor	4,28	3,58	2,89	3,58	2,89	4,28	4,28
% fòsfor	1,21	1,37	1,55	1,40	1,69	1,21	1,21
	A8	A12.8a	A12.8b	A13.8a	A13.8b	A14.8a	A14.8b
Poliol 1	21,03	21,03	21,03	21,03	21,03	21,03	21,03
Poliol 3	3,95	3,95	3,95	3,95	3,95	3,95	3,95
Poliol 8	40	40	40	40	40	40	40
Catalitzador 1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Catalitzador 2	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88
Catalitzador 4	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16
Estabilitzant	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01
Ignifugant 1	27,29	22,29	17,29	22,29	17,29	22,29	17,29
Ignifugant 2				5	10		
Ignifugant 3		5	10				
Ignifugant 4						5	10
KD	2,31	2,31	2,31	2,31	2,31	2,31	2,31
% aigua	3,52	3,53	3,53	3,55	3,53	3,51	3,55
Aspecte	TRANS	TRANS	TRANS	TRANS	TRANS	TRANS	TRANS

Composició sistema final							
% sacarosa	0	0	0	0	0	0	0
% sorbitol	2,61	2,61	2,61	2,61	2,61	2,61	2,61
% glicerina	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11
% brom	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88
% clor	4,43	3,73	3,04	3,73	3,04	4,43	4,43
% fòsfor	1,22	1,37	1,55	1,43	1,62	1,22	1,22

6.5.3 Resultats obtinguts

- Reactivitat

Taula 26. Valors reactivitat, viscositat i densitat polioli formulat.

	A1	A12.1a	A12.1b	A13.1a	A13.1b	A14.1a	A14.1b
Polioli formulat	100	100	100	100	100	100	100
Isocianat	130	130	130	130	130	130	130
Índex	114,6	114,6	114,6	114,6	114,6	114,6	114,6
Inici	14	15	16	15	16	14	15
Fils	94	86	92	84	86	86	89
Densitat	33,8	33,1	32,6	33,3	34	32,7	34,4
temps Gel	86,8	96	93	97	96	94	93
H Gel	86,4	86,4	89	87,8	88,4	89	89,9
H Final	90,7	91	92,9	91,4	92,6	93,1	93,2
Viscositat 25°C	984,5	663	461	652	466	960	928
D placa	42,9	42,5	41,5	40,4	42,6	43,2	42,2
	A8	A12.8a	A12.8b	A13.8a	A13.8b	A14.8a	A14.8b
Polioli formulat	100	100	100	100	100	100	100
Isocianat	130	130	130	130	130	130	130
Índex	114,6	114,6	114,6	114,6	114,6	114,6	114,6
Inici	15	16	16	15	15	15	15
Fils	95	102	90	99	95	96	98
Densitat	34,7	36	33,5	34,9	33,7	34,6	34,6
temps Gel	107	107	102	104	109	103	101
H Gel	89,4	89,8	88,5	90,3	31,9	88,3	88,1
H Final	92,4	92,9	92,3	93,3	94	91,2	91,4
Viscositat 25°C	731,7	496	361	506	368	764	748
D placa	42	42,3	43,1	42,3	43,2	42,7	41

Els temps d'inici i de fils han estat semblants en tots els nous assajos. La fluïdesa ha augmentat una mica en tots els casos. A14.1 han estat qui han mostrat una alçada màxima major.

Les viscositats en tots els casos han estat inferiors a A1.

Menys en les A14.8 s'ha aconseguit augmentar la fluïdesa. La viscositat de A12.8 i A13.8 s'ha disminuït a la meitat i en A14 s'ha mantingut semblant a A8.

- Caracterització del tub de flux

Comparant amb les mares de les que provenien en el cas de A1 els resultats han oscil·lat el 0,92 de A1 i en A8 alguns fluxos s'han allunyat una mica del 0,55, com és el cas de A14.8a.

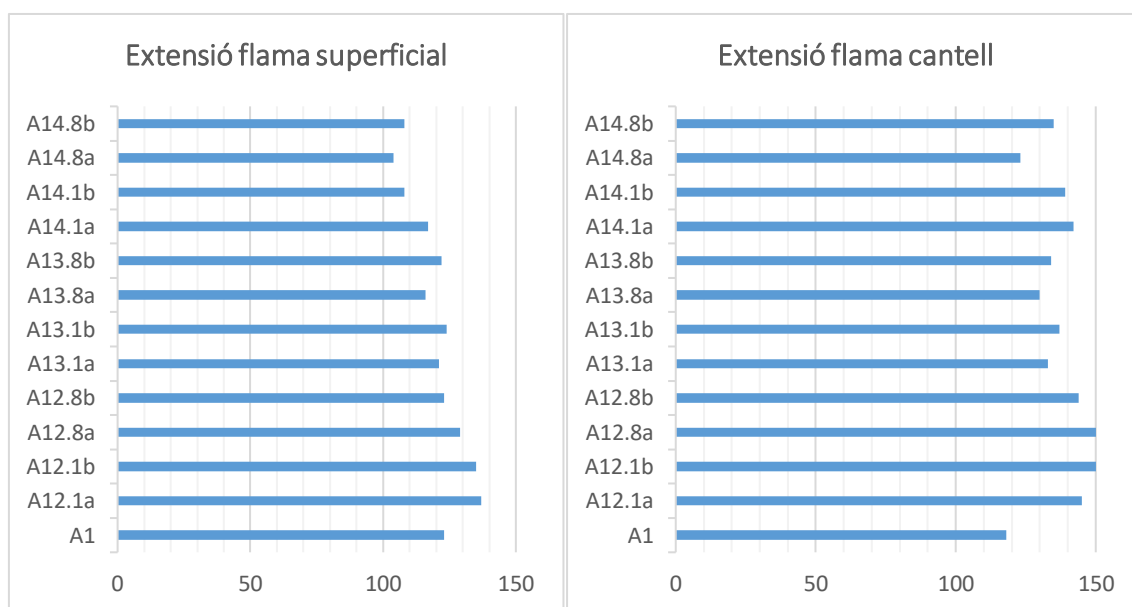
Aspecte: tots han presentat una aparença sense bufes i uniforme.

Taula 27. Valors desviació estàndard.

Assaig	Desv.est	Assaig	Desv.est
A1	0,92	A8	0,55
A12.1a	0,85	A12.8a	0,51
A12.1b	0,88	A12.8b	0,58
A13.1a	1	A13.8a	0,49
A13.1b	0,81	A13.8b	0,68
A14.1a	1,04	A14.8a	1,34
A14.1b	1,18	A14.8b	0,77

- Reacció al foc

Figura 15. Extensió de la flama en la crema superficial i la de cantell en les diferents formulacions



Taula 28. Valors obtinguts al assaig al petit cremador.

ASSAIG	TIPUS ASSAIG	Extensió superfície destrucció (mm)	Duració de la flama (s)	FUM
A12.1a	S	134	9	++/+
A12.1b	S	148	10	+++
A12.8a	S	132	11	+++/+
A12.8b	S	125	11	+++/+
A13.1a	S	123	8	+++
A13.1b	S	122	8	+++
A13.8a	S	131	11	+++
A13.8b	S	124	13	+++/+
A14.1a	S	131	10	+++
A14.1b	S	126	10	+++
A14.8a	S	129	10	+++/+
A14.8b	S	140	10	++++
A12.1a	S	155	11	++/+
A12.8b	K	152	11	++++
A13.1a	K	149	11	+++/+
A13.1b	K	162	11	+++/+
A13.8a	K	133	12	++++
A13.8b	K	152	13	++++
A14.1a	K	144	11	++++
A14.1b	K	151	10	++++
A14.8a	K	145	10	++++/+
A14.8b	K	155	10	++++

Per analitzar els resultats de la reacció al foc és classificaran segons el ignifugant emprat:

Ignifugant 3 (Assajos A12)→ superficialment, en general, van cremar bastant. Quan s'estava apagant la flama s'ha seguit veient bastant fum negre. La crema de cantell ha estat bastant justa. En alguns casos ha sobrepassat el llindar i en altres ha estat al límit. La formulació A12.8b ha presentat mala olor.

Ignifugant 2 (Assajos A13)→ superficialment han cremat menys que els assajos A12. A més a més, a mesura que és consumia la flama la quantitat de fum disminuïa. Algunes espumes han presentat mala olor.

La crema de cantell ha fet augmentar la flama en alguns casos fins als 135-140 mm i el fum ha estat més intens.

Ignifugant 4 (Assajos A14)→ la crema superficial han estat la que ha presentat uns resultats millors. Sobretot els Assajos A14.8a i A14.8b han mostrat molt bona resistència al foc. Els fums han estat més intensos en tots els assajos que emprant els altres ignifugants.

La crema de cantell en els Assajos A14.1a i A14.1b ha estat similar que en els Assajos A13. Els fums han tornat a ser intensos.

- Estabilitat dimensional

S'ha mesurat l'estabilitat dimensional en dos dies ja que no s'ha tingut el temps suficient per mesurar-la en 30 dies.

Taula 29. Percentatge de deformació en funció de la temperatura.

ASSAIG 70°C	% DEFORMACIÓ	ASSAIG -20°C	% DEFORMACIÓ
A12.1a	0,28	A12.1a	0,36
A12.1b	0,18	A12.1b	0,36
A12.8a	-0,39	A12.8a	0,17
A12.8b	0,34	A12.8b	0,02
A13.1a	-1,70	A13.1a	-0,04
A13.1b	-1,31	A13.1b	-0,11
A13.8a	-1,11	A13.8a	0,32
A13.8b	-1,27	A13.8b	-0,01
A14.1a	-0,67	A14.1a	-0,21
A14.1b	-0,61	A14.1b	-0,19
A14.8a	-0,79	A14.8a	-0,27
A14.8b	-0,62	A14.8b	-0,03

Els resultats de l'estabilitat dimensional han estat bons en les formulacions A12 i A14, però totes les formulacions A13 han presentat una contracció quan han estat 48 hores a l'estufa a 70°C, provocant que el seu % de deformació creixi.

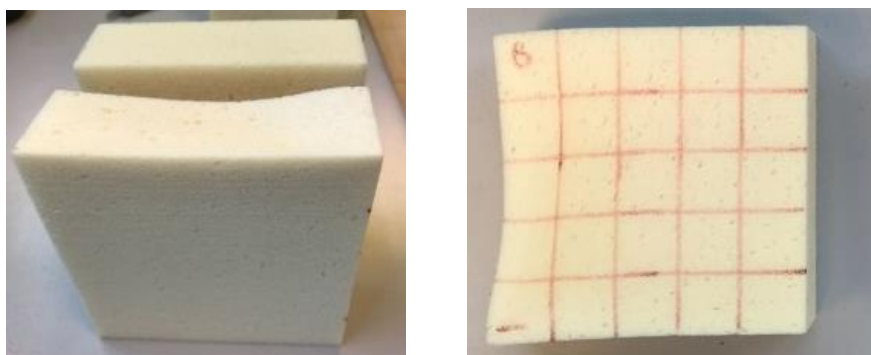


Figura 16. Deformació espumes A13 al estar 48 hores a l'estufa a 70°C.

- Contingut de cel·les obertes

L'instrument on es determinava el contingut de cel·les obertes va deixar de funcionar al mig del assaig. No s'han pogut determinar més resultats dels que es mostren a la taula.

Les espumes que s'han pogut analitzar han continuat estant dins del interval establert, tot i que les A12.8 han mostrat un contingut en cel·les obertes major que tots els altres assajos.

Taula 29. Percentatge de cel·les obertes.

ASSAIG	Cel·les obertes (%)
A12.1a	4,54
A12.1b	5,37
A12.8a	7,50
A12.8b	8,04
A13.1a	6,30
A13.1b	5,63
A13.8a	5,44
A13.8b	5,50
A14.1a	4,88

- KDF

Els assajos A14 (exceptuant el A14.1a) han estat els que han mostrat una millor adherència i aspecte, seguides per les formulacions A12.8b i A13.8b.

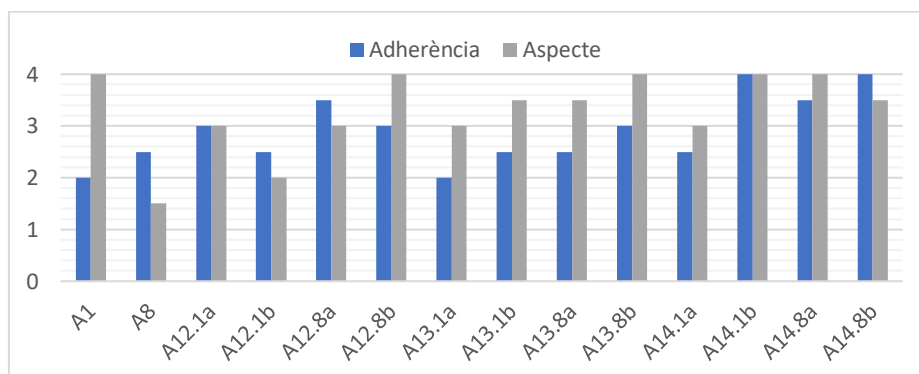


Figura 17. Adherència i aspecte dels diferents assajos.

6.5.4 Conclusions del assaig

Primerament, la deformació de totes les espumes A13 ens ha fet descartar la possibilitat de seguir estudiant aquest ignifugant, tot i que alguns dels assajos havien proporcionat bona resistència al foc. A més a més la seva adherència i aspecte no ha resultat ser dels millors.

La fluïdesa ha estat bona en totes les formulacions. No s'ha pogut determinar cap relació entre la composició de sucres i la fluïdesa. En alguns casos l'ús de sorbitols ha fet augmentar la fluïdesa (assajos A13), però en canvi, en els assajos A14 l'ús de sacarosa ha fet augmentar l'alçada màxima de l'espuma.

Entre els assajos A12 i A14 els segons són els que han cremat millor, sobretot de cantell. Per tant, s'ha considerat millor l'assaig A14.

Dins de les quatre formulacions que s'ha emprat el Ignifugant 4 s'ha observat que:

- A14.8a juntament amb A14.8b han mostrat una millor resistència al petit cremador.
- A14.1b, A14.8a i A14.8b han presentat una millor adherència i aspecte.
- A14.1a i A14.1b han proporcionat una major fluïdesa, però també una major viscositat.

Per tant, A14.8a és la que ha mostrat uns resultats més complets, tenint en compte que l'estabilitat dimensional, la caracterització del tub de flux i el contingut en cel·les obertes ha estat bo en tots els casos.

L'estudi dels tres ignífugants ens ha permès veure que el canvi en la composició de fòsfor i clor en A12 i A13 no ha proporcionat una gran millora en la resistència al foc. En canvi, el ignífugant 4, el qual conté un additiu extra, sí que ha proporcionat una millora en els resultats.

6.6 Assaig 6

6.6.1 Objectiu del assaig

Es realitzaran quatre noves formulacions on a partir de la Formulació A14.8a s'afegiran 10 parts de Polioli 13, Polioli 14, dos tipus de polièsters aromàtics i 5 parts de Polioli 15 i Polioli 16, polièsters aromàtics.

Es pretén obtenir una millor resistència al foc enfortint el polioli formulat de simetria i aromaticitat.

6.6.2 Composició

Els poliols 13 i 14 contenen un 40% de Ignífugant 3 en la seva estructura. Alhora aquest ignífugant té un 17% de fòsfor. Per tant, al addicionar els Poliols 13 i 14 estarem afegint fòsfor a la formulació.

El fòsfor actua com a ignífugant. Per aquest motiu interessa mantenir-lo constant en totes les mares per tal d'observar l'efecte real que fan els nous polièsters aromàtics.

Contenen fòsfor els poliols base mostrats a la taula. Coneixent la proporció d'aquests en A14.8a es pot trobar el fòsfor que tenia el polioli formulat i el sistema final (100 grams isocianat + 130 grams isocianat).

Taula 30. Compostos amb P en la seva composició de la formulació A14.8a

Compostos amb P	Composició	% P
Polioli 1	21,03	0,234
Ignífugant 3	22,29	2,118
TOTAL polioli formulat	43,32	2,35
TOTAL mescla final	0,19	1,02

Les noves formulacions A15 i A16 sense modificar la quantitat de fòsfor presenta un 0,3% més de fòsfor. S'ha corregit realitzant les següents modificacions:

- Disminuint en un 0,53% la composició de Polioli 1.
- Disminuint en un 7,14% la composició del Ignífugant 3.

D'aquesta manera la nova formulació tindrà la mateixa proporció de fòsfor que la inicial.

Taula 31. Quantitat de P en la formulació A14.8a i en A15 i A16.

Compost	Composició	% P _{inicial}		Composició	% P _{final}
Poliol 1	21,03	0,234		20,8	0,231
Ignifugant 3	22,29	2,118		15,15	1,439
Poliol 13 o 14	10	0,68		10	0,68
TOTAL poliols formulats	43,32	3,032		45,95	2,35
TOTAL mescla final	0,19	1,30		0,20 ⁶	1,00

Es pot observar que la proporció d'aquest tres components al final és major que al inici (es passa d'un 43,32% a un 45,95%). Com a conseqüència s'ha restat aquest 2,63% d'excés al Poliols 8 que comportava amb el 40% del total.

Aquestes modificacions provocaran canvis en el KD de les noves formulacions. S'ha de controlar aquests nous valors, ja que tal i com es pot observar a la taula la formulació A15 presenta un KD bastant elevat.

Els poliols 15 i 16 al no contenir fòsfor en la seva estructura no s'ha tingut en compte aquesta precaució. Al ser poliols poc ramificats i perquè no disminuís massa la KD_{mare} s'han afegit 5 parts les quals han provocat l'eliminació del Poliols 3 (és el poliols amb una KD més baixa) i una disminució del Poliols 8, que proporciona molta funcionalitat.

Taula 32. Composició i aspecte del poliols formulats i composició de polieters i halògens del sistema final.

	A14.8a	A15	A16	A17	A18
Poliols 1	21,03	20,8	20,8	21,03	21,03
Poliols 3	3,95	4	4		
Poliols 8	40	37,32	37,32	38,95	38,95
Poliols 13		10			
Poliols 14			10		
Poliols 15				5	
Poliols 16					5
Catalitzador 1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Catalitzador 2	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88
Catalitzador 4	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16
Estabilitzant	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01
Ignifugant 1	22,29	22,29	22,29	22,29	22,29
Ignifugant 4	5	5	5	5	5
Aigua	3,48	3,48	3,48	3,48	3,48
KD	2,31	2,38	2,33	2,19	2,19
% aigua	3,51	3,5	3,47	3,51	3,49
Aspecte	TRANS	TRANS	TRANS	TRANS	TRANS

⁶ La quantitat de la mescla final serà 233,5. És pot veure el resultat a la taula 33.

Composició sistema final					
% sacarosa	0	0	0	0	0
% sorbitol	0	2,38	2,38	2,57	2,57
%glicerina	0,20	1,01	1,01	1,09	1,09
% brom	2,20	2,78	2,78	2,91	2,91
% clor	4,28	2,67	2,67	4,48	4,48
% fòsfor	1,21	1,00	1,00	1,54	1,54

6.6.3 Resultats obtinguts

- Reactivitat

Els temps d'inici han estat més lents en A15 i A18, i el temps de fils ha estat més lent en els polièters (A17 i A18).

Tant A15 com A16 han presentat una densitat bastant superior a A14.8a. La fluïdesa en aquestes dues ha estat bastant baixa. En canvi, A17 i A18 han presentat una millor densitat i fluïdesa.

Taula 33. *Valors reactivitat, viscositat i densitat poliòl formulat.*

	A14.8a	A15	A16	A17	A18
Poliol formulat	100	100	100	100	100
Isocianat	130	135,5	133	127,5	127,8
Índex	114,6	114,6	114,6	114,6	114,6
Inici	15	19	16	17	20
Fils	96	85	92	104	98
Densitat	34,6	36,8	38,8	35,6	34,5
temps Gel	103	93	96	110	103
H Gel	88,3	80,9	83,5	90,3	89,1
H Final	91,2	84,5	87,2	92,8	91,9
Viscositat 25°C	764	1179	1114	756	737
D placa	42,7	43,2	42,6	43,7	43,4

- Caracterització del tub de flux

La desviació estàndard ha estat millor en els nous assajos que en A1 o en A14.8a. L'aspecte de A15 i A16 ha estat pitjor que en A17 i A18 els quals han estat similars a A14.8a.

Taula 34. Valors desviació estàndard.

Assaig	Desv.est
A1	0,92
A14.8a	1,34
A15	0,88
A16	0,84
A17	0,78
A18	0,71

- **Reacció al foc**

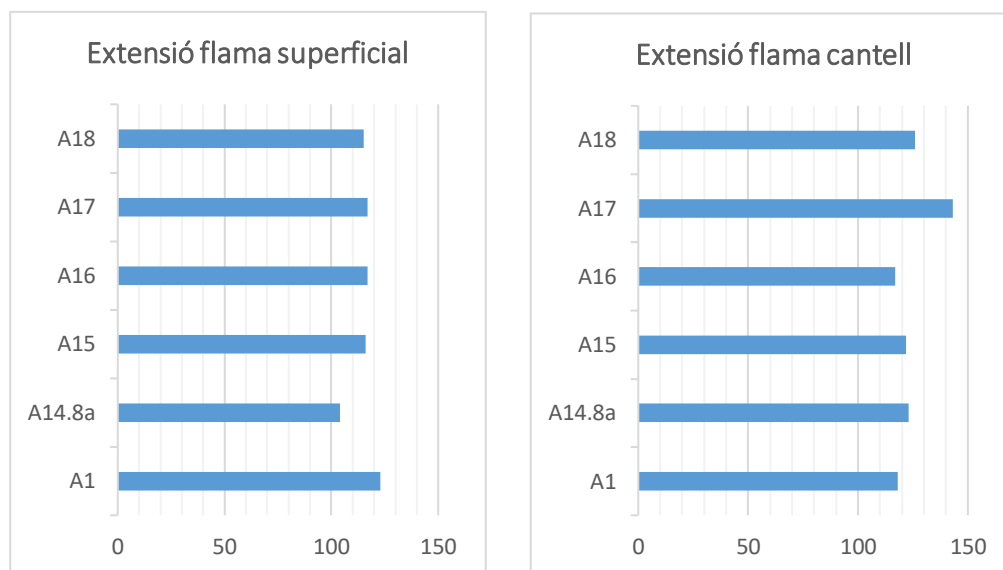


Figura 18. Extensió de la flama en la crema superficial i la de cantell en les diferents formulacions.

Taula 35. Valors obtinguts al assaig al petit cremador.

ASSAIG	TIPUS ASSAIG	Extensió superfície destrucció (mm)	Duració de la flama (s)	FUM
A1	S	118	10	++
A14.8a	S	129	10	+++ / +
A15	S	124	10	+++ / +
A16	S	126	15	+++
A17	S	127	10	++ / +
A18	S	124	12	++ / +
A1	K	106	8	++
A14.8a	K	123	10	++++ / +
A15	K	138	9	++++
A16	K	142	10	++++
A17	K	148	10	+++
A18	K	137	10	+++

Els resultats mostren que l'extensió de la flama del A17 ha estat major que en els altres casos. Superficialment A1 passa a ser l'assaig que més crema.

La duració de la flama i l'extensió de la superfície de destrucció han mostrat que A16 ha estat el que més estona ha cremat i A17 qui ha tingut una superfície major.

Finalment A14.8a continua sent el que ha presentat més fums seguida per A15 i A16.

- Estabilitat dimensional

Taula 36. Percentatge de deformació en funció de la temperatura.

ASSAIG 70°C	% DEFORMACIÓ	ASSAIG -20°C	% DEFORMACIÓ
A15	0,24	A15	0,06
A16	0,39	A16	0,41
A17	0,58	A17	0,21
A18	0,77	A18	0,20

La taula mostra bons resultats en tots els assajos tant en fred com en calent.

- KDF

A15 i A16 al presentar una fluïdesa baixa i una elevada densitat no van omplir tot el motlle. Es va haver de repetir l'assaig disminuint la densitat de l'espuma afegint aigua al poliòl formulat. Aquestes tenien un 3,5 i 3,47% d'aigua, doncs es va ajustar fins a un 3,55% que era el punt màxim del interval.

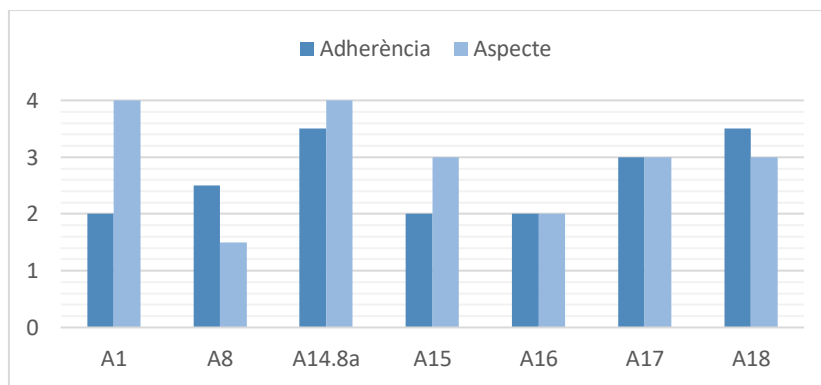


Figura 19. Adherència i aspecte dels diferents assajos.

La figura mostra que A18 ha estat qui ha mostrat més bons resultats d'adherència i aspecte. A15 i A16 han presentat, principalment, poca adherència.

6.6.4 Conclusions del assaig

Es coneix que els polièters tenen grups hidroxils secundaris, en canvi els polièsters els tenen primaris. Com a conseqüència els segons són més ràpids en reaccionar i haurien d'haver presentat uns temps més ràpids. Es creu que no s'ha vist aquest efecte perquè no es coneix la fórmula exacta del poliòl formulat, la mescla al ser molt viscosa podria no estar ben

homogeneïtzada i a més a més, els polièters contenen el poliols 3, el qual conté amines a la seva estructura que podrien augmentar la velocitat de reacció.

Els polièsters aromàtics han provocat que A15 i A16 presentessin poca fluïdesa. La desviació estàndard de la caracterització del tub de flux ha millorat respecte A14.8a.

No s'ha pogut realitzar l'assaig del contingut de cel·les obertes ja que l'instrument encara estava espatllat.

Finalment l'assaig A18 ha estat el més complert en adherència i aspecte. Tot i així A1 continua sent la que ha mostrat més bon aspecte i A14.8a qui va mostrar més adherència.

7. Conclusions

En aquest treball, s'han desenvolupat i analitzat diferents espumes rígides de poliuretà base aigua. El objectiu principal ha estat millorar les propietats, principalment la resistència al foc, d'un sistema ja posat a la venda a partir de modificacions dels seus components base. Així com fer un estudi final de preus.

Els resultats més importants que es poden extreure d'aquest estudi són:

1. S'han realitzat un total de 21 poliols formulats que han permès l'obtenció de diferents espumes amb una reactivitat, densitat i fluïdesa característica per cadascun d'ells.
L'ús de poliols amb amines podrien proporcionar un augment de la velocitat de reacció. Però, al avaluar sistemes amb diferents catalitzadors i diferents poliols base no es pot concloure que el poliols amínic proporcioni més velocitat de reacció.
El temps de fets també es veu disminuït quan s'utilitza òxid d'etilè enlloc d'òxid de propilè com a allargador de la cadena a l'hora de generar els poliols base.
2. S'ha vist que el canvi de sorbitol per sacarosa ha provocat una pitjor resistència al foc però una millor adherència i aspecte.
3. Partint de la formulació A4, la qual va presentar una molt bona adherència i aspecte gràcies al sorbitol, augmentant en un 5% el poliols bromat 1 per formar A8 s'han obtingut uns molt bons resultats.
4. El canvi dels poliols bromats per augmentar, principalment, la resistència al foc no han proporcionat uns resultats millors que el Poliols 1. Per tant, és pot afirmar que, pel moment el millor poliols bromat es aquest.
5. L'assaig 4 demostra que, el millor poliols bromat és el 1 ja que és el que presenta una millor resistència al foc, sense empitjorar les altres propietats.
6. L'addició de 5 parts del ignífugant no reactiu 4 en la formulació A14.8a ha proporcionat molts bons resultats.

7. L'ús de polièsters aromàtics han millorat la resistència al foc però han fet disminuir molt la fluïdesa. A més a més, l'aspecte i l'adherència no han estat molt bons. En canvi, l'ús del polièter aromàtic 16 ha proporcionat que la formulació A18 presentés molt bons resultats.
8. Per tant, és pot concloure que les formulacions A8, A14.8a i A18 presenten uns resultats similars a A1. La següent taula mostra els valors més representatius:

Taula 37. Valors dels assajos que han presentat uns millors resultats.

	A1	A8	A14.8a	A18
Alçada final espuma	90,7	92,4	91,2	91,9
Viscositat	984,5	731,7	764	737
Resistència al foc	123-118	115-118	104-123	115-126
Adherència	2	2,5	3,5	3,5
Aspecte	4	1,5	4	3
Preu (€/kg)	1,75	2,02	2,08	2,16

S'ha aconseguit millorar l'alçada final de l'espuma i la viscositat en tots els nous assajos mentre que la resistència al foc s'ha mantingut similar en tots els casos. Finalment s'ha aconseguit millorar l'adherència però no l'aspecte, on només A14.8a ha presentat el mateix aspecte que A1.

A continuació és mostra l'aspecte de les plaques KDF després de ser arrencades. A8 presenta una superfície més discontinua seguida per A18. En canvi, tant A14.8a com A1 presenten discontinuïtats als extrems però la part central és contínua.

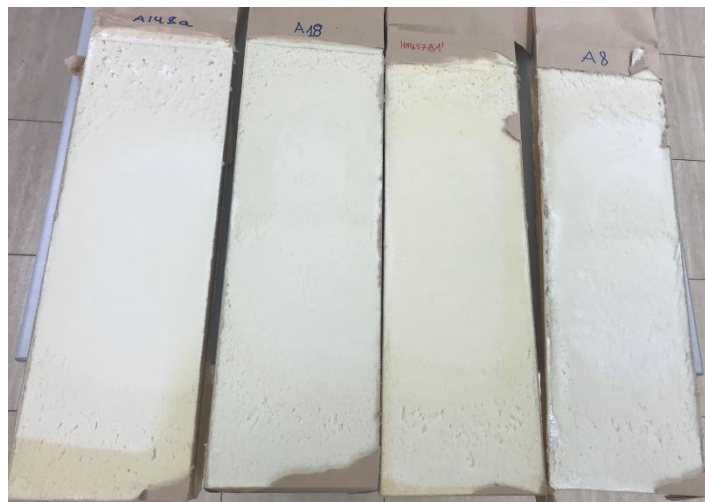


Figura 20. Espumes A14.8a, A8, A1 i A8 d'esquerra a dreta després de ser arrencades de la xapa metàl·lica

Finalment, A1 és qui presenta un preu més econòmic mentre que A18 presenta un cost més elevat. El següent pas serà modificar els catalitzadors i estabilitzants per aconseguir una disminució del preu mantenint les mateixes propietats de les espumes per aconseguir un sistema més complert.

Per acabar, queda molt per investigar i innovar dins de les espumes rígides de poliuretà. En aquest treball s'ha aconseguit desenvolupar tres nous sistemes ignífugats per aplicacions discontinües però es continuarà investigant per millorar encara més les propietats d'aquestes.

9. Bibliografia

- Llibres consultats:

[1] Konrad K.Uhlig, *Discovering polyurethanes*, edició il·lustrada; Hanser Publishers; Munnich: 1999: 183 pàg.

[2] Günter Oertel, *Polyurethane Handbook*, Hanser Publishers: Copyright Carl Hansen Verlag, Munich 1985: 626 pàg.

[3] Documents proporcionats per l'empresa de caràcter confidencial.

- Webs consultades

[1]<https://www.google.com/search?q=guia+para+trabajar+con+MDi+y+MDi+polimerico&spell=1&sa=X&ved=0ahUKEwiXgICpiunaAhWILMAKHbcBC5oQBQgkKAA&biw=1280&bih=913> **Data de consulta:** 3/5/2018

[2]<https://polyurethane.americanchemistry.com/Spanish-Polyol-Resin-Blends-Safety-and-Handling-Guidelines.pdf> **Data de consulta:** 3/05/2018

[3]<http://www.prtr-es.es/HFCs-hidrofluorocarburos,15591,11,2007.html> **Data de consulta:** 3/05/2018

[4]http://www.asiquim.com/nwebq/download/HDS/Desmodur_44_V_20_L.pdf **Data de consulta:** 12/05/2018

[5]<https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/109098/tfg-m-nica-garcia-mestre-finalcompleto.pdf?sequence=1&isAllowed=y> **Data de consulta:** 28 maig

[6]https://ppcta.unizar.es/sites/ppcta.unizar.es/files/users/ARCHIVOS/Videos_y_otros/Documentos/PRACTICAS_ANALISIS/practica_1_humedad.pdf **Data de consulta:** 3 de juny