

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale

Dipartimento di Ingegneria Aerospaziale

Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Spaziale



**SVILUPPO DI TECNICHE PER LA
PRODUZIONE DI GAS FREDDI PER
APPLICAZIONI SPAZIALI**

Relatore: Prof. Luigi T. DE LUCA

Correlatore: Dr. Filippo MAGGI

Tesi di Laurea di
Fabio Boccotti
Matr. 718124

ANNO ACCADEMICO 2011/2012

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale

Dipartimento di Ingegneria Aerospaziale

Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Spaziale



**Sviluppo di tecniche per la produzione di gas
freddi per applicazioni spaziali**

Relatore: Prof. Luigi T. DE LUCA

Correlatore: Dr. Filippo MAGGI

Tesi di Laurea di
Fabio Boccotti
Matr. 718124

ANNO ACCADEMICO 2011/2012

Indice

1	Introduzione	1
1.1	Motivazioni	1
1.2	Obiettivi	2
1.3	Piano di presentazione	2
2	Stato dell'arte	5
2.1	Propellenti tradizionali	8
2.2	Filtro riduttore di temperatura	11
2.2.1	Fasi di creazione della schiuma	13
2.2.2	Componenti della schiuma	17
3	Propellenti tradizionali	23
3.1	Analisi teorica	23
3.2	Apparato sperimentale	31
3.3	Analisi sperimentale	34
3.3.1	Componenti del propellente	34
3.3.2	Formulazioni analizzate	35
3.3.3	Risultati	37
4	Filtro riduttore di temperatura	47
4.1	Configurazioni dispositivo	47
4.1.1	Configurazione 1	47
4.1.2	Configurazione 2	48
4.2	Analisi sperimentale	49
4.2.1	Formulazioni preliminari	50
4.2.2	Ingegnerizzazione della cartuccia raffreddante	57
4.2.3	Prove sperimentali di raffreddamento	61
4.3	Confronto tra le tecniche indagate	67
5	Conclusioni e sviluppi futuri	69
5.1	Conclusioni	69
5.2	Sviluppi futuri	70
	Bibliografia	73

Elenco delle figure

2.1	Generatore di gas che sfrutta filtri metallici: 9) filtro metallico; 4) camera di raffreddamento [1].	6
2.2	Esempi di generatori di gas impiegati negli airbag [2].	6
2.3	Residuo di combustione per il propellente PSA-4b.	10
2.4	Densità di bolle in funzione della quantità di gas predisperso nel polimero [3].	14
2.5	Impacchettamento bolle [3].	16
2.6	Tempi caratteristici in funzione dell'altezza della schiuma [4].	17
2.7	Tempi caratteristici in funzione della dimensione delle bolle [4].	17
2.8	Struttura chimica dei due isomeri dell'TDI.	18
2.9	Struttura chimica dei tre isomeri dell'MDI.	19
2.10	Metodo <i>one-shot one-step</i>	21
2.11	Metodo quasi-prepolimero.	22
2.12	Metodo di prepolimero.	22
3.1	Temperatura adiabatica di fiamma al variare della quantità di ADCA a 20 bar, per contenuti di 10%, 15% e 20% di HTPB.	23
3.2	Efficienza dell'1% di raffreddante in formulazioni a base di solo AP.	25
3.3	Efficienza del 5% di raffreddante in formulazioni a base di solo AP.	26
3.4	Andamento della temperatura a varie percentuali di TiO_2	27
3.5	Andamento della frazione di condensati a varie percentuali di TiO_2	27
3.6	Andamento della temperatura per composizioni a base di AP e AN con il 10% di HTPB.	28
3.7	Andamento della temperatura per composizioni a base di AP e AN con il 15% di HTPB.	28
3.8	Andamento della temperatura per composizioni a base di AP e AN con il 20% di HTPB.	29
3.9	Efficienza dell'1% di raffreddante in formulazioni a base di AP e AN.	30
3.10	Efficienza del 5% di raffreddante in formulazioni a base di AP e AN.	31
3.11	Schema del circuito di misura dei fili a rottura.	32
3.12	Andamento della caduta di tensione alla rottura dei fili.	33

3.13	Provino posizionato in camera di prova, collegato al circuito dei fili a rottura.	33
3.14	Residuo del provino di PADCA-1 non combusto.	38
3.15	Profili di temperatura misurati per il propellente PADCA-2 a 10 bar.	41
3.16	Profili di temperatura misurati per il propellente PADCA-2 a 20 bar.	42
3.17	Misura dei fili a rottura per il propellente PADCA-2 a 10 bar.	43
3.18	Misura dei fili a rottura per il propellente PADCA-2 a 20 bar.	44
3.19	Legge di Vieille per il propellente PADCA-2.	45
3.20	Residui di combustione del propellente PADCA-2.	45
4.1	Schema di funzionamento dei propellenti porosi.	47
4.2	Prima configurazione del dispositivo.	48
4.3	Seconda configurazione del dispositivo.	48
4.4	Confronto delle schiume A1 e B1.	51
4.5	Confronto delle schiume C1 e D1.	52
4.6	Confronto delle schiume E1, F1 e G1.	54
4.7	Confronto delle schiume H1, I1, L1, M1 e N1.	56
4.8	Stampo utilizzato per realizzare il filtro.	57
4.9	Componenti della linea sperimentale.	61
4.10	Linea sperimentale della soffiante.	62
4.11	Confronto del provino A5 prima e dopo la prova in temperatura.	62
4.12	Andamento delle temperature a cavallo del provino C5.	64
4.13	Andamento delle temperature a cavallo del provino D5.	64
4.14	Provini C5 e D5 dopo la prova con la soffiante.	66

Elenco delle tabelle

2.1	Caratteristiche fisiche e chimiche dell'ADCA.	7
2.2	Formulazioni a base di azoturo di sodio analizzate da Puc- cio [1].	9
2.3	Formulazioni a base di azodicarbonamide analizzate da Puc- cio [1].	10
2.4	Principali agenti espandenti fisici [4].	13
2.5	Componenti e quantitativi tipici utilizzati nella formulazio- ne di una schiuma.	21
3.1	Riduttori di temperatura di decomposizione dell'azodicar- bonamide [5].	25
3.2	Composizione del binder.	35
3.3	Composizione teorica dei propellenti analizzati.	36
3.4	Composizione di PADCA-1 espressa in frazioni di massa. . .	36
3.5	Composizione di PADCA-2 espressa in frazioni di massa. . .	37
3.6	Numero di combustioni complete dell'PADCA-1	37
3.7	Numero di combustioni complete dell'PADCA-2.	39
3.8	Test effettuati per misurare la temperatura e la velocità di combustione.	39
3.9	Velocità di combustione del PADCA-2.	40
4.1	Calcolo dei rapporti stechiometrici per i componenti della schiuma.	50
4.2	Formulazione delle schiume A1 e B1.	50
4.3	Formulazione delle schiume C1 e D1.	52
4.4	Formulazione delle schiume E1, F1 e G1.	53
4.5	Formulazione delle schiume H1, I1, L1, M1 e N1.	55
4.6	Densità dei costituenti della schiuma.	58
4.7	Densità e porosità dei provini A2, B2, C2, D2, E2 e F2.	59
4.8	Formulazione delle schiume A2, B2, C2, D2, E2 e F2.	60
4.9	Formulazione delle schiume A5, C5 e D5.	63
4.10	Densità e porosità dei provini A5, C5 e D5.	63

Sommario

I sistemi per il controllo d'assetto di satelliti e lanciatori sfruttano in genere valvole multi-via che indirizzano un propellente verso una serie di ugelli. Oltre che in forma gassosa, il propellente utilizzato può essere stoccato anche in forma liquida o solida per ottimizzarne la densità media. Le valvole multi-via impongono al gas propellente una serie di restrizioni per consentire il loro funzionamento ottimale, principalmente riguardanti temperatura e qualità del gas prodotto.

Lo scopo di questa tesi è lo studio di un sistema di generazione di gas freddi a carica solida da utilizzare come metodo di stoccaggio e produzione da applicare ad un sistema di controllo d'assetto. I vincoli imposti riguardano principalmente la temperatura dei gas prodotti, che non deve eccedere i 1000 K circa.

La ricerca si è concentrata principalmente su due tecniche di produzione dei gas: la prima sfrutta un propellente solido raffreddato e la seconda sfrutta un filtro in grado di ridurre la temperatura di gas caldi.

Lo studio sui propellenti si è concentrato su formulazioni a base di HTPB e AP con l'aggiunta di azodicarbonamide, un componente generalmente impiegato come generatore di gas negli airbag e che ha il vantaggio di non essere tossico. È stata inoltre studiata la possibilità di aggiungere alle formulazioni degli agenti raffreddanti, con particolare attenzione all'ossido di titanio. L'analisi sperimentale su questo tipo di propellenti si è concentrata sulla misura della temperatura dei gas prodotti mediante termocoppie di tipo S, della velocità di regressione mediante fili a rottura e di verifica della presenza dei residui di combustione.

Successivamente si è passati allo studio del filtro, formato da una schiuma poliuretana in grado di ridurre la temperatura dei gas prodotti dalla combustione di un propellente; tale sistema si basa sulla decomposizione dell'azodicarbonamide per assorbire calore dai gas caldi che passano attraverso la schiuma. Per le schiume realizzate si è provveduto a valutare la densità e la porosità, parametri fondamentali per caratterizzarle, oltre a verificare l'effettivo funzionamento dell'azodicarbonamide come agente raffreddante.

Parole chiave: generatore di gas freddi, azodicarbonamide, schiuma poliuretana, filtro riduttore di temperatura.

Abstract

The spacecraft's attitude control systems use a great amount of valves that make possible to send the propellant to the nozzles. The propellant is stored mainly in liquid and solid state to optimize the mean density. The valves impose to the propellant gas some restriction, mainly about temperature and quality.

The aim of this thesis is the study of a low temperature gas generator with solid propellant for attitude control. The main constrain concerns the temperature of gas that can't exceed 1000 K.

Two techniques for cold gas production are taken into account: the first one is based on a solid propellant with cooled formulation while the second uses a filter that decrease the temperature of hot gases.

The main topic is the study of propellant based on HTPB and AP with azodicarbonamide, a component used as non-toxic gas generator in airbag technology. Some cooling agent can be added to the compound, with particular attention to titanium oxide. An experimental analysis is conducted to characterize the propellant flame temperature, misured with S-type thermocouples, burning rate, misured with fused wires technique, and to verify the presence of solid residuals into the combustion products. After that a feasibility study is conducted to characterize the filter made with a polyurethane foam that cool down the hot gases generated during the combustion of the propellant; the cooling effect is obtained by decomposition of azodicarbonamide that subtract heat from the hot gases. For each foam density and porosity are measured and the effectiveness of azodicarbonamide as cooling agent is checked.

Keywords: low temperature gas generator, azodicarbonamide, polyurethane foam, temperature reduction filter.

Nomenclatura

ADCA	Azodicarbonamide
SA	Azoturo di sodio
AP	Perclorato di ammonio
AN	Nitrato di ammonio
KP	Perclorato di potassio
KN	Nitrato di potassio
HTPB	Polibutadiene a terminazione idrossilica
IPDI	Isoforone diisocianato
MDI	Difenilmetano diisocianato
TDI	Tuolen diisocianato
HMDI	4,4'-Methylenebis cyclohexyl isocianato
DOA	Diottiladipato
CEA	Chemical Equilibrium with Applications
r_b	Velocità di regressione
CFC	Cloro-Fluoro-Carburi
PEG	Glicole polietilenico
PPG	Glicole polipropilene

Capitolo 1

Introduzione

Lo scopo di questa tesi è la realizzazione di un generatore di gas a bassa temperatura che possa essere impiegato come sistema di controllo d'assetto a cariche solide.

I sistemi per la produzione di gas sono impiegati per le più svariate applicazioni: avvio di turbine, gonfiaggio di airbag, generazione di ossigeno, sistemi di espulsione e alimentazione di sistemi di emergenza. In generale tali sistemi vengono utilizzati in qualsiasi ambito in cui è richiesta la produzione di grandi quantità di gas a bassa temperatura, ma in cui l'utilizzo di sistemi a gas compresso è impossibile o poco pratico.

Particolarmente interessante è l'utilizzo di questi dispositivi in ambito spaziale, nel quale vengono impiegati principalmente per il controllo d'assetto di satelliti o lanciatori. Per queste applicazioni, oltre ad essere in grado di generare gas alla temperatura desiderata, i generatori di gas devono:

- essere leggeri;
- funzionare in assenza di ossigeno;
- mantenere invariate le prestazioni anche a fronte di variazioni di pressione di utilizzo;
- essere facilmente stoccabili anche per lunghi periodi di tempo.

In tutte le sopracitate applicazioni, normalmente, viene impiegata come tecnica per la produzione dei gas la decomposizione di un propellente stoccato in fase liquida. L'unico impiego nel quale invece vengono utilizzate delle cariche solide sono gli airbag. Tale soluzione presenta vantaggi in termini di ingombri e tempi di stoccaggio, ma produce gas a temperature superiori alle massime richieste e, per questo, normalmente vengono impiegati dei filtri metallici in grado di ridurre la temperatura e impedire il passaggio di eventuali residui solidi.

1.1 Motivazioni

L'impiego di propellenti solidi per la produzione di gas a bassa temperatura è una tecnologia ancora in fase di ricerca ma che potrebbe, nel caso si

riuscisse a ridurre ulteriormente le temperature di esercizio, soppiantare molte delle tecniche ora impiegate in tale ambito.

La scelta di utilizzare una soluzione a carica solida per la produzione di gas è preferibile alle altre perché presenta diversi vantaggi. Uno dei principali è la possibilità di stoccare in maniera sicura il propellente per essere utilizzato all'evenienza. Un altro importante pregio di questa tecnica è il ridotto ingombro di volumi, in quanto con una piccola quantità di propellente si è in grado di generare grandi quantità di gas.

Lo studio effettuato in questa tesi è stato svolto nell'ottica di creare il know-how sufficiente da permettere di realizzare un dispositivo che sfrutti un propellente solido per generare gas a bassa temperatura.

1.2 Obiettivi

L'obiettivo di questa ricerca riguarda l'acquisizione della conoscenza di base che permetterebbe di realizzare un generatore di gas a bassa temperatura mediante propellenti solidi, in grado di produrre gas con temperatura inferiore a 1000 K alla pressione di 20 bar. A tale scopo si è deciso di effettuare una comparazione di due possibili tecniche di produzione dei gas: una che sfrutti direttamente un propellente solido tradizionale con formulazione raffreddata, l'altra che sfrutti un filtro, realizzato con componenti già impiegati nella produzione dei normali propellenti, in grado di ridurre la temperatura di gas combusto.

Il lavoro si propone l'elaborazione di una formulazione di base per ognuna delle tecnologie investigate, si vuole inoltre giungere alla caratterizzazione dei principali parametri fisici e termodinamici del processo quali le temperature di funzionamento, la velocità di combustione e la porosità del materiale per poter comparare le due soluzioni trovate.

1.3 Piano di presentazione

La seguente tesi è organizzata nel seguente modo:

- Stato dell'arte: breve ricerca sulle tecniche attualmente impiegate per la produzione di gas mediante generatori solidi;
- Propellenti tradizionali: presentazione della ricerca effettuata riguardante i propellenti tradizionali con formulazione raffreddata;
- Filtro riduttore di temperatura: presentazione della ricerca effettuata riguardante la realizzazione di un filtro polimerico in grado di ridurre

re le temperature dei gas prodotti dalla combustione di una carica solida;

- Conclusioni e sviluppi futuri: discussione dei risultati ottenuti e dei possibili sviluppi futuri.

Capitolo 2

Stato dell'arte

I generatori di gas a bassa temperatura vengono utilizzati in tutti quegli ambiti nei quali è richiesta la produzione di grandi quantità di gas in brevissimo tempo. Anche se questi sistemi presentano molte somiglianze con i normali propellenti utilizzati nell'industria spaziale, si differenziano da quest'ultimi principalmente per due caratteristiche: innanzitutto la temperatura dei gas prodotti che, mentre negli ultimi supera i 2000 K, nei generatori di gas non deve superare i 1600 K e l'utilizzo non necessariamente propulsivo, ma anche per generare potenza [6]. Da questo si intuisce che i generatori di gas sono normalmente impiegati nei sistemi di sicurezza, come il gonfiaggio degli airbag o l'eiezione di emergenza del pilota dall'aereo, oltre che nei sistemi di generazione di energia, come per l'avvio di turbine o per sistemi di potenza ausiliari.

La maggior parte dei generatori per produrre gas sfruttano la decomposizione di un liquido, comunemente idrazina [7] o acqua ossigenata [8]. Il principale svantaggio di utilizzare un propellente stoccato in forma liquida risiede nella complessità di realizzazione del generatore di gas, che deve per forza prevedere un serbatoio dove stoccare il propellente, delle condutture che portino il liquido nella camera di decomposizione, delle valvole per comandarne il flusso ed eventuali sistemi di pressurizzazione dell'impianto.

In questa categoria, gli unici dispositivi che sfruttano un propellente solido sono gli airbag. Tale soluzione presenta grandi vantaggi, tra cui la possibilità di stoccare per lunghi periodi di tempo il propellente senza avere rischi di esplosione o perdite sensibili di prestazioni, oltre a ridurre gli ingombri del dispositivo, in quanto il propellente viene stoccato direttamente nella camera di combustione e possiede una densità media superiore alle altre soluzioni citate. Il principale svantaggio di tale soluzione, rispetto a quella precedente, risiede nella elevata temperatura dei gas prodotti.

Negli airbag, generalmente, vengono usate delle pastiglie compresse in grado di generare gas alla temperatura di poco superiore ai 1000 K per brevi periodi di tempo. Queste pastiglie vengono tenute all'interno di una struttura tale da obbligare i gas a passare attraverso dei filtri metallici che hanno una duplice funzione: ridurre la temperatura, fungendo da pozzi termici, e impedire il passaggio di residui di combustione (Figura 2.2) [1].

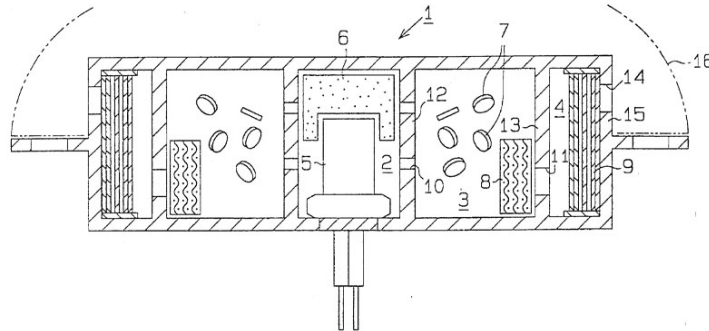


Figura 2.1: Generatore di gas che sfrutta filtri metallici: 9) filtro metallico; 4) camera di raffreddamento [1].

In alcuni casi, le pastiglie compresse possono essere sostituite con una carica porosa in modo che i gas prodotti dalla combustione siano costretti a passarci attraverso raffreddandosi [2].



(a) Con filtro raffreddante: 1) accenditore; 2) carica esplosiva; 3) filtro raffreddante; 4) contenitore pressurizzato.

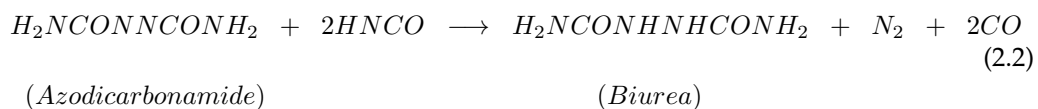
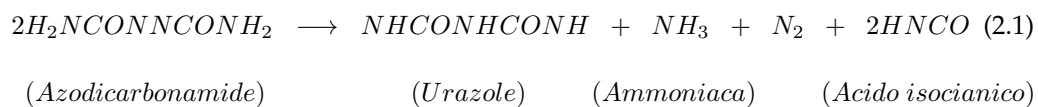
(b) Con propellente poroso: 1) accenditore; 2) carica porosa; 3) filtro raffreddante; 4) contenitore pressurizzato.

Figura 2.2: Esempi di generatori di gas impiegati negli airbag [2].

Nella maggior parte degli airbag viene utilizzato come principale generatore di gas l'azoturo di sodio (NaN_3) [9][10][11][12] che, decomponendo, rilascia azoto (N_2) e sodio (Na): il primo viene utilizzato per gonfiare gli airbag, mentre il secondo viene fatto reagire con altri componenti dispersi nella formulazione, come il biossido di silice (SiO_2). Con queste formulazioni si ottengono gas alla temperatura di circa 1000 K che, per motivi di sicurezza, viene ridotta sino ad essere prossima a quella ambiente, aggiungendo dei raffreddanti nella composizione o sfruttando i filtri metallici. Le controindicazioni di queste formulazioni risiedono nell'elevata quantità di residui, che possono raggiungere anche frazioni di massa superiori al

60%, e l'elevata tossicità dell'azoturo di sodio, oltre che del sodio prodotto.

Negli airbag di ultima generazione, per ridurre la pericolosità, l' NaN_3 è spesso sostituito con altri componenti non contenenti azoturi, come ad esempio l'azodicarbonamide ($C_2H_4O_2N_4$) [13][14]. L'ADCA è una polvere cristallina gialla inodore, poco solubile in acqua a 20 °C. Esso si decompone a circa 200 °C producendo principalmente gas (genera 178 ml di gas a pressione ambiente per ogni grammo decomposto [5]), principalmente azoto (65%) e monossido di carbonio (32%) [15]. Nell'Equazione 2.1 [16] e nell'Equazione 2.2 [17] è riportato il dettaglio delle principali reazioni di decomposizione dell'azodicarbonamide.



La temperatura di decomposizione dell'azodicarbonamide dipende fortemente dalla dimensione delle particelle, che nella pratica industriale varia nell'intervallo 3-30 micron.

Nella seguente Tabella 2.1 sono riportate le principali caratteristiche fisiche e chimiche dell'ADCA.

Tabella 2.1: Caratteristiche fisiche e chimiche dell'ADCA.

Formula molecolare	$C_2H_4N_4O_2$
Massa molecolare	116.079 g/mol
Densità	1.650 g/cm ³ (20 °C)
Entalpia di formazione	-293 kJ/mol

Per queste sue caratteristiche l'azodicarbonamide viene spesso impiegato anche come agente gonfiante nella realizzazione di schiume polimeriche [18][19][5].

2.1 Propellenti tradizionali

Un buon punto di partenza riguardo alla realizzazione di propellenti solidi in grado di produrre gas a bassa temperatura è stato svolto da Roberto Puccio nella sua tesi di laurea [1]: in essa sono state analizzate con particolare attenzione le formulazioni di propellente contenente l'azoturo di sodio, ed è stata effettuata una prima analisi su quelli a base di azodicarbonamide.

L'obiettivo della sua ricerca era di trovare formulazioni di propellente in grado di soddisfare i seguenti requisiti:

- Temperatura dei gas inferiore ai 773 K;
- Velocità di regressione di circa 4 mm/s a 20 bar;
- Utilizzare solo componenti tradizionali impiegati nella realizzazione dei propellenti;
- Nessun residuo solido e assenza di monossido di carbonio nei prodotti di reazione.

In Tabella 2.2 sono riportate le formulazioni a base di azoturo di sodio (SA) analizzate.

Tra tutte queste formulazioni quella che ha fornito risultati migliori è la PSA-4b, che presenta una temperatura misurata di circa 900 K, una velocità di combustione di 2.20 ± 0.13 mm/s a 20 bar e un coefficiente balistico di 0.41 ± 0.07 . Come è possibile notare dalla Figura 2.3, queste formulazioni lasciano una gran quantità di residui di combustione che, secondo stime termochimiche, può superare il 50% in massa.

Di formulazioni a base di ADCA ne sono state realizzate varie, ma l'unica con una combustione autosostenuta è l'ultima presentata nella Tabella 2.3, che ha una temperatura dei gas prodotti di circa 1100 K e una velocità di regressione di 1.57 ± 0.10 mm/s a 20 bar.

Tutte le formulazioni contenenti azodicarbonamide hanno il vantaggio di non lasciare residui [1]; di contro presentano problemi di combustione, infatti, di tutte le formulazioni testate, solo una presenta combustione autosostenuta per pressioni superiori i 20 bar.

Tabella 2.2: Formulazioni a base di azoturo di sodio analizzate da Puccio [1].

Nome	Binder	Combustibile	Ossidante	Catalizzatore o raffreddante
SA75	25% HTPB	75% SA	—	—
SA90	10% HTPB	90% SA	—	—
SA60LiF40	20% HTPB	60% SA	—	20% LiF
SA70KN10	20% HTPB	70% SA	10% KN	—
PSA-1a	12% HTPB	70% SA	18% AP	—
PSA-2a	10% HTPB	88% SA	—	2% Fe ₂ O ₃
PSA-2b	10% HTPB	85% SA	2% AP	3% Fe ₂ O ₃
PSA-3c	10% HTPB	87% SA	2.5% AP	0.5% Fe ₂ O ₃
PSA-3d	12% HTPB	85% SA	2.5% AP	0.5% Fe ₂ O ₃
PSA-4a	10% HTPB	85% SA	0.75% AP	0.25% Fe ₂ O ₃ 4% LiF
PSA-4b	10% HTPB	87% SA	0.75% AP	0.25% Fe ₂ O ₃ 2% LiF

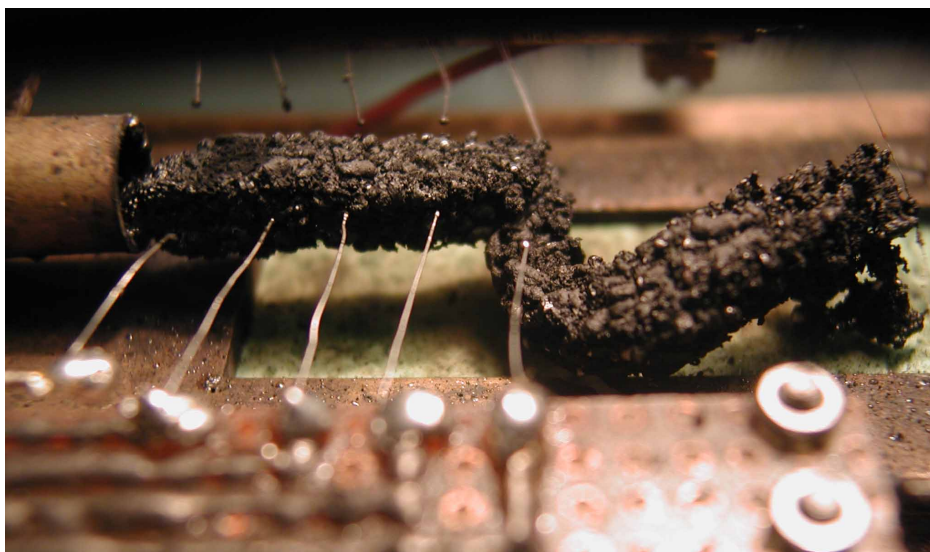


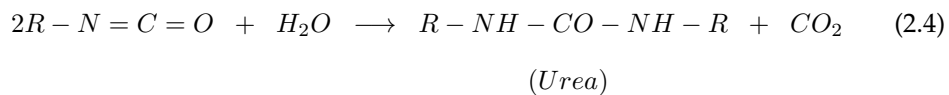
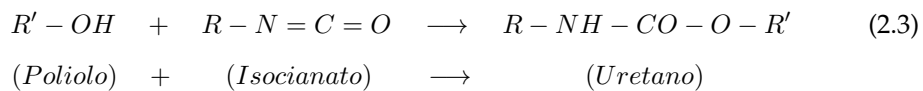
Figura 2.3: Residuo di combustione per il propellente PSA-4b.

Tabella 2.3: Formulazioni a base di azodicarbonamide analizzate da Puccio [1].

Name	Binder	Combustibile	Ossidante	Catalizzatore
ADCA38KN50	12% HTPB	38% ADCA	50% KN	—
ADCA24AP60	16% HTPB	24% ADCA	60% AP	—
ADCA20AP63FeOx	16% HTPB	20% ADCA	63.5% AP	0.5% Fe ₂ O ₃
ADCA26AP57FeOx	16% HTPB	26% ADCA	57% AP	1% Fe ₂ O ₃
ADCA30AP30AN23FeOx	16% HTPB	30% ADCA	30% AP 23% AN	1% Fe ₂ O ₃
ADCA33AP50FeOx	16% HTPB	33% ADCA	50% AP	1% Fe ₂ O ₃
ADCA28AP55FeOx	16% HTPB	28% ADCA	55% AP	1% Fe ₂ O ₃
ADCA25AP58FeOx	16% HTPB	25% ADCA	58% AP	1% Fe ₂ O ₃

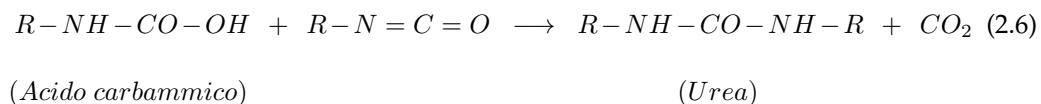
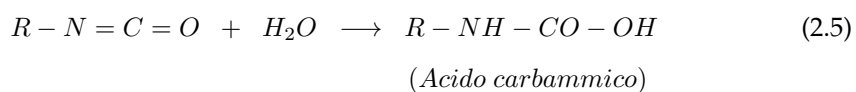
2.2 Filtro riduttore di temperatura

Il primo a creare il poliuretano fù Otto Bayer nel 1937, ma solo nel 1954 si è riusciti ad utilizzarlo per creare una schiuma grazie all'aggiunta accidentale di acqua alla reazione. Il poliuretano viene generato facendo reagire un qualsiasi poliolo a terminazione idrossidica con un isocianato (Equazione 2.3). Questo tipo di reazione è alla base della produzione della maggior parte dei propellenti solidi attualmente utilizzati. L'aggiunta di acqua alla reazione fa sì che parte dell'isocianato reagisca con essa producendo anidride carbonica, utile a gonfiare il polimero (Equazione 2.4) [20].



Tutte le reazioni viste sono esotermiche e l'anidride carbonica generata dalla Eq. 2.4 crea delle bolle all'interno del polimero gonfiandolo; in base alla quantità di CO_2 creata sarà possibile ottenere una schiuma formata da celle chiuse (detta schiuma rigida) o da celle aperte (detta schiuma flessibile). Per l'utilizzo che se ne intende fare in questa tesi, è indispensabile che la schiuma sia in grado di consentire il passaggio dei gas caldi al suo interno, per questo deve essere formata da celle aperte.

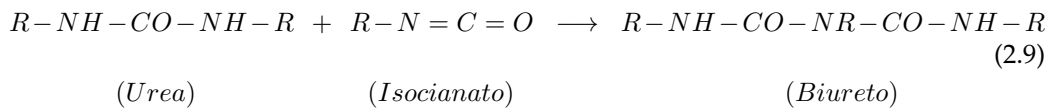
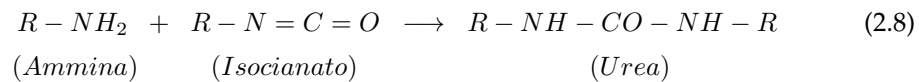
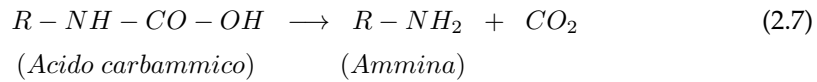
Il dettaglio della reazione tra l'isocianato e l'acqua (Equazione 2.4) viene riportato nell'Equazione 2.5 e nell'Equazione 2.6 [4].



Entrambe queste reazioni risentono molto della stechiometria, ovvero del rapporto tra gruppi idrossidici e isocianati. In caso di rapporto non stechiometrico avranno luogo reazioni secondarie che cambiano le proprietà della schiuma ottenuta; ad esempio l'isocianato in eccesso reagirà con l'uretano creando l'allofanato che rende la schiuma più rigida. Oltre a ciò bisogna tenere in considerazione che l'acido carbammico è instabile e si decompone in ammine e anidride carbonica; infine le ammine potrebbero

reagire con eventuale isocianato in eccesso creando ulteriore urea distribuita.

Di seguito vengono riportate alcune delle reazioni secondarie che potrebbero avere luogo durante la formazione della schiuma.



La tecnica di gonfiaggio precedentemente spiegata non è la sola possibile, ne esistono molte altre suddivisibili in due categorie [21]:

1. Gonfiaggio fisico: sfrutta il passaggio di fase di un componente o il gonfiaggio di un gas predisposto per espandere il polimero
2. Gonfiaggio chimico: sfrutta la decomposizione di un elemento o la sua reazione con l'isocianato per generare gas che espande il polimero

Rientrano nella prima categoria tutte quelle tecniche che sfruttano l'espansione di un gas inerte, come l'anidride carbonica o l'azoto, predisposto in pressione all'interno del polimero; sempre in questa categoria rientrano anche quelle tecniche che sfruttano un liquido a bassa temperatura di ebollizione.

In Tabella 2.4 [4] vengono riportati i principali agenti fisici utilizzati. Si noti che l'R-11 e l'R-22, detti anche CFC (cloro-fluoro-carburi), largamente impiegati negli anni passati per la produzione di schiume poliuretatiche sono stati vietati in quanto hanno un effetto distruttivo per l'ozono.

Si definiscono invece tecniche di gonfiaggio chimico quelle tecniche che utilizzano la decomposizione di un componente disperso all'interno della matrice polimerica, oppure il gas generato dalla reazione tra un composto e l'agente curante. La tecnica precedentemente illustrata, ovvero aggiungere dell'acqua alla reazione di polimerizzazione, rientra chiaramente in questa categoria.

Tabella 2.4: Principali agenti espandenti fisici [4].

Espandente	Formula chimica	Densità [g/cm ³]	Temperatura di ebollizione [°C]
Aria	N_2/O_2	1.184 ^a	-
Anidride carbonica	CO_2	1.811 ^a	-
Metanolo	CH_3OH	0.787	64.6
Etanolo	C_2H_5OH	0.785	78.3
Isopropanolo	$(CH_3)_2CHOH$	0.78	82.3
Propano	C_3H_8	0.585	-42.1
Butano	C_4H_{10}	-	-0.5
n-esano	C_6H_{14}	0.655	68.7
Benzene	C_6H_6	0.874	80.1
Cloruro di metilene	CH_2Cl_2	1.325	40
R-11	CCl_3F	1.467	23.8
R-134a	CH_2FCF_3	-	-26.5
R-22	$CHClF_2$	1.194	-40.8

^a [mg/cm³].

2.2.1 Fasi di creazione della schiuma

Indipendentemente dal metodo utilizzato per produrre la schiuma, la fisica del processo di gonfiaggio di un polimero può essere sintetizzata in quattro fasi [3]:

- Nucleazione
- Crescita
- Impacchettamento
- Apertura celle

Nucleazione

Nelle prime fasi la miscela è composta da un liquido viscoso contenente anidride carbonica disciolta; all'aumentare della quantità di CO_2 prodotta si raggiunge il punto di saturazione, nel quale il gas non è più solubile all'interno del polimero ed inizia la formazione di bolle. La nascita di queste bolle all'interno della matrice polimerica avviene in posizioni particolari dette punti di nucleazione. Esempi di punti di nucleazione sono le pareti

del contenitore nel quale viene creata la schiuma o le particelle solide disperse nella fase liquida: un contenitore molto rugoso o un composto con disperso un gran quantitativo di particelle solide dovrebbe facilitare la nascita di bolle.

Le bolle nella schiuma si formano assorbendo gas da cinque diverse fonti:

- gas generato dalla reazione di gonfiaggio
- gas intrappolato nella matrice liquida con una tecnica di soffiaggio
- gas disciolto nella matrice liquida
- gas generato dall'evaporazione di un agente gonfiante ausiliario
- gas generato dalla decomposizione di additivi o altri componenti

È stato dimostrato [3] che la prima sorgente citata non è in grado di generare bolle, ma solo di accrescerle, mentre giocano un ruolo molto importante la seconda e la terza. In particolare si può notare in Figura 2.4 la densità di bolle generate in funzione della quantità di gas presente nel polimero.

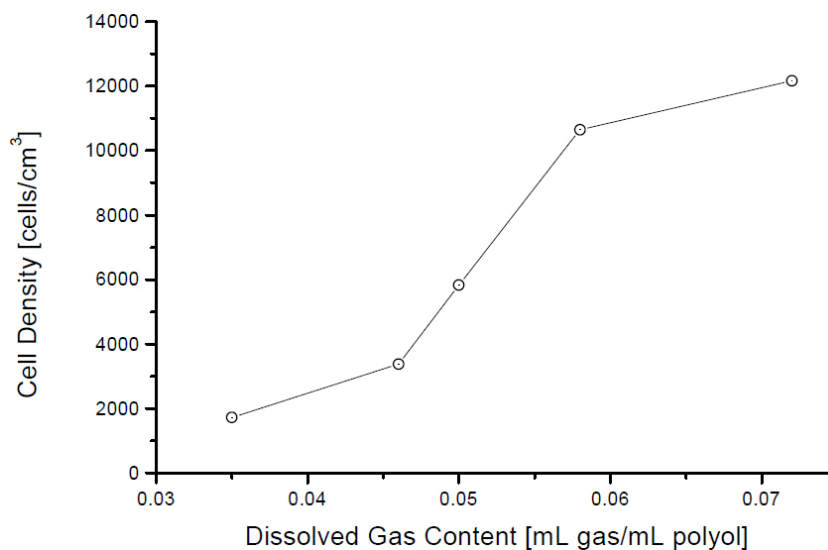


Figura 2.4: Densità di bolle in funzione della quantità di gas predisperso nel polimero [3].

Crescita

La fase di crescita avviene per diffusione di gas generato dall'agente gonfiante e per espansione del gas contenuto nella bolla dovuta all'innalzamento della temperatura.

Un altro importante meccanismo di crescita delle bolle è una conseguenza della tensione superficiale all'interfaccia tra liquido e gas. L'equazione 2.10 lega questa differenza di pressione (ΔP) con la tensione superficiale (γ) e il raggio della bolla (R).

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (2.10)$$

In particolare si evidenzia che al crescere della dimensione della bolla la differenza di pressione tra gas e liquido diminuisce, fino a raggiungere una condizione di equilibrio.

La differenza di pressione tra due bolle fa sì che il gas, per diffusione, si sposti dalle bolle piccole a quelle più grandi e quindi, col passare del tempo, si avrà una diminuzione del numero di bolle di piccole dimensioni; tale fenomeno prende il nome di coalescenza.

Volendo aumentare la quantità di bolle e ridurre le dimensioni, è possibile utilizzare un riduttore di tensione superficiale, in modo che la differenza di pressione tra liquido e gas, a parità di raggio della bolla, sia minore. Un altro metodo consiste nell'aumentare la viscosità del liquido, poiché così facendo il polimero oppone una maggiore resistenza alla crescita delle bolle.

Impacchettamento

Quando il volume del gas supera il 74% del volume complessivo, le bolle iniziano ad interagire tra di loro distorcendosi.

In Figura 2.5 viene mostrato come avviene l'impacchettamento. Le bolle arrivando a contatto tra loro costringono il polimero a disporsi in lamelle e in plateau; la pressione nelle lamelle è superiore rispetto a quella nei plateau e quindi il polimero tende a concentrarsi maggiormente in questi ultimi, avvicinando ulteriormente le bolle e assottigliando le pareti che le dividono.

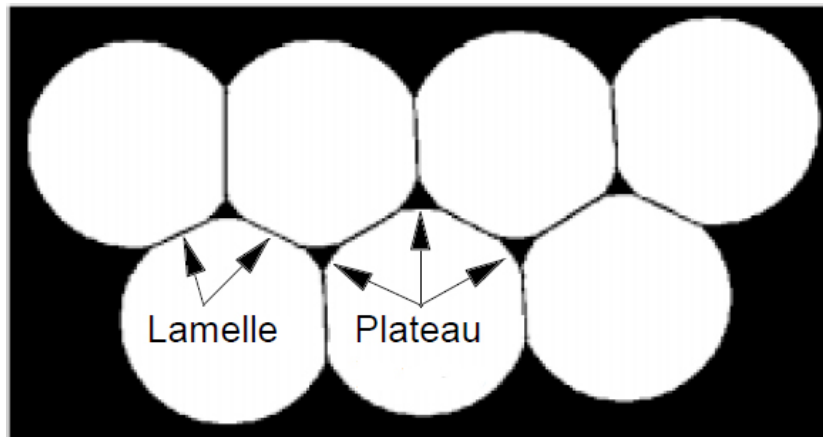


Figura 2.5: Impacchettamento bolle [3].

Apertura delle celle

È la fase più delicata e anche la meno conosciuta. Quando le lamelle si rompono tutta la struttura è retta dai plateau, che quindi devono avere già una struttura rigida, altrimenti ci sarebbe il collasso dell'intera schiuma.

Al contrario di quanto ci si aspetterebbe la presenza di un riduttore di tensione superficiale ritarda l'apertura delle celle e quindi permette di avere un polimero maggiormente curato, garantendo una struttura della schiuma più stabile oltre che più fine.

Per caratterizzare il processo di formazione della schiuma nella pratica aziendale è norma misurare i tempi caratteristici del fenomeno:

- Tempo di miscelazione: è il tempo necessario per omogeneizzare la miscela. Deve essere il più breve possibile per evitare che inizi l'espansione durante la miscelazione.
- Tempo di crema: è il tempo in cui iniziano a formarsi i primi germi di nucleazione delle bolle e quindi inizia l'espansione della miscela.
- Tempo di filo: è il tempo dopo il quale toccando con una paletta la superficie del polimero si forma un filo. Questo parametro è un indice del grado di polimerizzazione raggiunto dalla miscela.
- Tempo di fine crescita: è l'istante dal quale non si ha più crescita della schiuma.

- Tempo di fine polimerizzazione: è il momento nel quale tutto il processo si conclude, essendo l'istante nel quale il polimero risulta completamente curato.

In Figura 2.6 e in Figura 2.7 viene riportato in dettaglio il legame tra le fasi di generazione della schiuma e i tempi precedentemente descritti.

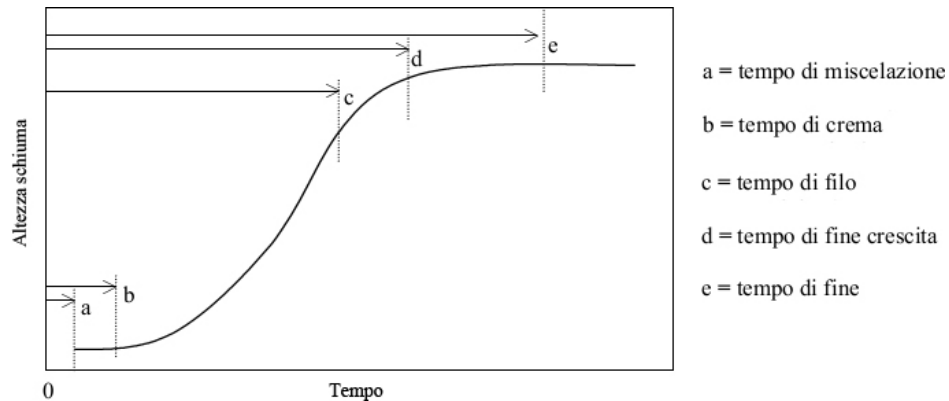


Figura 2.6: Tempi caratteristici in funzione dell'altezza della schiuma [4].

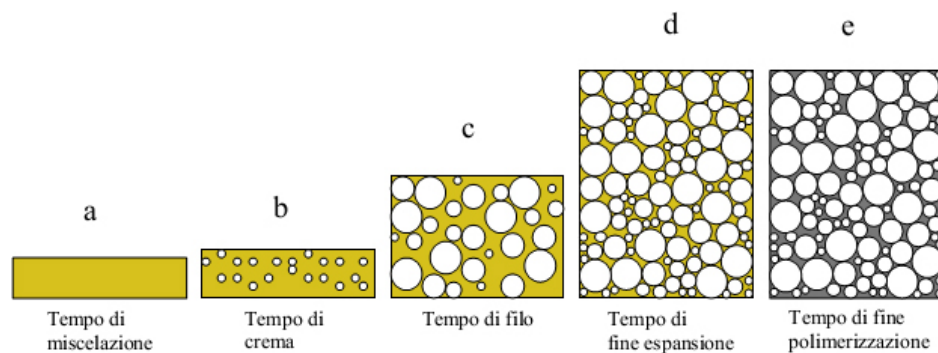


Figura 2.7: Tempi caratteristici in funzione della dimensione delle bolle [4].

2.2.2 Componenti della schiuma

Come visto in precedenza i principali componenti per la creazione di una schiuma sono:

Polioli

Possono essere usati sia poliesteri che polieteri con funzionalità compresa tra 2 e 8; la dimensione della catena e la funzionalità del polimero deter-

mineranno le caratteristiche meccaniche della schiuma finale. Ad esempio nel caso di polimero con catena corta e alta funzionalità si ottiene una struttura estremamente reticolata e molto rigida, invece nel caso di poliolo bifunzionale si ottiene un comportamento elastomerico.

Il 90% delle schiume poliuretaniche sono realizzate utilizzando polieteri perché sono poco costosi, facili da maneggiare e sono più resistenti all'idrolisi rispetto i poliesteri [3].

Le schiume studiate in questa tesi sono state realizzate utilizzando come polimero il polibutadiene a terminazione idrossidica (HTPB), che ha funzionalità 2.352 e peso molecolare 2800.

Isocianati

Si dividono in due categorie: aromatici e alifatici. Nei processi di polimerizzazione vengono preferiti i primi ai secondi perché reagiscono più velocemente con i gruppi *OH* presenti nei polioli.

Nel primo periodo di creazione delle schiume poliuretaniche veniva utilizzato il toluene diisocianato (TDI), sostituito successivamente dal difenilmetano diisocianato (MDI), che permette di ottenere bolle di minor dimensione ed è molto meno pericoloso essendo poco volatile. Entrambi questi isocianati sono aromatici e la loro struttura chimica viene riportata in Figura 2.8 e in Figura 2.9.

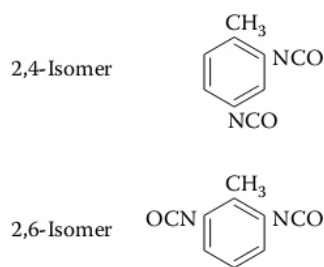


Figura 2.8: Struttura chimica dei due isomeri dell'TDI.

Tra gli isocianati alifatici i più utilizzati sono l'IPDI (isoforone diisocianato) e l'HMDI (4,4'-Methylenebis cyclohexyl isocianato). Entrambi hanno caratteristiche simili all'MDI, ma sono leggermente più volatili e quindi hanno la tendenza a formare bolle di maggior dimensione. Nelle schiume

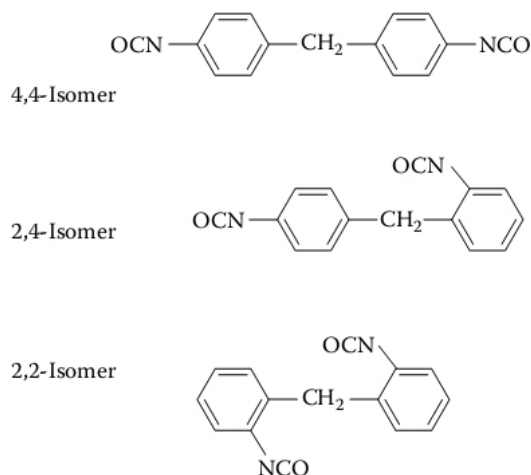


Figura 2.9: Struttura chimica dei tre isomeri dell'MDI.

realizzate per questa tesi è stato utilizzato l'HMDI.

Agenti gonfianti

L'agente gonfiante utilizzato è l'acqua bidistillata, per ridurre al minimo le impurità introdotte nel composto.

Al posto dell'acqua si sarebbero potute utilizzare altre sostanze oppure altre tecniche di gonfiaggio. Volendo utilizzare sempre una tecnica di tipo chimico si sarebbe potuto far decomporre l'azodicarbonamide precedentemente disperso all'interno della matrice polimerica; volendo invece utilizzare una tecnica di tipo fisico si sarebbe potuto soffiare del gas, come l'anidride carbonica, all'interno del polimero e sfruttando una combinazione di temperatura e pressione farla gonfiare fino ad ottenere le bolle di dimensione desiderata.

Catalizzatori

Il processo di generazione di una schiuma poliuretana coinvolge, come visto in precedenza, principalmente due reazioni, quella di polimerizzazione e quella di gonfiaggio, e solo la sincronia tra le due permette di ottenere una schiuma sufficientemente rigida da non collassare su se stessa e allo stesso tempo che presenti celle aperte. Se la polimerizzazione procede troppo lentamente non ci sarà sufficiente viscosità per mantenere la struttura cellulare durante l'apertura delle bolle: la schiuma collasserà. Se

invece la polimerizzazione procede troppo velocemente rispetto alla reazione di gonfiaggio, la viscosità sarà tale da impedire l'espansione delle bolle e quindi risulterà una schiuma a celle chiuse.

Per la reazione tra l'isocianato e l'acqua si usa come catalizzatore l'ammina terziaria con gruppi reattivi OH e NH_2 per evitare *fogging* (creazione di un film di acqua a contatto con il polimero); questo agente funziona da catalizzatore anche per la reazione tra il polimero e l'isocianato. Per velocizzare ulteriormente la reazione tra l'HTPB e l'isocianato si può utilizzare il TIN. Nello studio effettuato non è stato necessario impiegare un catalizzatore per accelerare la reazione di gonfiaggio in quanto è più veloce rispetto a quella di polimerizzazione.

Additivi

Siccome la dimensione delle bolle è fortemente influenzata dalla tensione superficiale, aggiungendo alla miscela un tensioattivo a base siliconica si può controllare parzialmente la densità finale della schiuma; oltre a questo l'aggiunta di un tensioattivo permette di emulsionare meglio gli ingredienti, facilitare la nucleazione, stabilizzare la crescita della schiuma e ridurre la deformazione delle celle.

Come additivo nella nostra formulazione è stato introdotto l'azodicarbonamide, poiché è l'agente che decomponendosi assorbe calore dai gas prodotti dalla combustione. Le caratteristiche di questo componente sono già state presentate in precedenza.

In letteratura [3] vengono riportati i quantitativi tipici per ogni componente utilizzato per la realizzazione di una schiuma e, in Tabella 2.5, ne viene riportato un breve riassunto.

In letteratura [20] sono riportati tre metodi per miscelare i precedenti componenti:

- Metodo one-shot one-step
- Metodo di quasi-prepolimero
- Metodo di prepolimero

Tabella 2.5: Componenti e quantitativi tipici utilizzati nella formulazione di una schiuma.

Componente	Quantità [parti per cento parti di poliolo]
Poliolo	100
Isocianato	25-85
Acqua	1.5-7.5
Ammine terziarie	0.1-1.0
TIN	0.0-0.5
Tensioattivo	0.5-2.5
Additivi	Variabili

Metodo *one-shot one-step*

Consiste nel mischiare insieme il poliolo, l'acqua, gli additivi e gli eventuali catalizzatori in un unico composto, nel quale verrà introdotto in un secondo momento l'isocianato. Dopo l'aggiunta dell'isocianato bisogna mischiare il tutto per pochi secondi in modo da non interagire con le prime fasi di gonfiaggio della schiuma.

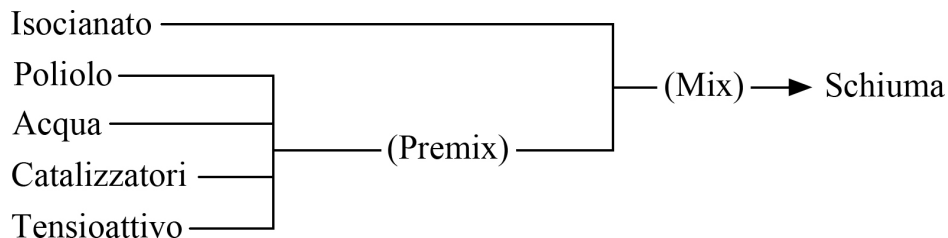


Figura 2.10: Metodo *one-shot one-step*.

Metodo di quasi-prepolimero

Consiste nel creare un polimero intermedio mischiando l'intera quantità di isocianato con una frazione di poliolo, alla quale verrà aggiunto in seguito la miscela degli altri componenti della schiuma. Il vantaggio di questa tecnica è che, controllando il processo di cura del prepolimero, si è in grado di far avvenire la creazione delle bolle quando la viscosità della matrice polimerica è tale da garantire il risultato voluto.

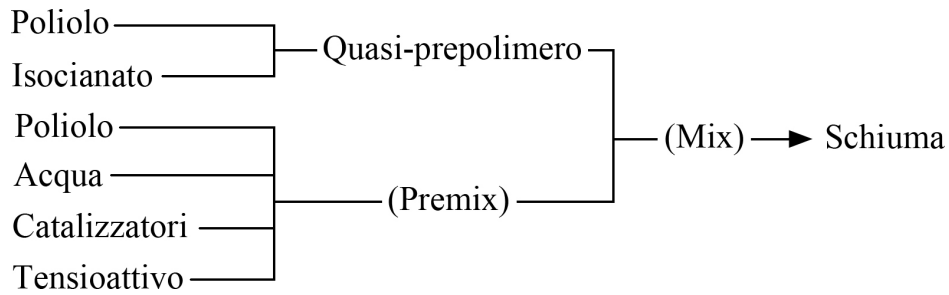


Figura 2.11: Metodo quasi-prepolimero.

Metodo di prepolimero

Questo metodo è simile al precedente ma con l'unica differenza che per creare il prepolimero viene utilizzato tutto il poliolo disponibile. A questa tecnica si preferisce quella di quasi-prepolimero in quanto potrebbe essere difficile miscelare gli altri componenti nel caso di grandi quantità di elementi solidi.

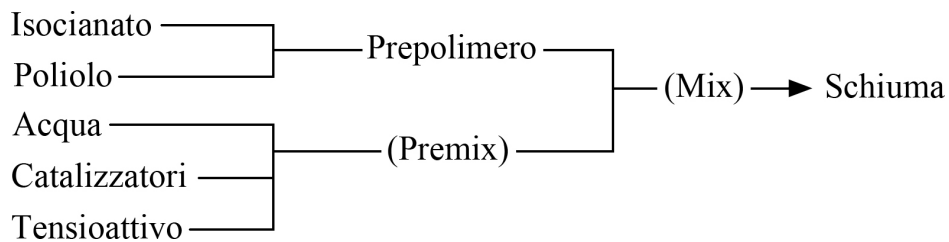


Figura 2.12: Metodo di prepolimero.

Capitolo 3

Propellenti tradizionali

In questo capitolo vengono riportati gli studi teorici e sperimentali riguardanti le formulazioni di propellenti realizzati con tecniche tradizionali e composti da: un binder, un ossidante, degli additivi, un reagente che genera gas ed eventuali raffreddanti.

3.1 Analisi teorica

In prima analisi è stato effettuato uno studio teorico mediante il software CEA per valutare la temperatura adiabatica di fiamma delle composizioni a base di HTPB, perclorato di ammonio e azodicarbonamide.

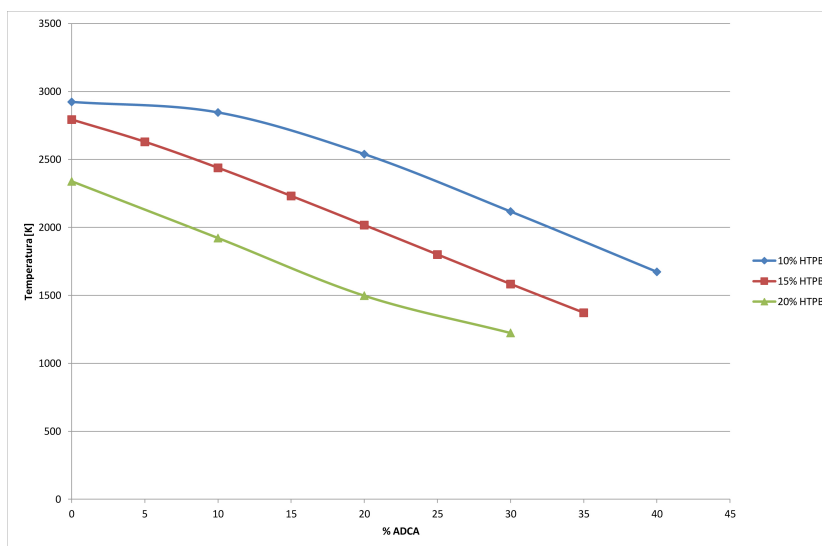


Figura 3.1: Temperatura adiabatica di fiamma al variare della quantità di ADCA a 20 bar, per contenuti di 10%, 15% e 20% di HTPB.

In Figura 3.1 si nota come con questa composizione non sia possibile raggiungere una temperatura paragonabile a quella desiderata alla pressione di 20 bar. In particolare si può notare come, a parità di ossidante, un aumento di HTPB a discapito dell'ADCA comporta una riduzione sensibile della temperatura; dalle prove sperimentali effettuate in precedenza [1] si è però evidenziato come il polibutadiene potrebbe essere alla base

di alcune problematiche di combustione e quindi è meglio mantenerne limitata la quantità. In particolare è stato stimato che utilizzare il 15% di HTPB, o quantità di poco inferiori, è il miglior compromesso tra capacità di raffreddamento e facilità di realizzazione del propellente.

Siccome non è possibile raggiungere la temperatura desiderata utilizzando solo i reagenti precedentemente citati, si è deciso di provare ad aggiungere un agente raffreddante scelto tra i riduttori di temperatura di decomposizione dell'azodicarbonamide.

Il primo gruppo di agenti raffreddanti sono stati selezionati tra quelli proposti nel brevetto [5] e qui di seguito riportati:

- Ossido di zinco, ZnO
- Permanganato di potassio, $KMnO_4$
- Carbonato di calcio, $CaCO_3$
- Solfito di sodio, Na_2SO_3
- Solfato di potassio, K_2SO_4

Oltre a questi sono stati considerati:

- Ossido di titanio, TiO_2 [18]
- Idrossido di magnesio, $Mg(OH)_2$ [22]
- Carbonato di litio, Li_2CO_3 [23]

Come è possibile notare in Tabella 3.1 l'ossido di zinco, oltre a ridurre la temperatura di decomposizione dell'ADCA, è in grado di aumentare la quantità dei gas prodotti.

Tra tutti i precedenti componenti il carbonato di litio è l'unico ad essere in grado anche di ridurre la quantità di acido cloridrico presente nei prodotti di reazione [23].

Per stimare l'efficacia dei singoli raffreddanti è stato fatto un confronto sulla differenza di temperatura nel caso senza e con raffreddante, aggiunto al propellente in percentuali dell'1% e del 5%. I risultati di questa analisi sono riportati in Figura 3.2 e in Figura 3.3.

Tabella 3.1: Riduttori di temperatura di decomposizione dell'azodicarbonamide [5].

Additivo	Temperatura di decomposizione [°C]	Quantità di gas prodotta [ml/g]
Nessuno	201.1	177.7
ZnO	184.4	182.7
$KMnO_4$	197.5	172.4
$CaCO_3$	198.6	169.1
Na_2SO_3	200.1	134.7
K_2SO_4	198.5	169.1

Come è possibile notare dalla Figura 3.2 il raffreddante più efficace è il carbonato di litio che, utilizzato in percentuale dell'1%, è in grado di ridurre la temperatura di un valore massimo di 65 K. Il meno efficiente, invece, risulta essere il permanganato di potassio che è in grado di ridurre la temperatura di solo 30 K. Tutti gli altri agenti sono in grado di raffreddare la formulazione a base di ADCA di valori che oscillano tra i 30 K e i 60 K. In particolare, il solfito di sodio, il solfato di potassio e l'ossido di titanio presentano un raffreddamento pressoché costante al variare della quantità di azodicarbonamide utilizzata.

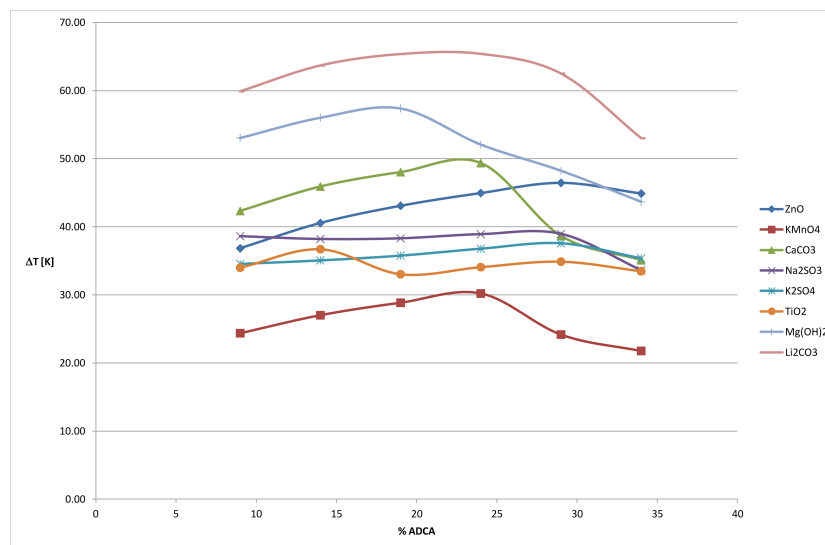


Figura 3.2: Efficienza dell'1% di raffreddante in formulazioni a base di solo AP.

Utilizzando i raffreddanti in percentuali del 5% (Figura 3.3) si nota un incremento dell'efficacia di tali agenti. Il carbonato di litio, al contrario di tutti gli altri agenti studiati che non riescono a raffreddare oltre i 250 K, è in grado di ridurre la temperatura dei gas di quasi 320 K. Dallo studio effettuato si evidenzia una vistosa riduzione di prestazioni per percentuali di ADCA superiori al 30%.

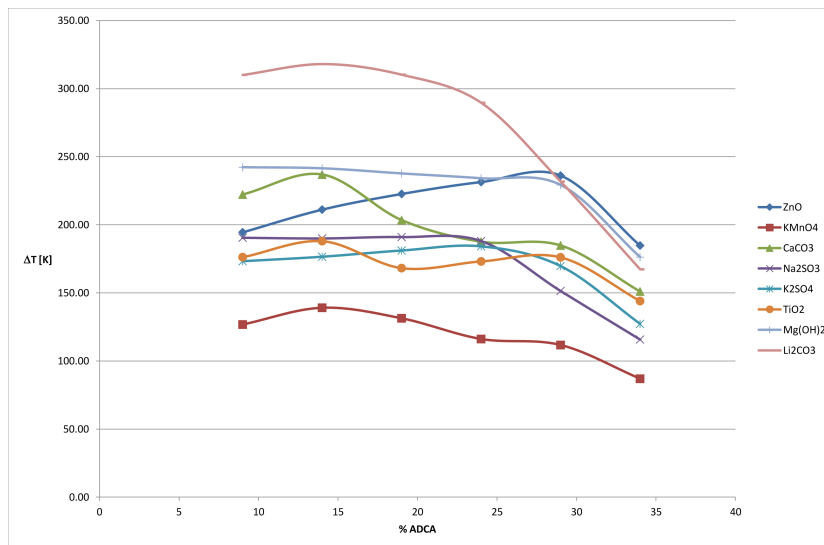


Figura 3.3: Efficienza del 5% di raffreddante in formulazioni a base di solo AP.

L'ossido di titanio (TiO_2) è stato scelto come uno dei primi raffreddanti da provare e su di esso è stata svolta una ricerca più approfondita. Tale scelta è stata dettata da due principali motivazioni: il componente è presente in laboratorio e, come tutti i composti a base di metalli di transizione, ha la proprietà di essere un riduttore di temperatura di fusione dell'HT-PB. In Figura 3.4 si può notare come la temperatura ottenuta non è ancora sufficientemente bassa per soddisfare le richieste, ma è possibile ottenere una riduzione di quasi 200 K utilizzando una frazione di raffreddante pari al 5%.

Analizzando la quantità di condensati, Figura 3.5, si nota che quando la temperatura arriva intorno ai 2000 K, l'ossido di titanio non si decompone più e rimane come condensato nei prodotti di reazione.

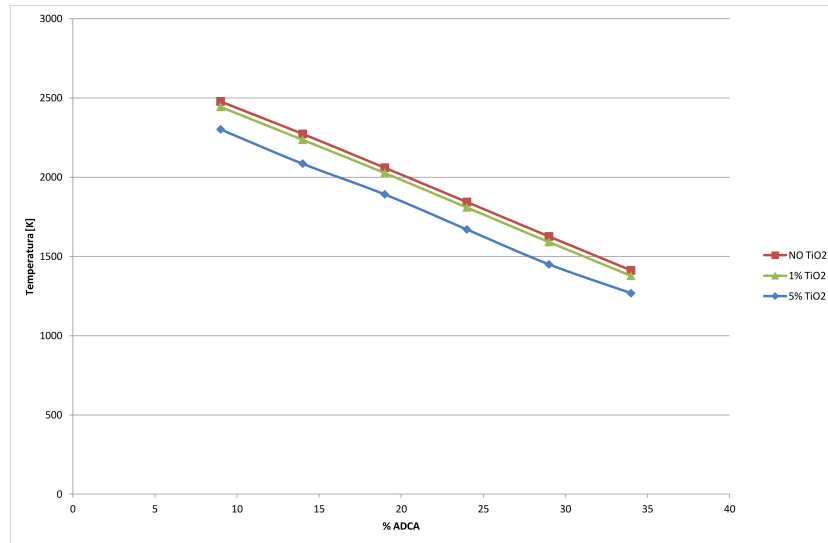


Figura 3.4: Andamento della temperatura a varie percentuali di TiO_2 .

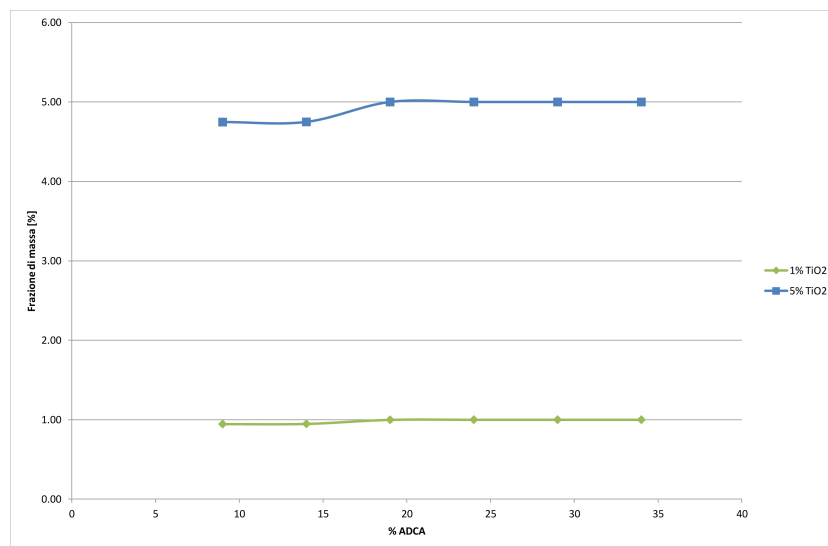


Figura 3.5: Andamento della frazione di condensati a varie percentuali di TiO_2 .

Siccome anche con l'aggiunta di piccole quantità di raffreddante non è stato possibile raggiungere le temperature desiderate, si è deciso di provare a sostituire al perclorato d'ammonio varie percentuali di nitrato d'ammonio (AN).

L'analisi svolta ha portato al seguente risultato: all'aumentare della quantità di AN, a discapito della quantità di AP, si ha una diminuzione della

temperatura adiabatica di fiamma che però tende ad un valore asintotico di circa 1050 K al crescere della quantità di HTPB, come è possibile notare della Figura 3.6, Figura 3.7 e Figura 3.8.

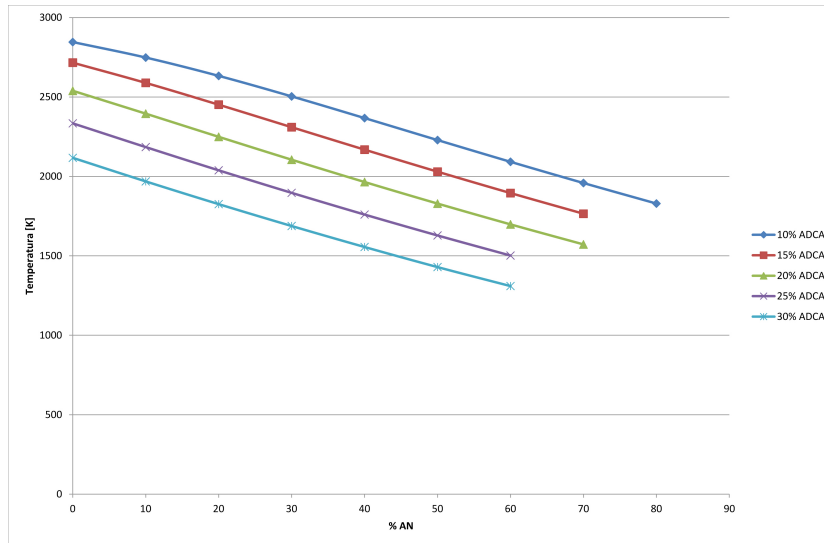


Figura 3.6: Andamento della temperatura per composizioni a base di AP e AN con il 10% di HTPB.

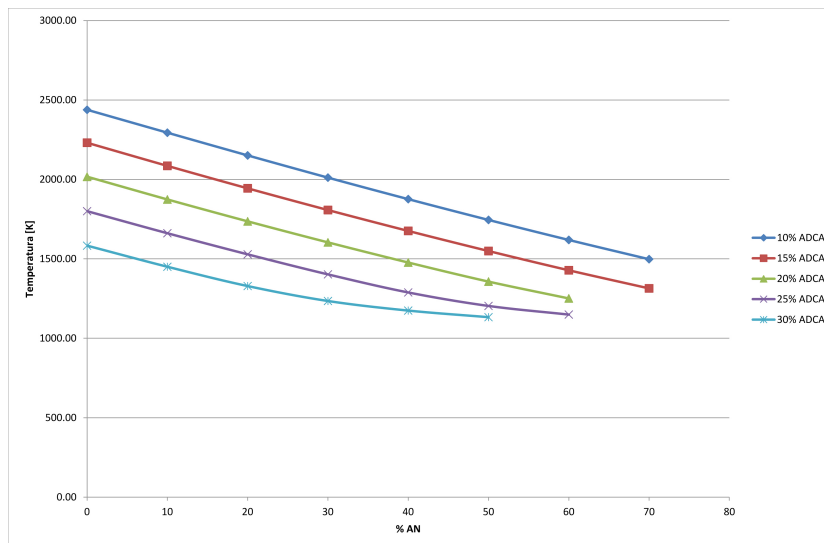


Figura 3.7: Andamento della temperatura per composizioni a base di AP e AN con il 15% di HTPB.

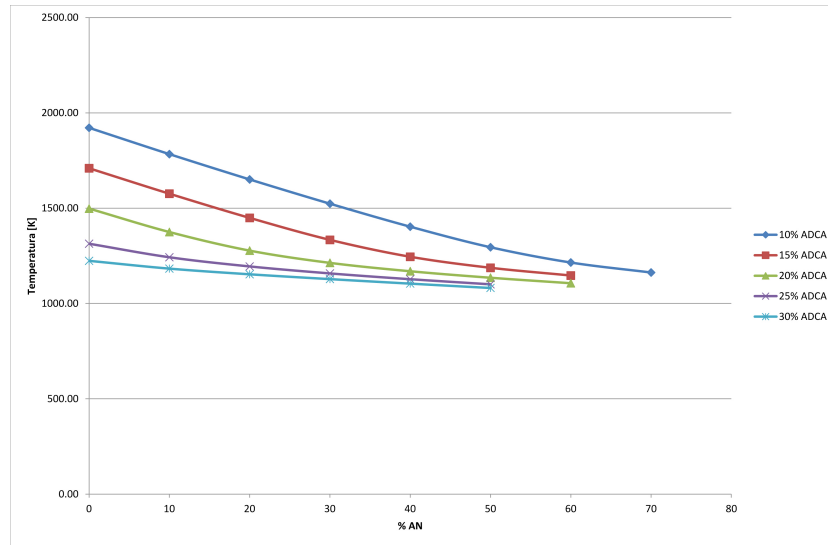


Figura 3.8: Andamento della temperatura per composizioni a base di AP e AN con il 20% di HTPB.

Utilizzando del nitrato di ammonio, quindi, è possibile ridurre la temperatura mantenendo uguale il rapporto ossidante combustibile.

Per migliorare le prestazioni in termini di temperatura si è deciso di effettuare la stessa analisi fatta per il propellente a base solo di AP, sui raffreddanti; in Figura 3.9 e in Figura 3.10 si può notare l'andamento dell'efficienza dei vari raffreddanti utilizzati in percentuali rispettivamente del 1% e del 5%.

Per questo tipo di formulazioni la capacità di ridurre la temperatura dei prodotti di reazione è fortemente influenzata dalla quantità di AN utilizzato: al diminuire della quantità di AP, in favore della quantità di nitrato, diminuisce anche la capacità raffreddante, soprattutto per percentuali ai AN superiori al 30%.

Come si può notare in Figura 3.9, anche in questo caso il migliore raffreddante è il carbonato di litio, in grado di ridurre la temperatura di circa 65 K, se utilizzato in percentuali dell'1%. A queste percentuali, buoni raffreddanti sono anche l'ossido di zinco e l'idrossido di magnesio, che permettono di ottenere una riduzione di circa 45 K.

Aumentando la quantità di raffreddante utilizzato, Figura 3.10, si nota che l'efficacia del carbonato di litio decresce molto velocemente all'aumentare della quantità di AN impiegato: quando la percentuale di nitrato

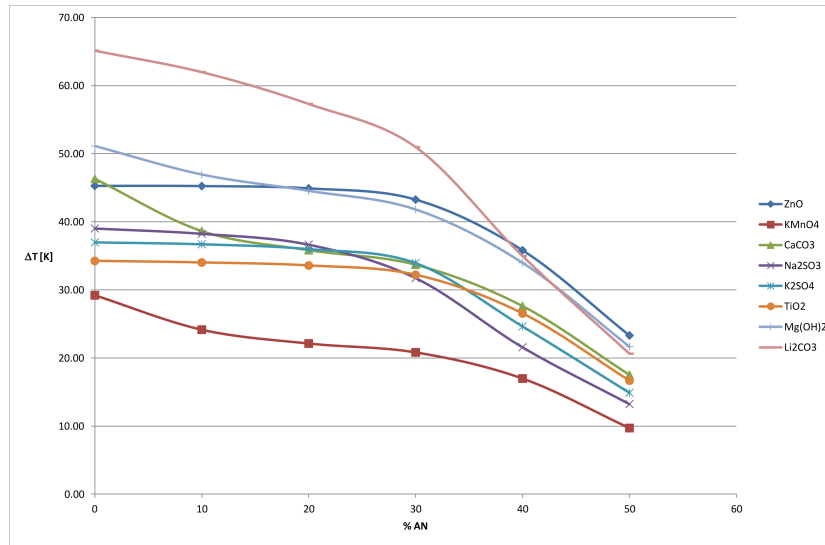


Figura 3.9: Efficienza dell'1% di raffreddante in formulazioni a base di AP e AN.

supera il 10%, si ottengono risultati migliori utilizzando l'ossido di zinco o l'idrossido di magnesio.

Per formulazioni che utilizzano come ossidante sia il nitrato che il perclorato di ammonio, impiegando il 5% di agenti raffreddanti, non è possibile ottenere una riduzione di temperatura superiore ai 300 K.

Sebbene le temperature teoriche ottenute rispettino i requisiti imposti, le formulazioni a base di AN non sono state testate perché il nitrato presenta diversi problemi, tra cui: la pressione limite di deflagrazione di 70 bar e il cambiamento di fase solido-solido, da fase IV a fase III, a 32 °C che comporta un aumento di volume, creando problemi di manifattura del propellente. Quest'ultimo fenomeno si potrebbe eliminare utilizzando una versione stabilizzata del nitrato di ammonio [24][25].

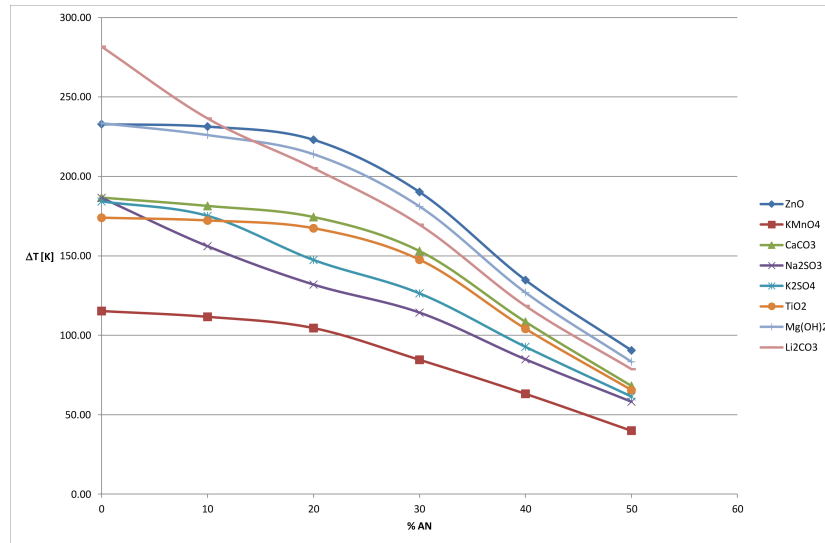


Figura 3.10: Efficienza dell'5% di raffreddante in formulazioni a base di AP e AN.

3.2 Apparato sperimentale

Le prove di combustione vengono effettuate in una camera di prova in acciaio, in grado di reggere pressioni fino a 150 bar; per evitare reazioni indesiderate con l'ossigeno presente nell'aria, la camera viene riempita con gas inerte (azoto). Il propellente, tagliato in provini delle dimensioni di 30 mm x 5 mm x 5 mm, viene acceso mediante un fascio laser focalizzato sulla superficie minore. La misura della velocità di regressione della superficie di combustione non avviene con le tecniche ottiche tradizionali, ma mediante il metodo dei fili a rottura: questa tecnica sfrutta un partitore di tensione, illustrato in Figura 3.11, per valutare il valore di r_b .

I tratti di circuito collegati alle resistenze in parallelo sono realizzati con fili di piombo di 178 μm inseriti all'interno del propellente, mediante un ago a farfalla del diametro interno di 200 μm ed esterno di 400 μm . Dopo l'inserimento viene misurata la distanza relativa tra i fili, parametro fondamentale per valutare la velocità di regressione. Una volta misurate tutte le distanze, i fili vengono saldati al resto del circuito. A tutti i tratti di circuito inseriti nel provino sono collegate resistenze del valore di 3.3 k Ω , mentre la resistenza sulla quale viene misurata la differenza di tensione è di 1 k Ω . L'intero circuito è alimentato da un generatore di tensione a 15 V.

Durante la combustione, con la regressione della superficie, si ha la

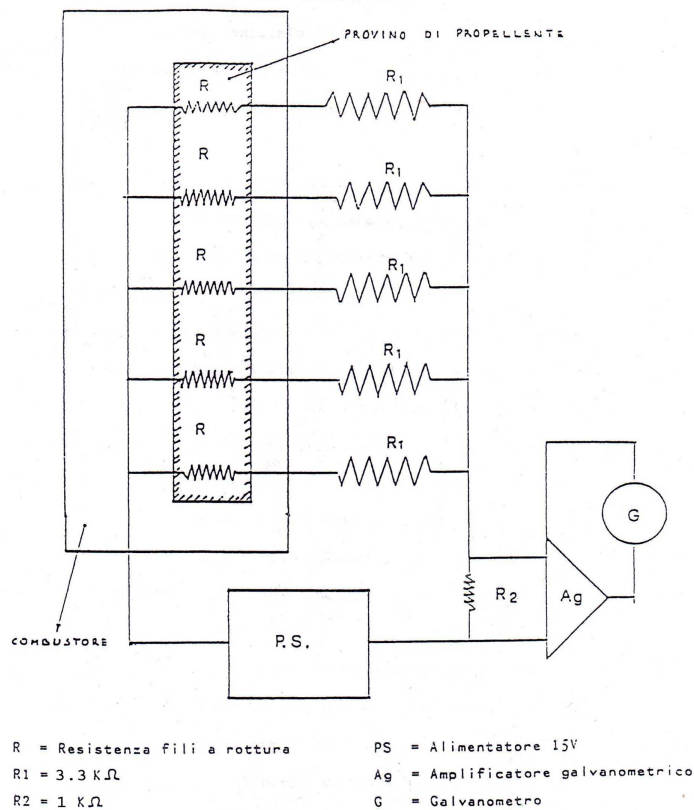


Figura 3.11: Schema del circuito di misura dei fili a rottura.

fusione dei fili, che causano una riduzione del valore di differenza di tensione a cavallo della resistenza di misura, creando il tipico andamento a gradino mostrato in Figura 3.12. Misurando il tempo tra una caduta di tensione e l'altra e conoscendo la distanza tra i fili, è possibile valutare la velocità di combustione come rapporto tra i due.

Durante la combustione viene registrata anche la luminosità in camera, acquisita mediante un fotodiode, e la temperatura dei gas generati dalla combustione, posizionando una termocoppia di tipo S (fatta da un filo di platino e uno di platino-rodio) a breve distanza dalla superficie di combustione. Tutti questi segnali vengono inviati ad un oscilloscopio, con il quale è possibile salvare i tracciati per effettuare le successive analisi.

In Figura 3.13 è possibile notare il provino posizionato sulla basetta con collegati i fili del circuito di misura.

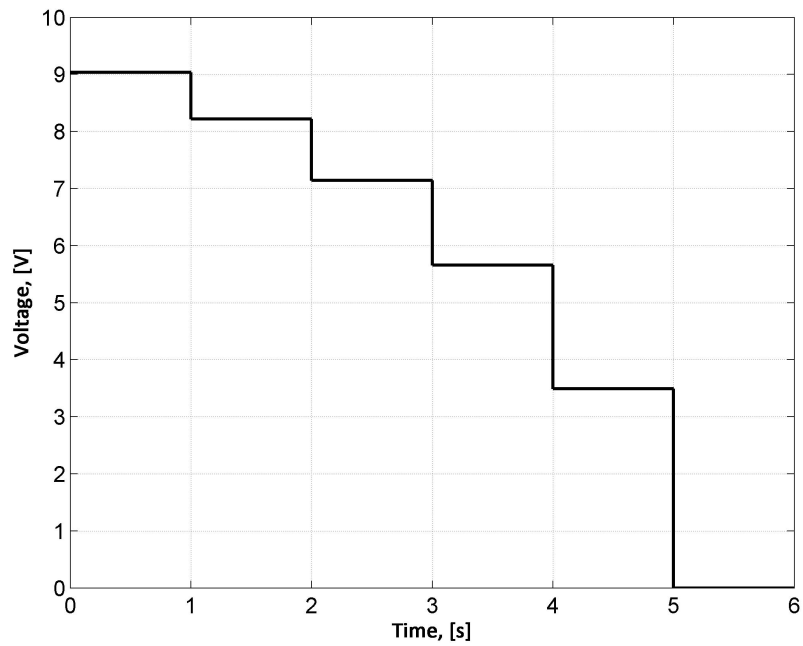


Figura 3.12: Andamento della caduta di tensione alla rottura dei fili.

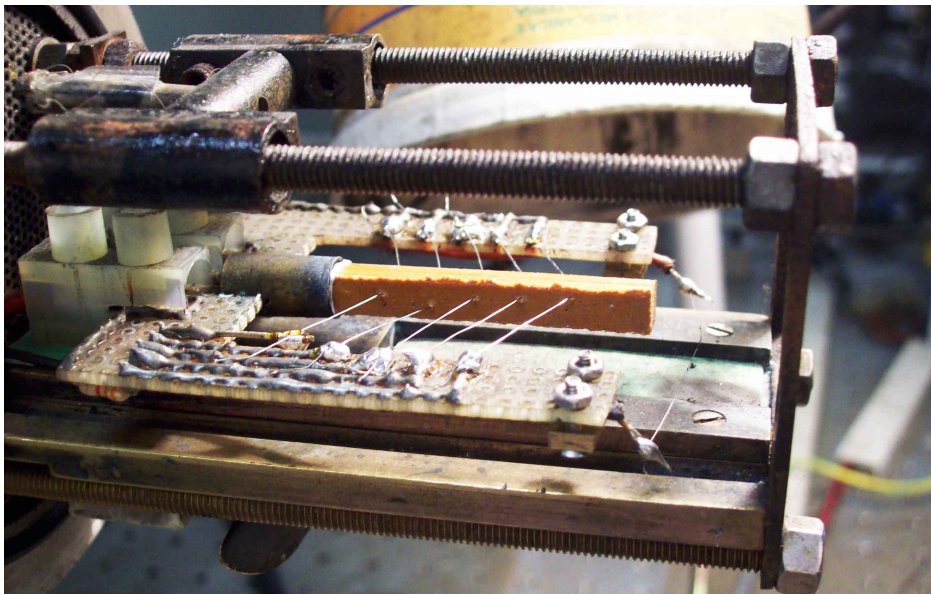


Figura 3.13: Provino posizionato in camera di prova, collegato al circuito dei fili a rottura.

3.3 Analisi sperimentale

3.3.1 Componenti del propellente

I componenti usati nei propellenti solidi sono suddivisibili principalmente in tre categorie: binder, combustibile e ossidante.

Il principale binder usato nell'industria spaziale è l'HTPB (polibutadiene a terminazione idrossidica), per le sue buone caratteristiche meccaniche. La preparazione del binder in generale coinvolge vari agenti chimici: un poliolo, un agente curante, un attivatore di reazione e un plasticizzante.

Il poliolo utilizzato per ottenere il poliuretano è l'HTPB_R45, un polimero a catena lunga con peso molecolare di 2800 e funzionalità (numero di gruppi *OH*) di 2.352. La dimensione della catena del poliolo e la sua funzionalità determina l'elasticità del propellente finale: più lunga è la catena e bassa è la sua funzionalità, maggiore risulterà l'elasticità del polimero curato.

L'agente curante è un isocianato, in particolare l'IPDI (isoforone diisocianato), la cui funzione curante consiste nel legare le catene polimeriche dell'HTPB_R45 tra di loro facendo da ponte: ciò è possibile perché l'IPDI è composto da due gruppi *NCO* che si legano con i gruppi *OH* presenti nel polimero.

Il plasticizzante viene utilizzato per migliorare le caratteristiche meccaniche del propellente: in particolare serve per fargli mantenere le proprietà elastiche in tutti i range di temperatura nel quale si viene a trovare durante tutta la sua vita operativa. Questo significa che il binder deve avere una temperatura di transizione vetrosa inferiore rispetto alla minima temperatura operativa attesa. Nelle formulazioni analizzate come agente plasticizzante è stato impiegato il DOA (diottiladipato).

Per accelerare il processo di cura dell'HTPB viene utilizzato un catalizzatore: il TIN.

Per tutti i propellenti realizzati è stata utilizzata la formulazione del binder riportata in Tabella 3.2; siccome la quantità di TIN utilizzata è molto ridotta è stata impiegata una soluzione composta dal 10% di TIN e 90% di DOA.

In accordo con l'analisi teorica precedentemente eseguita, come ossidante per tutte le formulazioni realizzate è stato impiegato il perclorato

Tabella 3.2: Composizione del binder.

Componente	Percentuale
HTPB_R45	79.12%
IPDI	7.68%
DOA	13.11%
TIN	0.09%

d'ammonio e come additivo l'azodicarbonamide.

3.3.2 Formulazioni analizzate

I provini realizzati sono stati creati aggiungendo un componente alla volta all'interno di un becker e mescolati manualmente fino ad ottenere un impasto omogeneo. I componenti sono stati aggiunti con il seguente ordine:

- HTPB_R45
- DOA
- Ossido di ferro
- Ossido di titanio (quando usato)
- Ossidante
- ADCA
- IPDI
- TIN

In tutti i casi analizzati sono stati realizzati circa 17 grammi di composto successivamente posti in uno stampo delle dimensioni di 1.5 cm x 6 cm x 0.5 cm, in modo da ottenere due campioni da suddividere in sei provini ciascuno.

La cura del propellente viene fatta lasciando lo stampo all'interno di un forno a 36 °C un'intera giornata seguita da un'ora in un forno a 60 °C.

In Tabella 3.3 vengono riportate le composizioni realizzate.

Tabella 3.3: Composizione teorica dei propellenti analizzati.

Nome	PADCA-1		PADCA-2	
Ossidante	AP (200 μ m)	53%	AP (200 μ m)	58%
	AP (80 μ m)	5%		
Combustibile	HTPB	16%	HTPB	16%
Generatore di gas	ADCA	25%	ADCA	25%
Catalizzatore	Fe ₂ O ₃	1%	Fe ₂ O ₃	0.5%
Raffreddante	-		TiO ₂	0.5%
Temperatura adiabatica di fiamma @ 20 bar	1712.79 K		1686.62 K	
Residui solidi @ 20 bar	0%		0.5%	

PADCA-1

I propellenti a base di azodicarbonamide precedentemente analizzati presentavano un'elevata instabilità di fiamma che causava lo spegnimento del provino per svariate pressioni. Una possibile causa di questo fenomeno potrebbe essere l'eccessiva dispersione termica, probabilmente causata dalla grande quantità di gas generati dalla combustione; per contrastare questo fenomeno si è provato ad aggiungere una piccola quantità di AP di granulometria fine (80 μ m) che ha la caratteristica di avvicinare la fiamma alla superficie di combustione, riducendo la perdita di calore.

La composizione del primo propellente realizzato, denominato PADCA-1, è riportata in Tabella 3.4.

Tabella 3.4: Composizione di PADCA-1 espressa in frazioni di massa.

Reagente	Quantità [% di massa]
ADCA	25.04%
Ossido di ferro (Nanocat)	0.99%
Perclorato d'ammonio (200 μ m)	53.03%
Perclorato d'ammonio (80 μ m)	5.00%
HTPB	15.94%

PADCA-2

Contemporaneamente al precedente propellente ne è stato realizzato un altro per testare l'efficacia dell'ossido di titanio (TiO_2) come raffreddante dell'ADCA. In particolare si è scelto di ridurre la quantità di ossido di ferro a favore dell'agente raffreddante per cercare di variare il meno possibile le condizioni di prova.

Nella Tabella 3.5 è riportata la composizione del secondo propellente testato, il PADCA-2.

Tabella 3.5: Composizione di PADCA-2 espressa in frazioni di massa.

Reagente	Quantità [% di massa]
ADCA	25.03%
Ossido di titanio	0.50%
Ossido di ferro (Nanocat)	0.51%
Perclorato d'ammonio (200 μm)	57.94%
HTPB	16.03%

3.3.3 Risultati

PADCA-1

Le prove effettuate con questo propellente mostrano un effettivo miglioramento della stabilità di combustione per differenti valori di pressione: in particolare si evidenzia che è avvenuta una combustione autosostenuta anche 15 bar, oltre che a 20 bar, mentre per valori inferiori si verifica lo spegnimento del provino (Tabella 3.6).

Tabella 3.6: Numero di combustioni complete dell'PADCA-1

Pressione	Numero totale di prove	Combustioni complete	Combustioni parziali
5 bar	1	0	1
10 bar	1	0	1
15 bar	1	1	0
20 bar	4	4	0

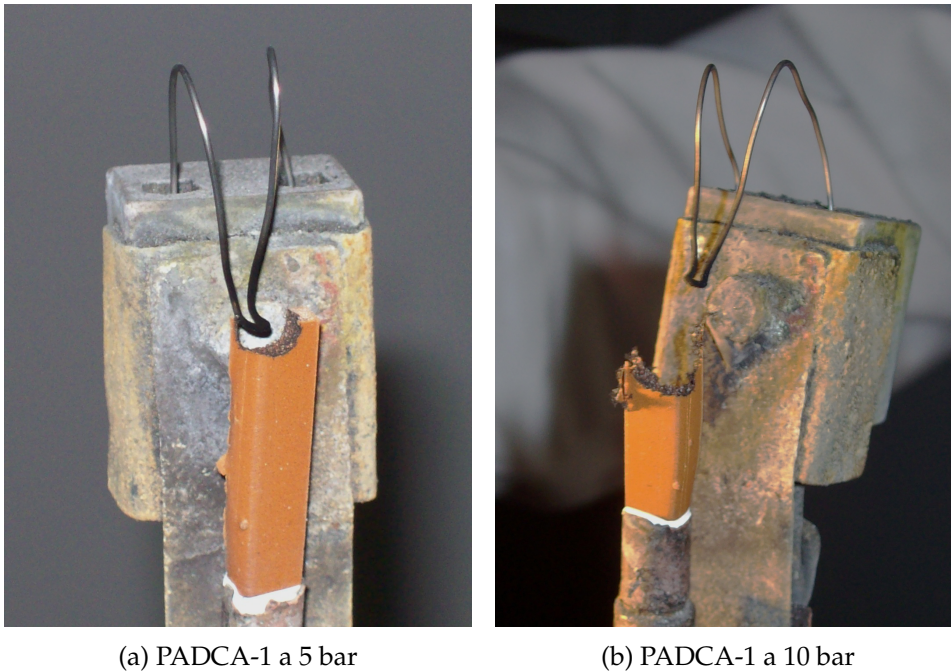


Figura 3.14: Residuo del provino di PADCA-1 non combusto.

Come ci si aspettava dall'analisi teorica effettuata, al termine della combustione non sono presenti residui solidi a parte dei piccoli pezzi di HTPB non combusto.

PADCA-2

L'aggiunta di ossido di titanio alla normale formulazione ha permesso di stabilizzare la combustione. Anche in questo caso il provino ha bruciato completamente sia a 15 bar che a 20 bar, mentre alla pressione di 10 bar non si ha sempre la completa combustione, come mostrato in Tabella 3.7.

Per misurare la temperatura dei gas e la velocità di combustione sono state eseguite tre prove alla pressione di 10 bar e tre a 20 bar: delle prime prove effettuate solo una ha avuto una combustione completa, mentre alla seconda pressione sono state tutte complete.

In Figura ?? e Figura 3.16 vengono riportate le temperature misurate nelle prove sperimentali effettuate; si nota come in tutti i test la temperatura dei gas misurata sia inferiore rispetto a quella teorica stimata, ma comunque eccessivamente elevata rispetto ai 1000 K desiderati. Nella ter-

Tabella 3.7: Numero di combustioni complete dell'PADCA-2.

Pressione	Numero totale di prove	Combustioni complete	Combustioni parziali
5 bar	1	0	1
8 bar	1	0	1
10 bar	5	3	2
15 bar	3	3	0
20 bar	4	4	0

Tabella 3.8: Test effettuati per misurare la temperatura e la velocità di combustione.

Pressione	Numero del test	Combustione completa	Note
10 bar	01	No	
10 bar	02	Si	È stato utilizzato il provino residuo dal test 01
10 bar	03	Si	
10 bar	04	No	
10 bar	05	Si	È stato utilizzato il provino residuo dal test 04
20 bar	01	Si	
20 bar	02	Si	
20 bar	03	Si	

za prova a 20 bar (Figura 3.16.(c)) è stata misurata una temperatura superiore a quella degli altri test, probabilmente perché la termocoppia era posizionata in corrispondenza di un cristallo di AP che, essendo di grossa granulometria (dimensione media del cristallo di 200 μm), rilascia una scia di gas ad elevata temperatura. La ridotta distanza della termocoppia dalla superficie di combustione fa sì che il sensore venga investito da tale scia e che quindi non misuri la reale temperatura dei gas prodotti.

La velocità di combustione è stata valutata utilizzando la tecnica dei fili a rottura (in Figura 3.18 vengono riportati i tracciati del circuito dei fili a rottura delle singole prove) e i risultati ottenuti sono riportati in Tabella 3.9. La velocità media del provino è stata calcolata come la media delle velocità di combustione misurate tra le coppie di fili, mentre la velocità media del propellente è stata valutata come media dei precedenti valori di

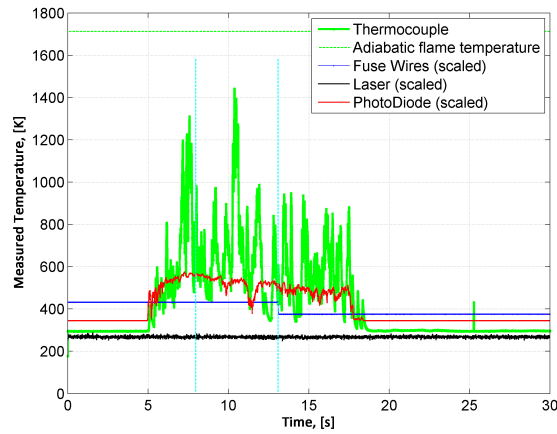
velocità rientranti nell'intervallo di confidenza 2σ .

Tabella 3.9: Velocità di combustione del PADCA-2.

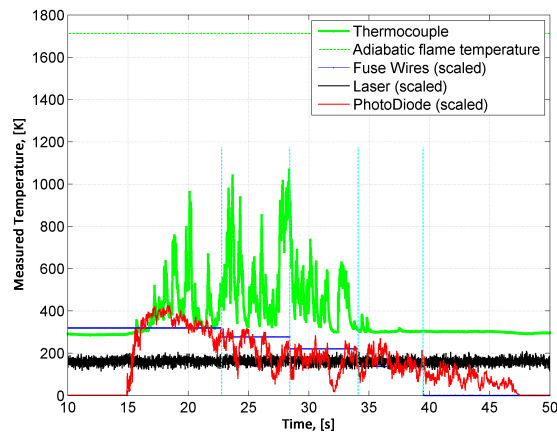
Pressione	Test	Velocità media del provino	Velocità media del propellente
10 bar	02	1.09 ± 0.10 mm/s	
	03	1.18 ± 0.03 mm/s	1.13 ± 0.05 mm/s
	05	1.10 ± 0.02 mm/s	
20 bar	01	1.72 ± 0.10 mm/s	
	02	1.68 ± 0.17 mm/s	1.71 ± 0.03 mm/s
	03	1.74 ± 0.05 mm/s	

Dai precedenti valori di velocità è stata stimata la legge di Vieille del propellente e in Figura 3.19 viene riportato il suo andamento; da tale andamento è possibile stimare il valore dell'esponente balistico, che per il propellente in esame vale 0.61 ± 0.04 . Tale valore risulta essere leggermente elevato il che rende la quantità di gas prodotti da questo propellente fortemente influenzata dalla pressione in camera di combustione.

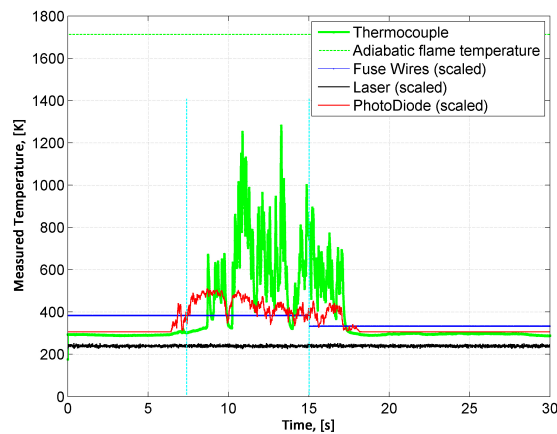
In tutte le prove effettuate sono presenti residui di combustione con dimensioni inferiori a 1 mm, come è possibile notare dalla Figura 3.20.



(a) Test 01 a 10 bar

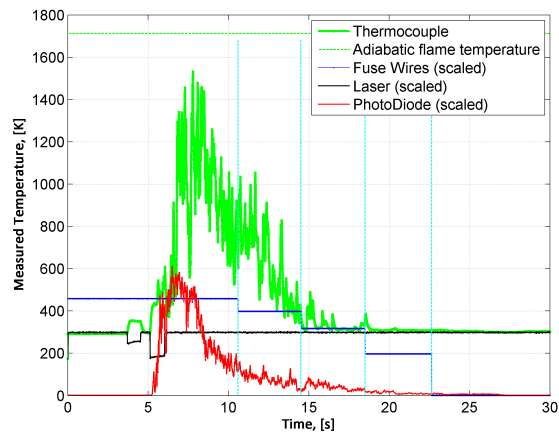


(b) Test 03 a 10 bar

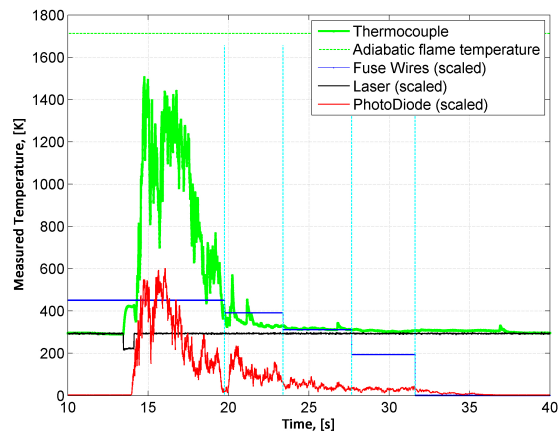


(c) Test 04 a 10 bar

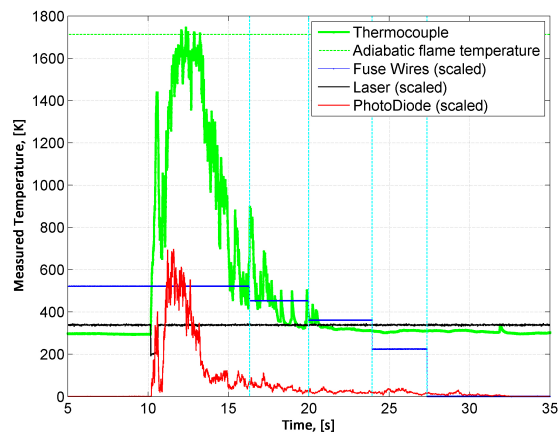
Figura 3.15: Profili di temperatura misurati per il propellente PADCA-2 a 10 bar.



(a) Test 01 a 20 bar

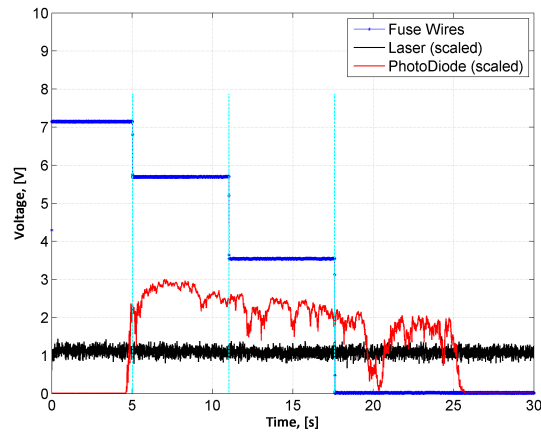


(b) Test 02 a 20 bar

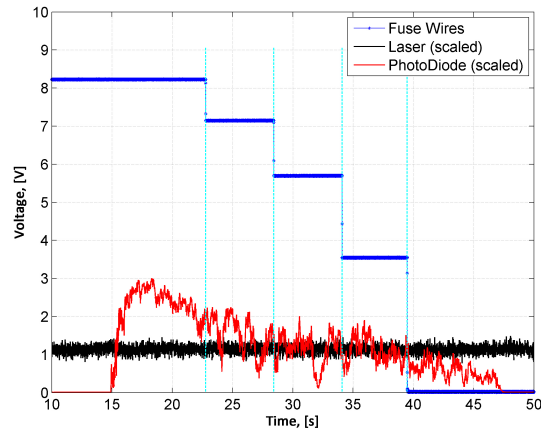


(c) Test 03 a 20 bar

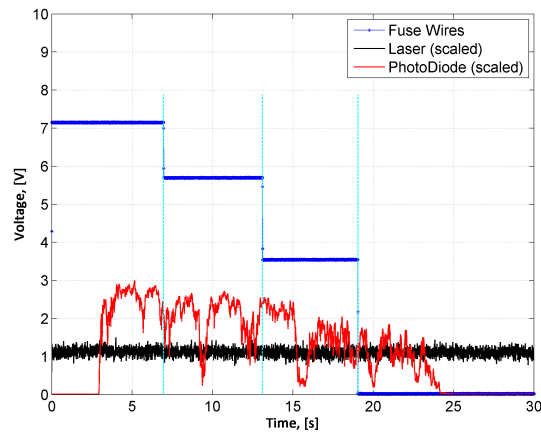
Figura 3.16: Profili di temperatura misurati per il propellente PADCA-2 a 20 bar.



(a) Test 02 a 10 bar

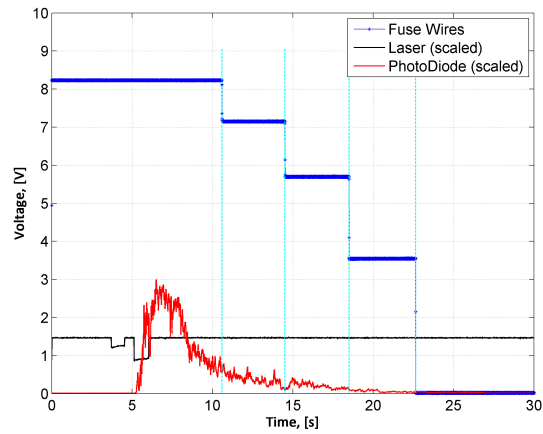


(b) Test 03 a 10 bar

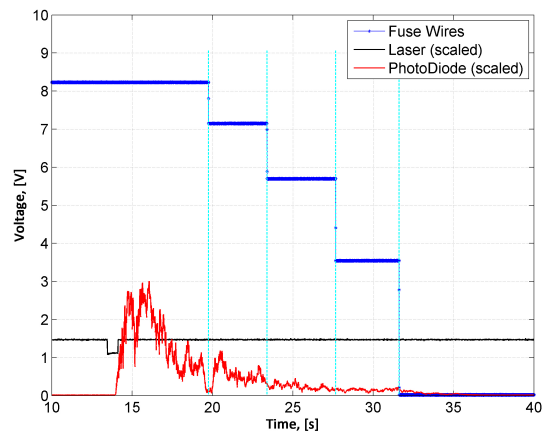


(c) Test 05 a 10 bar

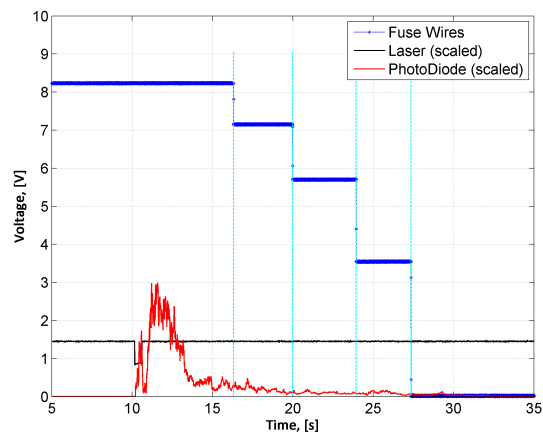
Figura 3.17: Misura dei fili a rottura per il propellente PADCA-2 a 10 bar.



(a) Test 01 a 20 bar



(b) Test 02 a 20 bar



(c) Test 03 a 20 bar

Figura 3.18: Misura dei fili a rottura per il propellente PADCA-2 a 20 bar.

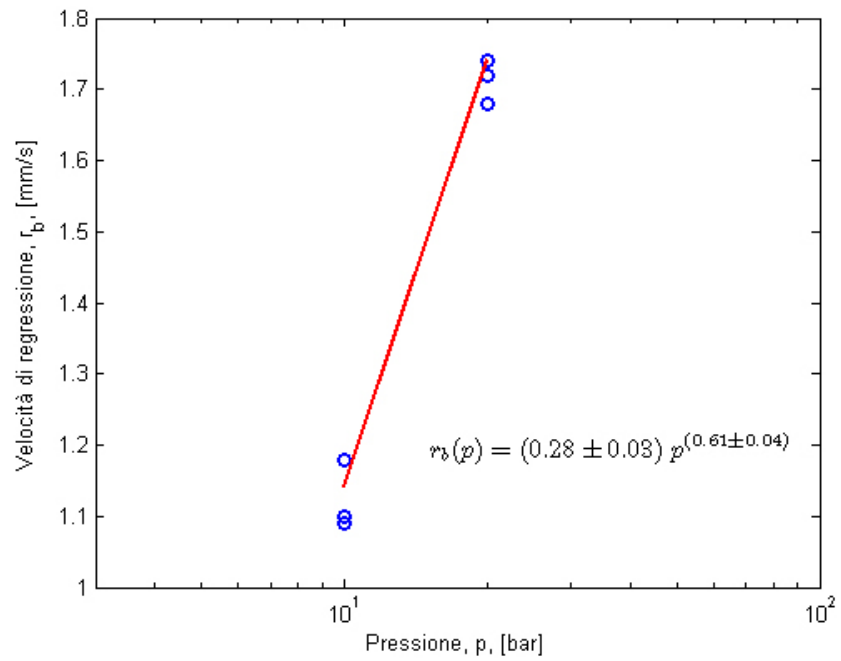


Figura 3.19: Legge di Vieille per il propellente PADCA-2.

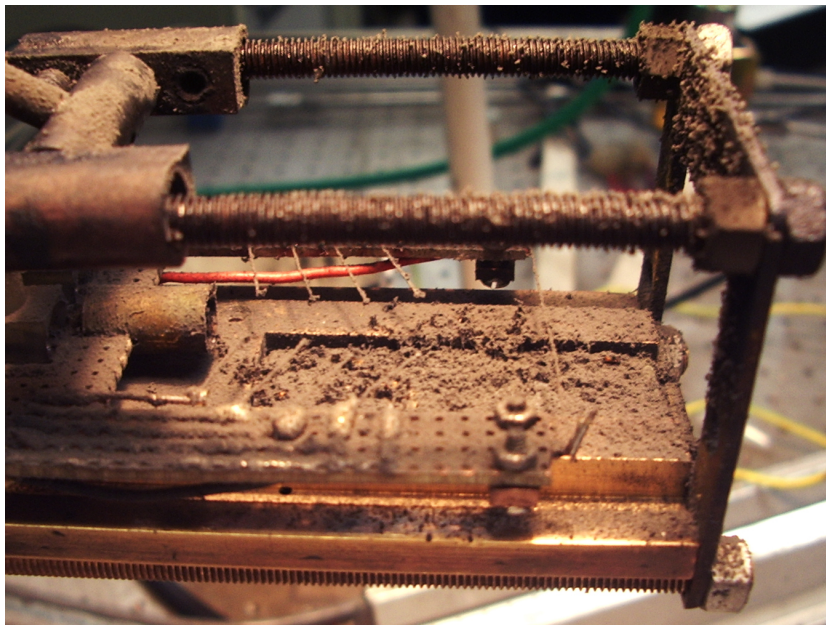


Figura 3.20: Residui di combustione del propellente PADCA-2.

Capitolo 4

Filtro riduttore di temperatura

Come metodo alternativo per la produzione di gas si è deciso di progettare un dispositivo in grado raffreddare, mediante un filtro, i gas caldi, prodotti dalla combustione di un normale propellente, sino ad ottenere la temperatura desiderata.

Il funzionamento di tale sistema è molto semplice: il propellente produce dei gas ad elevata temperatura che, durante il passaggio in una schiuma poliuretanicca, decompongono un agente raffreddante cedendo calore e riducendo la propria temperatura. Dimensionando opportunamente alcuni parametri nella produzione della schiuma, come la dimensione del filtro e la quantità di agente raffreddante, è possibile ottenere gas alla temperatura desiderata.

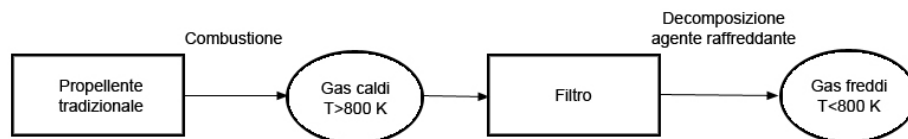


Figura 4.1: Schema di funzionamento dei propellenti porosi.

In questo capitolo vengono riportati gli studi effettuati per la realizzazione di questo filtro e la stima della sua efficacia.

4.1 Configurazioni dispositivo

Durante lo studio di fattibilità del dispositivo sono state pensate due possibili configurazioni che permettano di realizzarlo in maniera semplice ma efficiente.

4.1.1 Configurazione 1

La prima configurazione è la più intuitiva e consiste in un motore caricato con il propellente solido alla cui estremità è collocato il filtro, come mostrato in Figura 4.2.

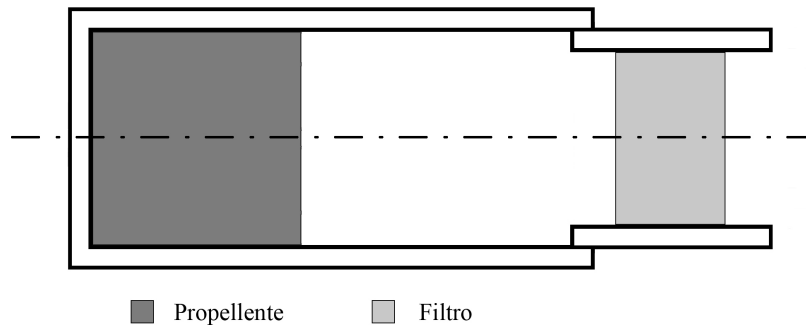


Figura 4.2: Prima configurazione del dispositivo.

I vantaggi che derivano da questa configurazione sono: la semplicità di realizzazione, la possibilità di creare contemporaneamente il propellente e la schiuma e il fatto che la fiamma non è a diretto contatto con il filtro. Gli aspetti negativi di questa configurazione riguardano principalmente le difficoltà di accensione e l'ingombro complessivo del dispositivo, se dovesse essere richiesto un filtro di grandi dimensioni.

4.1.2 Configurazione 2

La seconda configurazione è stata pensata per ridurre gli ingombri. Come si può notare dalla Figura 4.3 in questa configurazione il propellente viene fatto reticolare a forma cilindrica con un foro assiale, in modo da poterlo riempire in un secondo tempo con la schiuma.

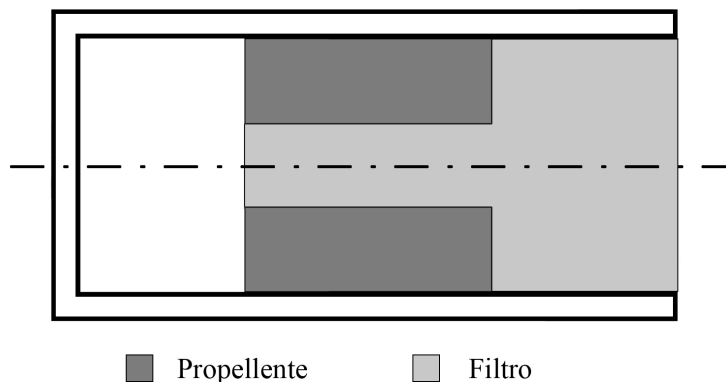


Figura 4.3: Seconda configurazione del dispositivo.

Come si può facilmente intuire, la presente configurazione non permette di poter creare contemporaneamente il propellente e il filtro ed inoltre potrebbe presentare problemi, perché la superficie di combustione è diret-

tamente a contatto con la schiuma. L'accensione, in questo caso, potrebbe essere fatta dal fondo mediante fili caldi.

4.2 Analisi sperimentale

Come prima cosa sono state fatte delle prove per studiare la fase di creazione della schiuma poliuretanicca e per caratterizzarla una volta prodotta. Successivamente sono state effettuate altre verifiche includendo nella formulazione degli agenti estinguenti di fiamma. Infine è stato caratterizzato il comportamento della schiuma alla temperatura di decomposizione dell'azodicarbonamide.

La scelta del polimero da utilizzare è ricaduta sul polibutadiene perché è quello presente in maggiore quantità in laboratorio e su cui abbiamo maggiore conoscenza; l'isocianato utilizzato è l'HMDI che ha una tensione di vapore maggiore rispetto all'IPDI e quindi permette di ottenere bolle di maggior dimensione. La tecnica scelta per il gonfiaggio è quella chimica, sfruttando la reazione tra l'acqua e l'isocianato; come additivo è stato aggiunto l'azodicarbonamide, essendo l'agente che decomponendosi deve ridurre la temperatura dei prodotti di combustione del propellente. Tutte le schiume sono state realizzate utilizzando il metodo *one-shot one-step*, facendo avvenire la fase di gonfiaggio all'interno di un forno a 60 °C.

Come descritto nel paragrafo 2.2 la schiuma risente molto della stechiometria e quindi la quantità di reagenti è stata valutata per ognuna delle due reazioni fondamentali, sia quella di polimerizzazione tra poliolo e isocianato, che quella di gonfiaggio tra isocianato e acqua. Nella Tabella 4.1 è riportato il rapporto dei reagenti necessari, in funzione del peso molecolare del reagente, del numero dei legami attivi e quindi del rapporto di molecole necessarie per ottenere una reazione stechiometrica. Nell'ultima colonna sono riportati quanti grammi di isocianato vanno fatti reagire per ogni grammo di HTPB e ogni grammo d'acqua.

Tabella 4.1: Calcolo dei rapporti stechiometrici per i componenti della schiuma.

Reagenti	Peso molecolare		N° di legami	N° molecole	Composto
	[u]	[kg]			
HTPB	2800	4.65E-24	2.352	1	1
HMDI	262.4	4.36E-25	2	1.176	0.110
Acqua	18.0	2.99E-26	1	2	1
HMDI	262.4	4.36E-25	2	1	7.283

4.2.1 Formulazioni preliminari

Le prime formulazioni sono state fatte per verificare l'effetto della stechiometria nella reazione tra l'isocianato e l'acqua: sono state realizzate due schiume, una con rapporto stechiometrico e una con metà quantità di isocianato rispetto al caso precedente. In Tabella 4.2 vengono riportate in dettaglio le composizioni delle prime due schiume prodotte.

Tabella 4.2: Formulazione delle schiume A1 e B1.

Nome	Reagente	Quantità [g]	Parti in peso [per 100g di HTPB]	Percentuale %
A1	HTPB	5.012	100.00	80.28
	HMDI	1.046	20.87	16.75
	TIN-DOA 10-90	0.055	1.10	0.88
	ADCA	0.055	1.10	0.88
	Acqua	0.075	1.50	1.20
B1	HTPB	5.017	100.00	74.08
	HMDI	1.571	31.31	23.20
	TIN-DOA 10-90	0.051	1.02	0.75
	ADCA	0.058	1.16	0.86
	Acqua	0.075	1.49	1.11

Quello che è stato possibile notare è che nel caso stechiometrico (provino B1) la schiuma si presenta a celle aperte e di grandi dimensioni, mentre per il provino A1 le celle sono chiuse e la schiuma molto poco sviluppata in altezza, come è possibile notare in Figura 4.4.

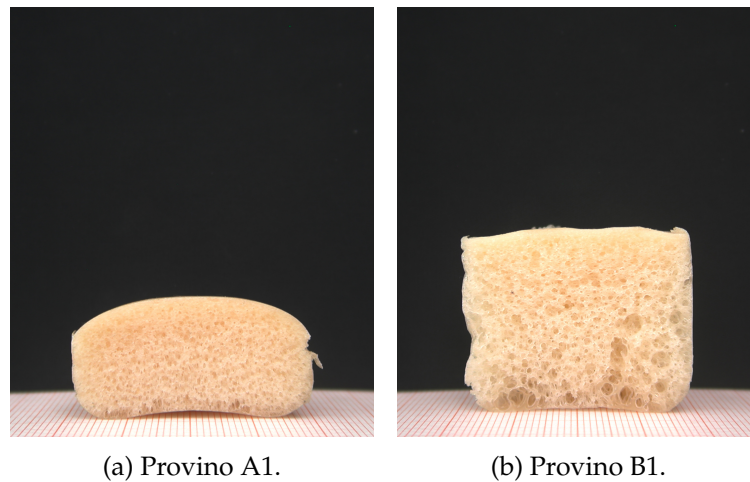


Figura 4.4: Confronto delle schiume A1 e B1.

A differenza delle schiume che vengono realizzate nell'ambito industriale, che presentano celle aperte del diametro di pochi micrometri, queste presentano celle dell'ordine di grandezza dei millimetri; tale caratteristica è voluta per permettere un miglior flusso di gas all'interno di esse.

Nei primi 5 minuti dopo aver inserito i provini nel forno si nota un'ebollizione superficiale, indice che il processo di creazione delle bolle è iniziato, ma il polimero non presenta ancora sufficiente viscosità per incorporare le bolle appena formate.

Solo per queste prime schiume sono stati misurati i tempi caratteristici della formazione, che per entrambe sono uguali:

- Tempo inizio gonfiaggio: 10 minuti
- Tempo di fine espansione: 40 minuti

Successivamente alle prime due sono state realizzate altre due schiume simili alle precedenti, ma con maggiore quantità di TIN, in modo da verificare l'effetto del catalizzatore sulla dimensione delle celle e della schiuma finale. In particolare la schiuma C1 è quella con rapporto substechiometrico, mentre la D1 è quella stechiometrica (Tabella 4.3).

Come si nota in Figura 4.5 le schiume ottenute sono di dimensioni leggermente maggiori rispetto alle precedenti e con dimensione delle celle praticamente identiche; ciò potrebbe essere dovuto al fatto che, agendo

Tabella 4.3: Formulazione delle schiume C1 e D1.

Nome	Reagente	Quantità [g]	Parti in peso [per 100g di HTPB]	Percentuale %
C1	HTPB	5.011	100.00	77.51
	HMDI	1.044	20.83	16.15
	TIN-DOA 10-90	0.250	4.99	3.87
	ADCA	0.068	1.36	1.05
	Acqua	0.092	1.84	1.42
D1	HTPB	5.056	100.00	72.24
	HMDI	1.565	30.95	22.36
	TIN-DOA 10-90	0.249	4.92	3.56
	ADCA	0.056	1.11	0.80
	Acqua	0.073	1.44	1.04

come catalizzatore della reazione di reticolazione, il TIN aumenta velocemente la viscosità del polimero evitando che parte del gas venga disperso nell'ebollizione notata nelle schiume precedenti.

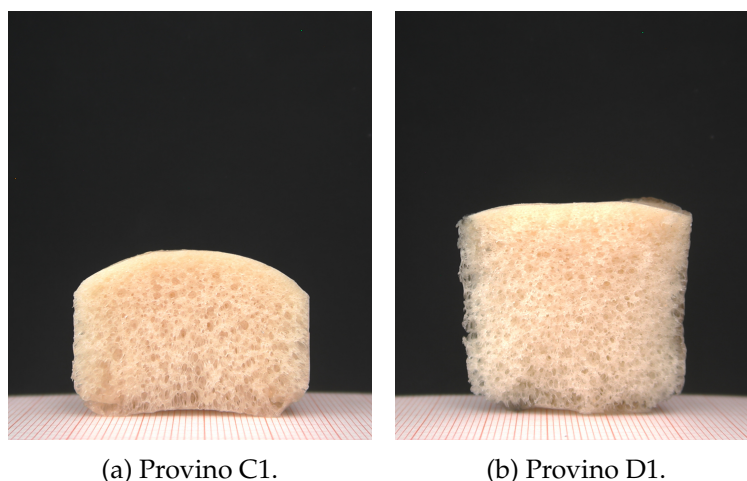


Figura 4.5: Confronto delle schiume C1 e D1.

Le prove successive sono state effettuate per verificare l'effetto ottenuto aumentando la quantità di acqua nel composto: la schiuma E1 ha 1.46 g di acqua ogni 100 di poliolo, la schiuma F1 3.21 g e la G1 4.53 g come ri-

portato in Tabella 4.4.

Tabella 4.4: Formulazione delle schiume E1, F1 e G1.

Nome	Reagente	Quantità [g]	Parti in peso [per 100g di HTPB]	Percentuale %
E1	HTPB	5.009	100.00	73.00
	HMDI	1.566	31.26	22.82
	TIN-DOA 10-90	0.156	3.11	2.27
	ADCA	0.058	1.16	0.85
	Acqua	0.073	1.46	1.06
F1	HTPB	5.016	100.00	62.72
	HMDI	2.604	51.91	32.56
	TIN-DOA 10-90	0.159	3.17	1.99
	ADCA	0.057	1.14	0.71
	Acqua	0.161	3.21	2.01
G1	HTPB	5.080	100.00	55.29
	HMDI	3.666	72.17	39.90
	TIN-DOA 10-90	0.152	2.99	1.65
	ADCA	0.060	1.18	0.65
	Acqua	0.230	4.53	2.50

Quello che è possibile notare è la grande dimensione delle celle formate e soprattutto la grande anisotropia di dimensione lungo l'asse della schiuma: le bolle presenti sul fondo del becker sono di grosse dimensioni e vanno via via rimpicciolendosi man mano che ci si allontana dal fondo. Sulla superficie superiore le bolle sono di piccolissime dimensioni e chiuse, formando una schiuma dura e compatta. Si rende quindi evidente la necessità di tagliare la parte superiore della schiuma per permettere al flusso di gas caldi di poter fluire attraverso di essa.

In Figura 4.6 sono riportate le foto dei tre campioni in esame: si nota che al crescere della quantità di acqua le bolle che si formano sono di dimensione crescente e soprattutto che le bolle più grandi sono concentrate verso la parte centrale della schiuma a causa della forma del fondo del becker. Al crescere della quantità di acqua utilizzata aumenta proporzionalmente la quantità di isocianato; questo implica una riduzione vistosa della viscosità del polimero che causa una deformazione eccessiva delle

celle, rendendole allungate e non più di forma circolare.

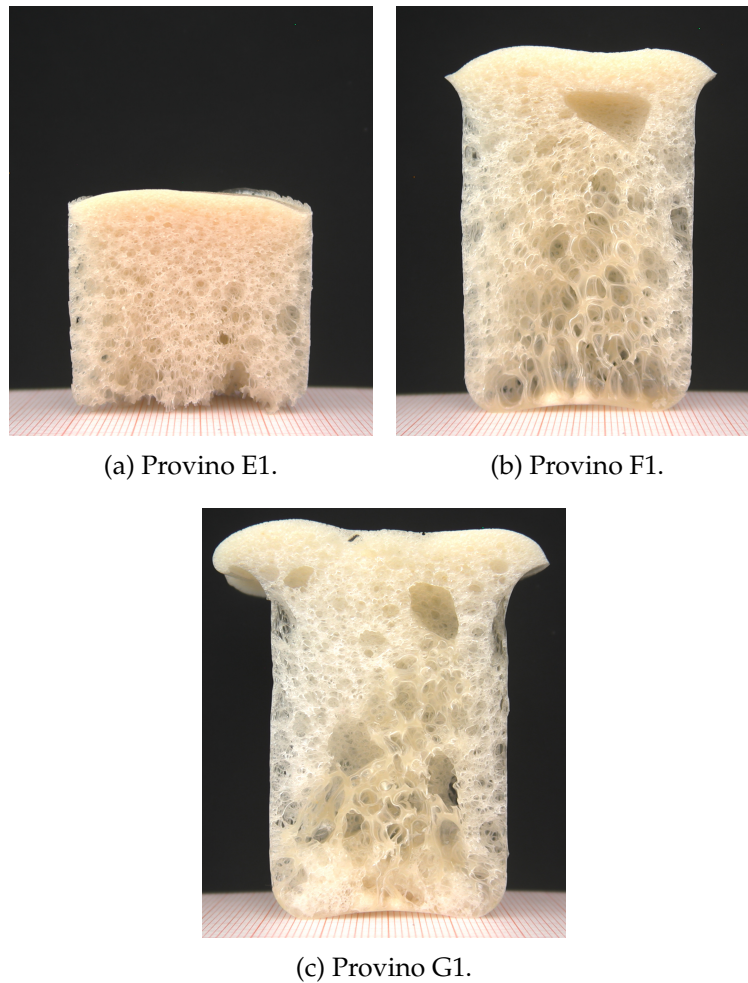


Figura 4.6: Confronto delle schiume E1, F1 e G1.

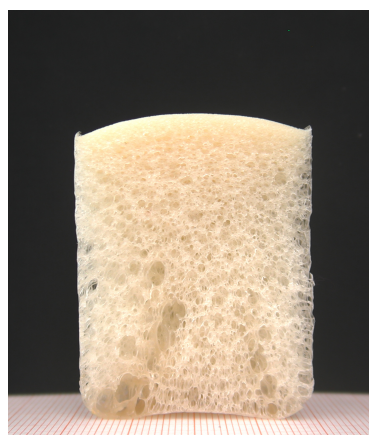
Fissata una quantità di acqua pari a circa 2 g per 100 g di isocianato utilizzato, in grado di garantire un sufficiente gonfiaggio della schiuma, si è passati ad analizzare l'effetto di un aumento della quantità di azodicarbonamide aggiunto alla miscela.

In Tabella 4.5 sono riportate le formulazioni analizzate e in Figura 4.7 le rispettive schiume ottenute. Si nota che al crescere della quantità di AD-CA impiegato le celle che si formano aumentano di dimensione e che la schiuma si presenta meno elastica e più fragile. L'aumento delle dimensioni delle bolle è dovuto all'aumento dei punti di nucleazione, che fa sì

che le bolle arrivino prima a contatto e che quindi, per effetto della coalescenza, si fondino in una unica bolla di maggior dimensione.

Tabella 4.5: Formulazione delle schiume H1, I1, L1, M1 e N1.

Nome	Reagente	Quantità [g]	Parti in peso [per 100g di HTPB]	Percentuale %
H1	HTPB	5.310	100.00	70.38
	HMDI	1.913	36.03	25.35
	TIN-DOA 10-90	0.154	2.90	2.04
	ADCA	0.057	1.07	0.76
	Acqua	0.111	2.09	1.47
I1	HTPB	4.999	100.00	66.31
	HMDI	1.918	38.37	25.44
	TIN-DOA 10-90	0.154	3.08	2.04
	ADCA	0.351	7.02	4.66
	Acqua	0.117	2.34	1.55
L1	HTPB	5.000	100.00	63.08
	HMDI	1.910	38.20	24.09
	TIN-DOA 10-90	0.146	2.92	1.84
	ADCA	0.756	15.12	9.54
	Acqua	0.115	2.30	1.45
M1	HTPB	5.047	100.00	59.60
	HMDI	1.912	37.88	22.58
	TIN-DOA 10-90	0.146	2.89	1.72
	ADCA	1.250	24.77	14.76
	Acqua	0.113	2.24	1.33
N1	HTPB	5.034	100.00	56.23
	HMDI	1.910	37.94	21.33
	TIN-DOA 10-90	0.147	2.92	1.64
	ADCA	1.752	34.80	19.57
	Acqua	0.110	2.19	1.23



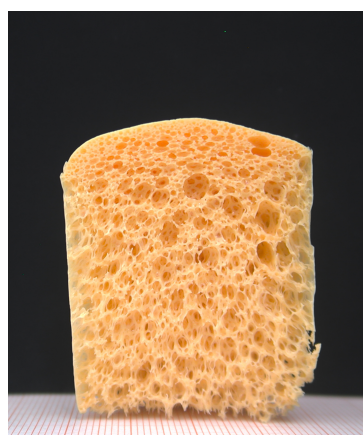
(a) Provino H1.



(b) Provino I1.



(c) Provino L1.



(d) Provino M1.



(e) Provino N1.

Figura 4.7: Confronto delle schiume H1, I1, L1, M1 e N1.

4.2.2 Ingegnerizzazione della cartuccia raffreddante

Da questa fase tutte le schiume realizzate sono state prodotte in un cilindro di 3.9 cm di altezza, composto da un tubo in acciaio (3 cm di altezza, 4.8 cm di diametro esterno e 4.2 cm interno) che si avvita su una base in teflon (Figura 4.8).



Figura 4.8: Stampo utilizzato per realizzare il filtro.

Questo stampo permette, una volta creata la schiuma, di tagliare le due estremità ottenendo il filtro pronto per essere utilizzato: l'eliminazione dei due capi della schiuma è obbligatoria in quanto, sia la superficie inferiore che quella superiore non presentano bolle aperte, ma uno strato di HTPB reticolato che impedisce il passaggio dei gas. Del filtro così ottenuto è possibile valutare la densità media della schiuma come rapporto tra il peso di quella contenuta nel tubo in acciaio e il volume occupato (41.6 cm^3).

In maniera del tutto quantitativa è possibile valutare anche la porosità della schiuma stimando la densità media della parte solida; la porosità di una schiuma è il rapporto tra il volume occupato dalle bolle e il volume totale. La densità media della parte solida è stata valutata come media delle densità dei costituenti della schiuma, considerando che tutta l'acqua e la relativa percentuale di isocianato reagiscono creando solo urea. In Tabella 4.6 sono riportati i valori di densità utilizzati.

Per misurare in maniera più precisa il valore di porosità bisognerebbe usare la picnometria a gas, una tecnica che permette di determinare il volume di solido misurando la differenza di pressione che si instaura quando una quantità nota di gas (He o N_2) sotto pressione è fatto fluire da una camera di riferimento a volume noto a una contenente il campione in analisi. [4].

Tabella 4.6: Densità dei costituenti della schiuma.

Costituente	Densità [g/cm ³]
HTPB	0.896
HMDI	1.180
Urea	1.320
TIN-DOA 10-90	0.910
ADCA	1.650

Sia la densità media della schiuma che la porosità sono due importanti parametri che caratterizzano la schiuma ottenuta; altri parametri che permettono di meglio caratterizzare le schiume, ma che durante questa tesi non sono stati valutati, sono la dimensione media delle celle e la permeabilità, ovvero la capacità di farsi attraversare da un fluido.

In Tabella 4.8 sono riportate le formulazioni riguardanti le prove atte a caratterizzare la perdita di carico introdotta dall'utilizzo del filtro. Per valutare la differenza di pressione si è utilizzato un flussimetro collegato alla linea dell'aria compressa; valutando la differenza di flusso tra il caso senza filtro e il caso con il filtro è possibile risalire al valore di perdita di carico introdotta.

In tutte le prove effettuate non è stato possibile valutare il valore di perdita di carico in quanto è risultato inferiore rispetto alla risoluzione dello strumento utilizzato. Questo ci ha portati a ipotizzare che, siccome la dimensione delle celle è molto grande, la perdita di carico introdotta è trascurabile e quindi, in assenza di strumenti più sensibili, si è passati a caratterizzare l'effetto del filtro alle alte temperature.

Delle formulazioni realizzate per queste verifiche ce ne sono due che meritano particolare attenzione: l'A2 e l'E2.

Il provino A2 non si è gonfiato a sufficienza da riempire lo stampo, questo perché la capacità di espandersi verticalmente della schiuma dipende dalla rugosità della superficie con cui è a contatto. Passando dallo stampo precedente, ovvero un becker di plastica, a quello in acciaio la rugosità è tale da bloccarne la crescita.

In vista di un utilizzo a contatto con un materiale energetico, il provino E2 è stato realizzato per assicurarsi che il calore prodotto dalla reazione di formazione della schiuma non sia in grado di accendere il propellente; per questo motivo sono stati immersi due cubetti di propellente PADCA-2

all'interno del composto prima che inizi la fase di gonfiaggio. Lasciati in forno il tempo necessario affinché il processo di creazione della schiuma si concluda, è stato possibile verificare che non fossero stati influenzati dal calore generato durante la creazione della schiuma.

Per queste formulazioni sono stati valutati i parametri di densità e porosità precedentemente descritti che sono riportati in Tabella 4.7.

Tabella 4.7: Densità e porosità dei provini A2, B2, C2, D2, E2 e F2.

Provino	Densità [kg/m³]	Porosità
A2	-	-
B2	142.9	0.847
C2	159.3	0.835
D2	157.6	0.837
E2	-	-
F2	223.9	0.777

Tabella 4.8: Formulazione delle schiume A2, B2, C2, D2, E2 e F2.

Nome	Reagente	Quantità [g]	Parti in peso [per 100g di HTPB]	Percentuale %
A2	HTPB	5.007	100.00	55.93
	HMDI	1.913	38.21	21.37
	TIN-DOA 10-90	0.170	3.40	1.90
	ADCA	1.753	35.01	19.58
	Acqua	0.110	2.20	1.23
B2	HTPB	10.062	100.00	56.05
	HMDI	3.827	38.03	21.32
	TIN-DOA 10-90	0.308	3.06	1.72
	ADCA	3.526	35.04	19.64
	Acqua	0.230	2.29	1.28
C2	HTPB	9.997	100.00	58.39
	HMDI	3.145	31.46	18.37
	TIN-DOA 10-90	0.299	2.99	1.75
	ADCA	3.500	35.01	20.44
	Acqua	0.180	1.80	1.05
D2	HTPB	10.040	100.00	57.83
	HMDI	3.130	31.18	18.03
	TIN-DOA 10-90	0.525	5.23	3.02
	ADCA	3.520	35.06	20.27
	Acqua	0.147	1.46	0.85
E2	HTPB	5.027	100.00	60.49
	HMDI	1.217	24.21	14.65
	TIN-DOA 10-90	0.250	4.97	3.01
	ADCA	1.748	34.77	21.03
	Acqua	0.068	1.35	0.82
F2	HTPB	10.050	100.00	60.38
	HMDI	2.458	24.46	14.77
	TIN-DOA 10-90	0.513	5.10	3.08
	ADCA	3.508	34.91	21.08
	Acqua	0.116	1.15	0.70

4.2.3 Prove sperimentali di raffreddamento

Le ultime prove eseguite riguardano il comportamento della schiuma intorno alle temperature di decomposizione dell'azodicarbonamide; per fare ciò viene sfruttata una soffiante in grado di generare un flusso di aria calda alla temperatura desiderata. L'apparato sperimentale realizzato per questa prova consiste in un adattatore collegato allo sfiato di una soffiante, al quale viene avvitato il filtro a cui è collegata a sua volta una prolunga in acciaio di lunghezza pari a circa quattro volte il diametro del filtro. L'apparato smontato è mostrato in Figura 4.9.



Figura 4.9: Componenti della linea sperimentale.

Durante la prova vengono rilevate, mediante termocoppie di tipo K, le temperature prima e dopo il filtro, misurando quest'ultima a una distanza di circa tre diametri da esso in modo che la misura non risulti sensibile a eventuali moti vorticosi causati dalla schiuma. In Figura 4.10 è possibile notare la linea pronta per una prova.

In Tabella 4.9 e Tabella 4.10 vengono riportate le formulazioni analizzate e i relativi valori di densità e posorità.

Durante i test preliminari è stato possibile evidenziare una problematica nell'utilizzo delle schiume alla temperatura di decomposizione dell'a-

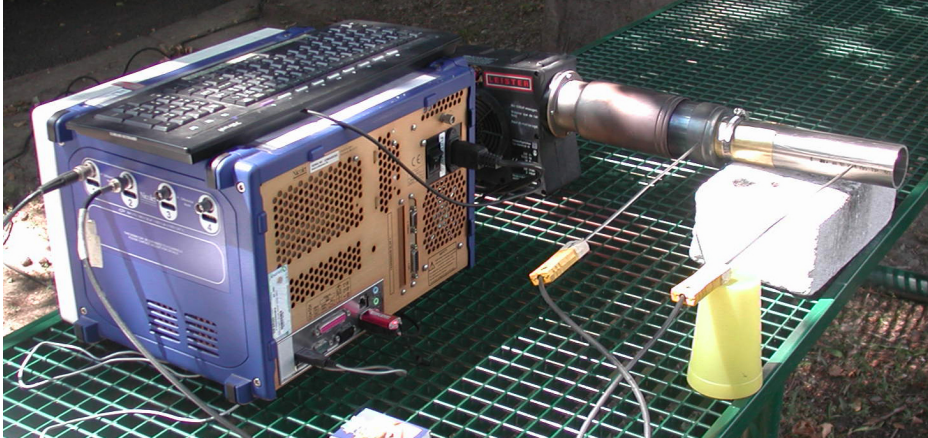


Figura 4.10: Linea sperimentale della soffiante.

zodicarbonamide: quando l'ADCA incomincia a decomporsi, i gas generati (principalmente N_2 e CO) vengono bloccati dall'HTPB formando nuove bolle, rigonfiando la schiuma e chiudendo le celle, impedendo quindi il passaggio di gas all'interno rendendola inutilizzabile. In Figura 4.11 è possibile confrontare il provino A5 prima e dopo la prova: nella parte inferiore della Figura 4.11.(b) è visibile l'area dove ha iniziato a decomporsi l'azodicarbonamide e sono visibili le bolle inglobate nell'HTPB.



(a) Provino A5 prima della prova.



(b) Provino A5 dopo la prova.

Figura 4.11: Confronto del provino A5 prima e dopo la prova in temperatura.

Tabella 4.9: Formulazione delle schiume A5, C5 e D5.

Nome	Reagente	Quantità [g]	Parti in peso [per 100g di HTPB]	Percentuale %
A5	HTPB	10.074	100.00	51.63
	HMDI	3.853	38.25	19.75
	TIN-DOA 10-90	0.302	3.00	1.55
	ADCA	5.058	50.21	25.92
	Acqua	0.226	2.24	1.16
C5	HTPB	9.053	100.00	51.22
	HMDI	3.639	40.20	20.59
	TIN-DOA 10-90	0.277	3.06	1.57
	ADCA	4.512	49.84	25.53
	Acqua	0.195	2.15	1.10
D5	HTPB	9.009	100.00	51.25
	HMDI	3.615	40.13	20.57
	TIN-DOA 10-90	0.279	3.10	1.59
	ADCA	4.501	49.96	25.61
	Acqua	0.174	1.93	0.99

Tabella 4.10: Densità e porosità dei provini A5, C5 e D5.

Provino	Densità [kg/m ³]	Porosità
A5	200.9	0.797
C5	153.7	0.801
D5	144.9	0.853

Per ovviare a questo problema si è deciso di praticare una serie di fori ai successivi provini in modo da garantire il passaggio dei gas. A ogni provino sono stati eseguiti sette fori: sei a metà del raggio in corrispondenza dei vertici di un esagono, più uno al centro. I fori praticati sul provino C5 hanno un diametro di 3.5 mm, mentre quelli sul provino D5 hanno un diametro 4 mm.

In entrambe le prove, andamenti riportati in Figura 4.12 e in Figura 4.13, si evidenzia un effettivo cambiamento di pendenza della temperatura misurata a valle del filtro (canale 2), quando la termocoppia a monte del filtro (canale 1) misura una temperatura di circa 160°C, valore intorno al quale inizia la decomposizione dell'azodicarbonamide. Dopo tale valo-

re si nota una variazione di pendenza della temperatura misurata prima del filtro, probabilmente a causa della variazione di portata indotta dal gonfiaggio della schiuma.

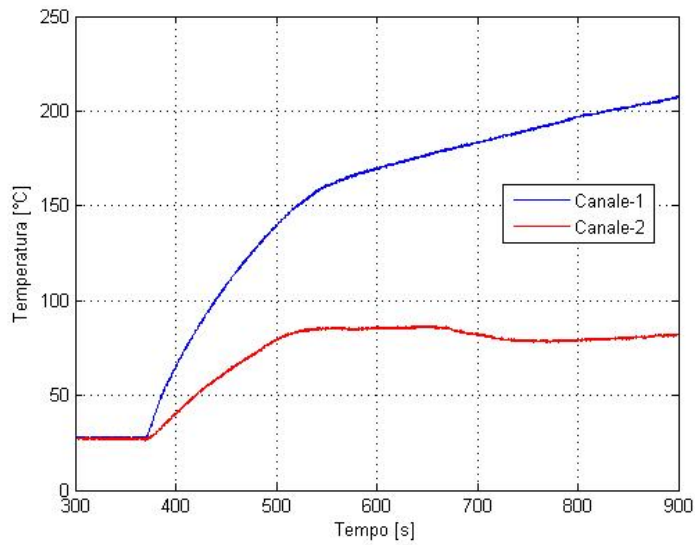


Figura 4.12: Andamento delle temperature a cavallo del provino C5.

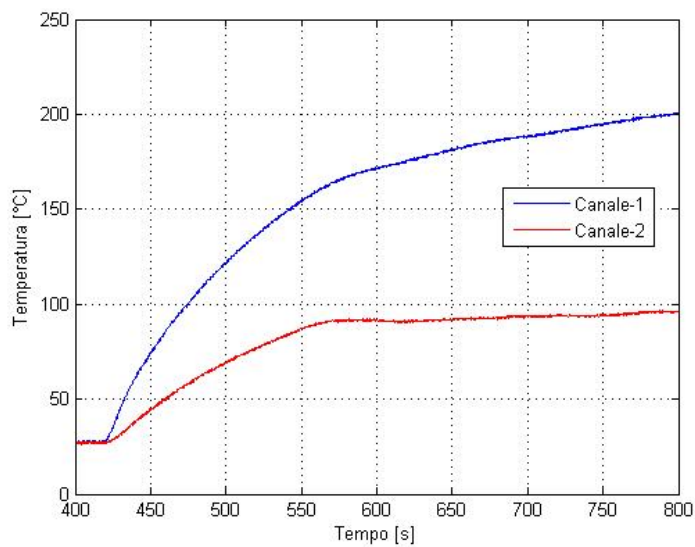


Figura 4.13: Andamento delle temperature a cavallo del provino D5.

È interessante notare in Figura 4.14.(e) e Figura 4.14.(f) come la decomposizione si sia sviluppata all'interno del provino e di come i fori praticati permettano ai gas caldi di diffondersi direttamente all'interno della schiuma anche quando la superficie a monte si è degradata (Figura 4.14.(c) e Figura 4.14.(d)).

In Figura 4.14.(a) e Figura 4.14.(b) è mostrata la sezione frontale del provino con ancora ben visibili i fori praticati per il passaggio dell'aria. Tali fori non sono più presenti nella sezione posteriore (Figura 4.14.(c) e Figura 4.14.(d)) in quanto il gas prodotto dalla decomposizione dell'azodicarbonamide ha rigonfiato la schiuma tappandoli. Tale fenomeno è indotto dal lento aumento della temperatura, che permette al poliuretano di rompere alcuni legami per reticolare nuovamente intorno alle bolle appena formate. Questa nuova fase di polimerizzazione viene accelerata dai prodotti di decomposizione dell'azodicarbonamide, nei quali troviamo anche un'isocianato e dell'urea (si veda il Cap.2).

Del provino D5 è stata misurata una riduzione di peso tra prima e dopo la prova di poco superiore al mezzo grammo (0.54 g): questa quantità corrisponde alla quantità di gas generato durante la decomposizione dell'azodicarbonamide. Siccome, come detto in precedenza, l'ADCA si decompone principalmente in N_2 e CO e in questo provino era presente 4.5 g di questo componente, ci si può aspettare che la schiuma ne contenga ancora una gran quantità non decomposta.



(a) Sezione frontale del provino C5.



(b) Sezione frontale del provino D5.



(c) Sezione posteriore del provino C5.



(d) Sezione posteriore del provino D5.



(e) Sezione trasversale del provino C5.



(f) Sezione trasversale del provino D5.

Figura 4.14: Provini C5 e D5 dopo la prova con la soffiante.

4.3 Confronto tra le tecniche indagate

A seguito dell'analisi teorica e sperimentale si rileva che l'utilizzo di propellenti tradizionali non consente un abbattimento considerevole della temperatura di combustione. Le prove sperimentali hanno effettivamente dimostrato come la temperatura ottenibile da un propellente solido contenente raffreddante non possa essere ridotta eccessivamente. Nei casi testati si è misurato un intervallo di temperature tra 1000 e 1400 K, dato supportato da calcoli teorici. Il limite di questa tecnologia risiede nel fatto che il ritorno di calore dalla zona di fiamma contribuisce al sostentamento della combustione. Pertanto, la presenza di ingredienti che sottraggono calore per decomposizione sull'interfaccia tra fase solida e gassosa riduce la qualità della combustione che, in molti casi, non può autosostenersi. Il miglior risultato ottenuto dai propellenti a base di azodicarbonamide è la formulazione PADCA-2, che presenta una temperatura di circa 1400 K, una velocità di regressione di 1.71 mm/s, un coefficiente balistico di 0.61 e una pressione limite di deflagrazione compresa tra 8 e 10 bar. Anche se questo propellente presenta caratteristiche che non soddisfano le prestazioni richieste, ha dimostrato che l'ossido di titanio è in grado di migliorare le caratteristiche di stabilità di combustione. Volendo proseguire la ricerca nell'ambito dei propellenti tradizionali è indispensabile rinunciare all'utilizzo dell'HTPB_R45 come base per il binder, visto che in tutte le prove effettuate sono stati trovati dei pezzi di questo componente nei residui di combustione; al posto del polibutadiene sarebbe da verificare l'efficacia di altri polimeri come il PEG o il PPG. La ricerca dovrebbe essere atta a trovare un polimero in grado di ridurre la temperatura di fiamma, pur mantenendo le caratteristiche meccaniche del propellente. In ogni caso, anche se il risultato ottenuto rimane lontano dall'obiettivo, questo tipo di generatore rimane una soluzione facilmente implementabile in un ambito industriale poiché non introduce nessuna novità tecnologica rispetto ad un propellente comune.

Per quanto riguarda l'utilizzo di una cartuccia raffreddante, dalle prove effettuate si può concludere che è possibile realizzare un filtro ottenuto mediante gonfiaggio del poliuretano appositamente caricato con ingredienti raffreddanti per ridurre la temperatura dei gas prodotti dalla combustione di una carica solida. Questo apparato avrebbe il vantaggio di separare la parte di generazione di gas da quella di raffreddamento, consentendo l'ottimizzazione di entrambi i componenti senza che processi concorrenti si influenzino a vicenda. Le verifiche di funzionamento di tale dispositivo hanno messo in luce una caratteristica molto interessante

in quanto il gas in uscita dalla cartuccia rimane a temperatura costante. Tale peculiarità permetterebbe di avere un generatore di gas a prestazioni pressoché invariate durante tutto il suo funzionamento. La temperatura, inoltre, è fissata dall'inizio della decomposizione dell'agente raffreddante, pertanto, una scelta adeguata del componente consente di raggiungere le temperature desiderate.

Per limitazioni dell'apparato sperimentale non è stato possibile verificare il corretto funzionamento del filtro in condizioni di elevati flussi termici. Da una prima analisi è però possibile supporre che investire con un maggior flusso di gas caldi la schiuma poliuretana non darebbe la possibilità al polimero di creare una struttura carboniosa intorno alle bolle di gas prodotto dalla decomposizione dell'ADCA, ma addirittura di eroderlo parzialmente, non permettendo alla schiuma di gonfiarsi ulteriormente e quindi di ostruire i fori per il passaggio dei gas. L'utilizzo di questa tecnica da impiegare in un generatore di gas presenta come principale svantaggio l'obbligo di realizzare due componenti: il propellente solido e la schiuma. Questo comporta un aumento di volume occupato dal dispositivo, rispetto al caso in cui si utilizza solo propellente con formulazione raffreddata, anche se ciò non comporta un grande aumento di peso, in quanto il filtro ha una bassa densità.

Capitolo 5

Conclusioni e sviluppi futuri

5.1 Conclusioni

Alla fine di questo lavoro di ricerca è possibile giungere alle seguenti conclusioni che influenzeranno il proseguimento dello studio nell'ambito dei generatori di gas a bassa temperatura.

In seguito alle analisi compiute in laboratorio si è verificato che, volendo mantenere una formulazione di tipo tradizionale, ovvero che utilizzi gli stessi componenti di un propellente spaziale, non è possibile arrivare alle temperature desiderate. Questa tipologia di generatori rimangono una soluzione semplice da implementare in ambito industriale ma la specifica di temperatura di fiamma ridotta mal si combina con una buona qualità di combustione. Pertanto si hanno combustioni autosostenute solo per temperature adiabatiche di fiamma relativamente elevate. Al contrario, la pressione limite di deflagrazione risulta elevata (superiore anche a 20 bar) nonché una elevata percentuale di residui possono essere presenti, come dimostrato da lavori precedenti analizzati in letteratura.

L'utilizzo di ADCA insieme a catalizzatori della combustione hanno apportato miglioramenti interessanti di prestazione ottenendo la quasi totale assenza di residui di combustione e un abbattimento della pressione limite di deflagrazione al di sotto di 10 bar. Tuttavia, tutto questo è avvenuto a scapito di una maggiore temperatura di fiamma.

Per quanto riguarda lo studio del filtro riduttore di temperatura, è stata acquisita la conoscenza utile alla realizzazione della struttura porosa di base. Buone schiume si ottengono con composizioni che sfruttano 2 g di acqua e 40 g di isocianato ogni 100 g di HTPB. Si è anche evidenziato come la carica solida (in questo caso ADCA) non debba essere eccessiva e, nel caso studiato, si è trovato il limite ottimale di 60 g di polvere ogni 100 g di legante. In caso contrario il composto risulta troppo viscoso e di conseguenza non si sviluppa la schiuma.

L'ingegnerizzazione della cartuccia e l'implementazione della prova al banco mediante una soffiante ad aria calda ha consentito di verificare l'efficacia della tecnica. La decomposizione dell'azodicarbonamide produce una visibile riduzione di temperatura e, fatto ancora più interessante, la mantiene praticamente costante nonostante l'aumento di quella a monte.

Anche in questo caso, tuttavia, si è evidenziato un problema prodotto dal legante a base di HTPB che tende ad espandere e carbonizzare, ostruendo i fori di passaggio.

5.2 Sviluppi futuri

Volendo proseguire la ricerca nell'ambito dei propellenti tradizionali appare a questo punto indispensabile rinunciare all'utilizzo dell'HTPB_R45 come base per il legante polimerico, visto che in tutte le prove effettuate sono stati trovati dei pezzi di questo componente nei residui di combustione; al posto del polibutadiene sarebbe da verificare l'efficacia di altri polimeri come il PEG o il PPG. La ricerca dovrebbe essere atta a trovare un polimero in grado di ridurre la temperatura di fiamma, pur mantenendo le caratteristiche meccaniche del propellente. In caso di temperature ancora elevate si potrebbe provare ad aumentare la quantità di ossido di titanio, oppure aggiungere al composto un altro fra gli agenti raffreddanti evidenziati in questa tesi, in modo da valutarne l'effettivo funzionamento come riduttore di temperatura dei gas.

Anche per quanto riguarda il filone di sviluppo relativo alla cartuccia raffreddante, il legante ha rappresentato un problema. Volendo continuare la ricerca in questo campo, si deve innanzitutto analizzare il comportamento del filtro nel caso di elevato flusso termico e di massa. In questa tesi ciò non è stato possibile per alcune limitazioni dell'impianto sperimentale. È necessario pertanto verificare il corretto funzionamento del filtro poroso, sia in configurazione forata che piena, in presenza di una carica di propellente solido, in modo d'accertarsi che gli apparati proposti in Sez. 4.1 siano in grado di raffreddare una grande portata di gas caldi. Successivamente, si può provvedere ad analizzare come la lunghezza, la porosità e la densità della schiuma influenzino le prestazioni del dispositivo.

Volendo migliorare ulteriormente in termini di temperatura e qualità dei gas uscenti (ridotta quantità di prodotti solidi di combustione), è possibile pensare a una soluzione di generazione ibrida tra le due analizzate in questa tesi. Sfruttando il filtro riduttore di temperatura per raffreddare il gas generato dalla combustione di un propellente con formulazione a base di HTPB, AP e ADCA è possibile ottenere un gas con temperatura voluta, purché sia superiore alla temperatura di decomposizione dell'azodicarbonamide, ovvero 200 °C. L'ingresso di un gas a temperatura inferiore consentirebbe una durata maggiore del filtro mentre la natura porosa della cartuccia tratterrebbe eventuali residui solidi della combustione. Ciò

permetterebbe di sfruttare questo dispositivo in qualsiasi ambito di impiego dei generatori di gas ma con il vantaggio di avere scarsi ingombri e possibilità di lunghi tempi di stoccaggio e funzionamento.

Bibliografia

- [1] R. Puccio. Low temperature gas generator propellants. Tesi di laurea in ingegneria aeronautica, Politecnico di Milano, Dicembre 2011.
- [2] V. A. Shandakov, V. N. Puzanov, V. F. Komarov, and V. P. Borochkin. Method of generating cold gases in solid-fuel gas generators. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 35(4):75–78, Luglio–Agosto 1999.
- [3] B. D. Kaushiva. Structure-property relationships of flexible polyurethane foams. Tesi di dottorato in ingegneria chimica, Virginia Polytechnic Institute and State University, 1999.
- [4] M. Baiardo. Studi cinetici e microstrutturali relativi alla formazione di solidi cellulari poliuretani espansi. Tesi di dottorato in ingegneria dei materiali, Università degli studi di Genova, 1999.
- [5] T. Takahashi, M. Takaichi, H. Makino, and T. Aoki. Low temperature gas generator propellant. *U.S. Patent*, (US 3,658,730), Aprile 1972.
- [6] G.P. Sutton. *Rocket propulsion elements: an introduction to the engineering of rockets*. A Wiley-Interscience publication. Wiley, 1992.
- [7] M. E. Ellion and D. A. Mahaffy. Hydrazine gas generator. *U.S. Patent*, (US ,3871,828), Marzo 1975.
- [8] S. N. Gandhi, R. T. Sprague, L. Li, M. Sangalli, K. M. V. Bussche, R. A. Janicki, A. R. Orosker, L. T. Nemeth, K. S. Crosby, and P. Palmese. Hydrogen peroxide generator. *U.S. Patent*, (US 7,442,283 B1), Ottobre 2008.
- [9] G. W. Goetz. Azide gas generating composition. *U.S. Patent*, (US 4,062,708), Dicembre 1977.
- [10] M. A. DiValentin. Metal oxide/azide gas generating compositions. *U.S. Patent*, (US 3,996,079), Dicembre 1976.
- [11] F. E. Schneider and R. D. Taylor. Azide gas generant formulations. *U.S. Patent*, (US 4,836,255), Giugno 1989.
- [12] D. R. Poole and M. A. Wilson. Azide gas generating composition for inflatable devices. *U.S. Patent*, (US 4,931,111), Giugno 1990.

- [13] D. R. Poole and P. C. Kwong. Azide-free gas generant compositions and processes. *U.S. Patent*, (US 5,386,775), Febbraio 1995.
- [14] H. Blanchard and H. Rocton. Composition for generating nitrogenous and including azodicarbonamide, and method for generating nitrogen gas by decomposition of said composition. *U.S. Patent*, (US 2010/0329960), Dicembre 2010.
- [15] S. Quinn. Chemical blowing agents: providing production, economic and physical improvements to a wide range of polymers. *Plastics, Additives and Compounding*, 3, 2001.
- [16] J.R. Robledo-Ortiz, C. Zepeda, C. Gomez, D. Rodrigue, and R. González-Núñez. Non-isothermal decomposition kinetics of azodicarbonamide in high density polyethylene using a capillary rheometer. *Polymer Testing*, 27, 2008.
- [17] S.T. Lee, C. B. Park, and N.S. Ramesh. *Polmeric foams: Science and technology*. Polmeric foams. CRC/Taylor and Francis, 2007.
- [18] J. Stepek and H. Daoust. *Chemical and Physical Blowing Agents*, volume 5 of *Polymers Properties and Applications*. Springer New York, 1983.
- [19] H. A. Hill. Manufacture of azodicarbonamide. *U.S. Patent*, (US 2,988,545), Giugno 1961.
- [20] K. Ashida. *Polyurethane and related foams: chemistry and technology*. CRC/Taylor and Francis, 2006.
- [21] R. T. Ogden. Foamed polyurethane gas-generating compositions containing inorganic oxidizer. *U.S. Patent*, (US 3,198,677), Agosto 1965.
- [22] P. Leoni and L. Paiano. Analisi teorico-sperimentale di propellenti solidi dalla bassa temperatura adiabatica di fiamma. Relazione del corso di propulsione avanzata, Politecnico di Milano, 2010.
- [23] R. S. Scheffee and B. K. Wheatley. Gas-generative composition consisting essentially of ammonium perchlorate plus a chlorine scavenger and an organic fuel. *U.S. Patent*, (US 5,861,571), Gennaio 1999.
- [24] Indu B. Mishra. Potassium fluoride stabilized ammonium nitrate. *U.S. Patent*, (US 4,552,736), Novembre 1985.

- [25] Adolf E. Oberth. Phase-stabilization of ammonium nitrate by zinc diammine complexes. *U.S. Patent*, (US 5,071,630), Dicembre 1991.