Alma Mater Studiorum – Università di Bologna SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale"Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Analisi meccanica e termica di pannelli in poliuretano espanso rigido

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO	RELATORE
Michele Molari	Chiar.mo Prof. Loris Giorgini
	CORRELATORE
	Dott.ssa Angela Galli
	Prof.ssa Tiziana Benelli

Anno Accademico 2018-2019

Riassunto

Durante il periodo di tesi di laurea sperimentale svolto presso l'azienda Nav-System S.p.A. sono stati trattati tre temi principali:

Studiare le proprietà di tutte le tipologie di pannelli di poliuretano espanso prodotti e di valutare tali risultati in ottica di miglioramento degli standard di produzione dichiarati a catalogo e nelle marcature CE. Sono poi state testate la resistenza e la reazione al fuoco presso enti certificati per ottenere delle nuove e migliori classi di valutazione per i pannelli. Infine, è stato effettuato un confronto sui due fornitori delle materie prime usate per la produzione dei pannelli, in modo tale da capire quale possa avere migliori proprietà meccaniche e termiche e di ottimizzare il processo produttivo e le proprietà dei pannelli.

Abstract

During the period of my experimental master's degree thesis at the Nav-System S.p.A., three main topics have been addressed:

First of all to evaluate the proprieties of all the polyurethane foam panels produced and assess these results with a view of improving the standards declared in the CE marking. After that, resistance and fire reaction have been tested by certified authorities in order to obtain improved evaluation classes of the panels. Eventually, a comparison between the two main suppliers of raw materials for the production of panels have been carried out with the purpose of determine which one might have better technical mechanical capabilities and might optimize the production process as well as the polyurethane foam panel's proprieties.

INDICE

INDIC	E		3
Capito	olo 1	I poliuretani	5
1.1	Int	roduzione	5
1.2	Le	schiume poliuretaniche	7
1.3	Пр	poliuretano espanso rigido	8
1.4	Le	reazioni chimiche	8
1.5	Ιp	rincipali componenti	12
1.5	5.1	I polioli	12
1.5	5.2	L'isocianato	13
1.5	5.3	Gli additivi	14
1.5	5.4	Gli agenti espandenti	155
1.5	5.5	l catalizzatori	15
Capito	olo 2	Produzione di pannelli in poliuretano espanso rigido	16
2.1	Int	roduzione	16
2.2	L'ii	mpianto di produzione della Nav System	18
2.3	La	curva di crescita di un polimero espanso	211
2.4	II c	ontrollo qualità	233
Capito	olo 3	Lo scopo della tesi	26
Capito	olo 4	Le prove FPC e ITT	29
4.1	Int	roduzione	29
4.2	De	nsità	29
4.3	Re	sistenza e modulo a trazione trasversale al pannello	29
4.4	Re	sistenza e modulo a compressione del materiale dell'anima	31
4.5	Re	sistenza e modulo a taglio del materiale dell'anima	32
4.6	Le	prove ITT	34
4.6	6.1	Parte teorica di analisi dei dati statistici per le prove ITT	36
4.6	6.2	Parte sperimentale di analisi dei dati statistici per le prove FPC	37
Capito	olo 5	Le prove di reazione e resistenza al fuoco	40
5.1	Int	roduzione	40
5.2	Co	mbustione e incendio	40
5.3	Re	azione e resistenza al fuoco	42
5.4	Re	sistenza al fuoco	43

Capitol	lo 7	Conclusioni	59
6.3	.2	Parte sperimentale	56
6.3	.1	Parte teorica	
6.3	II tes	st al cono calorimetro	54
6.2		rove meccaniche	
6.1		oduzione	
_			
Capitol	lo 6	Il confronto fornitori	52
5.5	.2	Parte sperimentale	48
5.5	.1	Parte teorica	47
5.5	II tes	st SBI UNI EN 13823	46
5.4	.2	Parte sperimentale	44
5.4	.1	Parte teorica	44

Capitolo 1 I poliuretani

1.1 Introduzione

Alla fine degli anni '30 il chimico tedesco Otto Bayer (1902-1982) e i suoi collaboratori scoprirono una nuova famiglia di polimeri, ottenuti per poliaddizione a stadi di diisocianati organici con polioli. [Reaz.1]

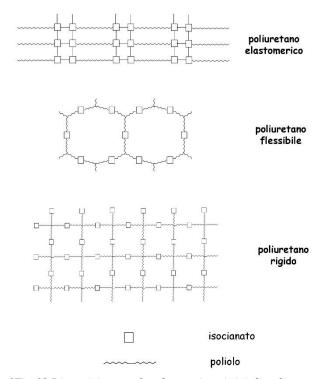
[Reaz.1] Reazione di formazione del poliuretano

Tali prodotti evidenziarono immediatamente una non comune versatilità, tuttavia lo sviluppo repentino del mercato dei poliuretani coincide con la fine della Seconda Guerra Mondiale quando il toluene diisocianato divenne più facilmente reperibile. Di immediato successo anche le applicazioni delle prime schiume poliuretaniche espanse flessibili, impiegate nel settore degli imbottiti e dei materassi, e di quelle espanse rigide, dotate di eccellenti proprietà isolanti e quindi indispensabili per la diffusione dei frigoriferi domestici. [1]

La versatilità del nuovo polimero determinò l'intensificarsi della ricerca e dello sviluppo industriale sia da parte dei grandi gruppi della chimica, per la produzione delle materie prime, sia da parte delle industrie di trasformazione, per l'individuazione di nuovi prodotti e settori di impiego. Parallelamente si sono ampiamente sviluppate anche le tecnologie di processo permettendo di introdurre metodiche quali l'iniezione e l'estrusione, che sono le basi fondamentali della tecnica RIM (Reaction Injection Moulding). [2]

I poliuretani hanno caratteristiche differenti a seconda dell'impiego, le loro proprietà possono andare dalla morbidezza e comfort per arredamento, alla durezza delle suole per scarpe, al potere isolante per materiali da costruzione. Le diversificate caratteristiche dei poliuretani, ottenuti per poliaddizione a stadi di isocianati e polioli, derivano dall'utilizzo di reattivi aventi differenti strutture e funzionalità. Gli isocianati possono essere di tipo aromatico o alifatico, mentre i polioli possono essere di carattere poliestere o polietere.

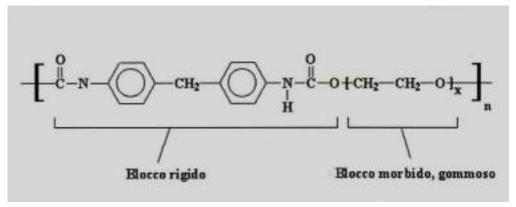
Con il termine poliuretano (PU) si intende una grande famiglia di polimeri in cui la catena polimerica è costituita da legami uretanici –NH-(CO)-O. Questa famiglia si può dividere in poliuretani elastomerici e termoplastici, usati principalmente per suole da scarpe e guarnizioni, e schiume poliuretaniche. Le schiume a loro volta si dividono in flessibili o semirigide, usate come imbottiture di materassi o sedili, e rigide, che trovano il loro impiego nel campo dell'edilizia e dell'isolamento termico. [Fig.1]



Ciò che differenzia i poliuretani rigidi da quelli flessibili è la loro struttura interna, possiamo

[Fig.1] Disposizione molecolare nei vari tipi di poliuretano

infatti definire i poliuretani come dei copolimeri a blocchi di tipo alternato dove lungo le singole macromolecole si succedono segmenti molecolari rigidi e flessibili/elastomerici. La parte rigida è costituita da molecole di diisocianato e di poliolo, mentre la parte flessibile da polieteri o poliesteri, a seconda di cosa viene utilizzato per la polimerizzazione. [Fig.2]



[Fig.2] I segmenti rigidi e flessibili

I segmenti rigidi, a causa dei forti legami ad idrogeno che vengono a formarsi tra gruppi uretanici di diverse macromolecole, tendono ad aggregarsi dando origine a delle microfasi. Pertanto il materiale può essere considerato un sistema a due fasi interconnesse tra di loro che si differenziano per le caratteristiche chimico-fisiche. Questa struttura bifasica determina un comportamento termico del materiale caratterizzato da due transizioni vetrose, quella dei segmenti flessibili a bassa temperatura e quella della fase rigida a temperature più elevate. A temperature relativamente basse ($T < T_g$ della fase rigida) i segmenti rigidi contribuiscono a dare consistenza al materiale. A temperature elevate

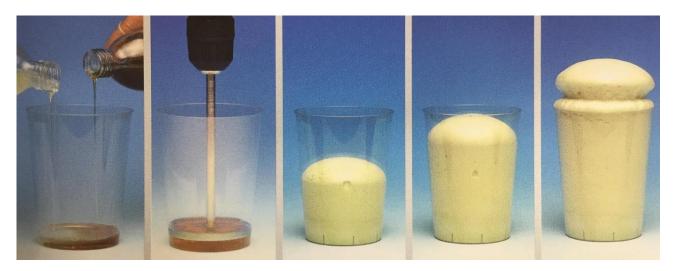
 $(T > T_g della fase rigida)$ i legami intercatena si rompono e il polimero può essere lavorato come un normale termoplastico, quando viene poi riportato a basse temperature si riformano i legami idrogeno e il materiale conserva la forma conferitagli nel corso del processo di lavorazione. [3]

1.2 Le schiume poliuretaniche

Le schiume poliuretaniche presentano una struttura cellulare aperta e mostrano un alto livello di permeabilità all'aria. Le schiume flessibili, se sottoposte a deformazione, tendono a ripristinare la loro forma originale. Si ottengono attraverso la reazione tra polioli lineari o lievemente ramificati e isocianati. Come nel caso degli elastomeri è presente una certa quantità di segmenti rigidi dispersi all'interno di una fase continua di polimero flessibile. Per le schiume flessibili i tratti di poliurea formano la parte rigida, mentre per le schiume semi-rigide, in cui non si utilizza acqua e quindi non si formano tali poliuree, la parte rigida è costituita da glicoli a basso peso molecolare.

La schiuma poliuretanica rigida è un materiale bifase con struttura cellulare a celle chiuse formato da una matrice polimerica termoindurente altamente reticolata e da una fase gassosa che in genere rappresenta più del 95% del volume totale del prodotto. Tipicamente per la produzione di queste schiume vengono usati polioli a funzionalità medio alta e isocianati oligomerici. [4]

Quando questi processi di produzione sono ben bilanciati le bolle di gas sono intrappolate all'interno della matrice polimerica durante la sua formazione. Se lo sviluppo del gas è troppo rapido la schiuma all'inizio cresce bene ma poi collassa perché non c'è una matrice abbastanza forte per trattenere il gas, se invece la polimerizzazione è troppo rapida la schiuma non cresce adeguatamente. [Fig.3]



[Fig.3] Il processo di espansione della schiuma poliuretanica

Principalmente ci sono due tipi di schiume poliuretaniche, il PUR in cui predominano i legami di tipo uretanico, e il PIR dove invece predominano le molecole trimero dell'isocianato. Tuttavia non è sempre possibile individuare dei criteri univoci per distinguere tra le varie schiume, per cui molto

spesso si usa la sigla PU per indicare in generale sia le schiume poliuretaniche che quelle poliisocianurate.

1.3 Il poliuretano espanso rigido

Il poliuretano espanso rigido è un polimero reticolato termoindurente che viene prodotto dalla reazione di due componenti principali, polioli e poliisocianati, in presenza di opportuni catalizzatori, agenti espandenti e altri additivi, con lo sviluppo concomitante del gas espandente.

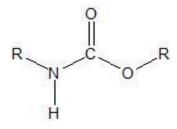
Nel corso della reazione che porta le materie prime dallo stato liquido allo stato solido del polimero finale, la schiuma manifesta elevate proprietà di adesione a quasi tutti i tipi di supporti. Questa è una caratteristica fondamentale per lo sviluppo e l'industrializzazione di moltissimi prodotti, dai pannelli isolanti con rivestimenti flessibili, a quelli sandwich autoportanti per la prefabbricazione e l'industria del freddo, fino ai frigoriferi commerciali e domestici. [5]

Uno dei maggiori mercati internazionali delle schiume poliuretaniche rigide è quello per l'industria edile, dove sono apprezzate per la loro leggerezza e potere isolante. Negli ultimi 30 anni il loro consumo è aumentato notevolmente, tanto che oggi in tutto il mondo questo settore assorbe circa 750000 tonnellate di schiume all'anno. Questa crescita è dovuta alla severità delle norme edilizie che impongono l'uso di isolanti per raggiungere gli obbiettivi di risparmio energetico, infatti un efficace isolamento riduce i costi di riscaldamento e di condizionamento dell'aria sia in edifici industriali che commerciali e residenziali. [6]

Le schiume PUR sono una componente importante nei pannelli compositi per l'edilizia, difatti contribuiscono a ridurre i tempi di costruzione, l'impiego di manodopera in cantiere e le esigenze di manutenzione dei fabbricanti. Tuttavia presentano due importanti problematiche tutt'ora in evoluzione: la natura degli espandenti e la resistenza al calore. La prima, per la necessità di adeguarsi alle norme ambientali, prevede la sostituzione degli HCFC (idroclorofluorocarburi) con prodotti che non danneggiano lo strato di ozono. La seconda riguarda la necessità di avere dei materiali che presentano capacità di estinzione della fiamma e, allo stesso tempo, buona resistenza alle alte temperature per rispettare le leggi riguardanti la prevenzione da incendi.

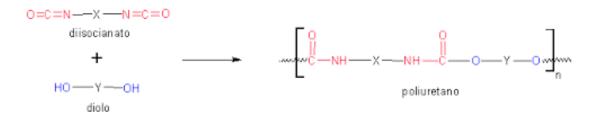
1.4 Le reazioni chimiche

Il legame caratteristico che contraddistingue i poliuretani è appunto il legame uretanico. [Fig.4]



[Fig.4] Il legame uretanico

Il legame uretano, chiamato anche carbammato, si ottiene dalla reazione di un isocianato, che ha come gruppo caratteristico –N=C=O, e un poliolo, dal gruppo caratteristico –OH, come mostrato nella reazione 2.



[Reaz.2] La reazione di formazione del poliuretano

Nella reazione per produrre i poliuretani un fattore chiave è la funzionalità dei reagenti, definita come il numero di gruppi funzionali che contiene ciascuna molecola. Con valori di funzionalità pari a 2 si ottengono molecole lineari, quando invece uno dei reagenti ha funzionalità maggiori di 2 si ottengono prodotti reticolati o ramificati. Nei poliuretani sono usati essenzialmente due metodi:

- Reazione di diisocianati con polioli che possiedono più di due gruppi ossidrilici, dove il grado di reticolazione dipende dalla struttura e dalla funzionalità del secondo reagente, che è il metodo più usato per la produzione di espansi rigidi.
- Reazione di molecole lineari di oligouretani, che possiedono gruppi ossidrilici e uretanici, che invece è il metodo più usato per la produzione di poliuretani termoplastici.

Per quanto riguarda le reazioni coinvolte, la reazione 1, che è la reazione principale, è di tipo esotermica, anche se avviene comunque a temperatura ambiente, e non porta alla formazione di prodotti secondari. La sua velocità dipende da diversi fattori tra cui il tipo di reagenti e i catalizzatori coinvolti.

Ci sono numerose reazioni secondarie che possono modificare il decorso di quella principale e sono accomunate dalla tendenza da parte dell'isocianato a reagire con altri gruppi funzionali, generalmente gruppi che contengono idrogeni attivi, ossia quelli legati ad atomi fortemente elettronegativi come ossigeno o azoto.

Un chiaro esempio è la reazione con l'acqua [Reaz.3]:

$$H_2O + R-N=C=O \longrightarrow R-NH-COOH \longrightarrow R-NH_2 + CO_2$$

Questa reazione è fortemente esotermica, essa produce un gruppo amminico liberando anidride carbonica, passando attraverso un intermedio instabile chiamato acido carbammico. Nonostante l'alta esotermicità la reazione con l'acqua è generalmente lenta, per via del fatto che l'acqua è poco solubile negli isocianati. Per la reazione suddetta l'acqua viene definita come un'espandente chimico dato che porta alla formazione di anidride carbonica che, in fase gas, porta all'espansione della schiuma poliuretanica.

Analogamente l'isocianato può reagire con un'ammina e produrre urea disostituita come nella Reazione 4.

$$R - N = C = 0 + H_2N - R' - R - NH - C - NH - R'$$
[Reaz.4]

Le reazioni secondarie avvengono in misura minore rispetto a quelle primarie, tuttavia la loro importanza non è da trascurare, essendo esse responsabili degli effetti di crosslinking e branching che influenzano le proprietà finali del poliuretano prodotto. Di seguito vengono elencate le più importanti:

• Formazione di allofanati mediante la reazione tra il gruppo –NCO dell'isocianato e l'idrogeno attivo del gruppo uretanico. Contribuisce anche essa ad aumentare la densità della reticolazione dei sistemi termoindurenti. [Reaz.5]

[Reaz.5]

• Gli isocianati possono reagire con gli idrogeni attivi dell'urea disostituita per portare, mediante reazione esotermica, alla formazione di composti chiamati biureti[Reaz.6]:

[Reaz.6]

• Formazione del gruppo ammidico e anidride carbonica attraverso la reazione del gruppo isocianato con il gruppo carbossilico[Reaz.7]:

$$R-N=C=0 + R'-C-OH \longrightarrow R-NH-C-R' + CO_2$$

[Reaz.7]

• La reazione del gruppo isocianato con anidride porta alla formazione di un immide e al conseguente sviluppo di CO₂[Reaz.8]:

$$R - N = C = 0 + R' - C - 0 - C - R' \longrightarrow R' - C - N - C - R' + CO_2$$

[Reaz.8]

Un'altra reazione molto importante nella produzione di espansi rigidi è la reazione di ciclotrimerizzazione che porta alla formazione dell'isocianurato. Questa reazione avviene in presenza di opportuni catalizzatori, come l'acetato di potassio, per dare strutture cicliche lungo la catena polimerica. Il polimero prodotto viene definito poliisocianurato (PIR) ed è caratterizzato da una migliore resistenza alle alte temperature rispetto al poliuretano PUR. [Reaz.9]

$$3R-N=C=0 \longrightarrow \begin{array}{c} R & O \\ | C \\ | C$$

[Reaz.9]

I vari legami chimici non hanno la stessa resistenza alla termo degradazione, essa risulta inferiore per allofanato e biureto, che si decompongono rispettivamente a 106°C e 135°C, mentre è superiore per il legame uretanico, circa 200°C, ma soprattutto per l'isocianurato. Quest'ultimo si decompone a temperature superiori ai 270°C e di conseguenza questo viene utilizzato quando interessano schiume come il PIR con migliori proprietà di stabilità termica.

1.5 I principali componenti

1.5.1 I polioli

I polioli utilizzati nella sintesi dei poliuretani sono prodotti poliossidrilici con peso molecolare compreso tra i 400 e i 6000 g/mol e con funzionalità, intesa come numero di gruppi ossidrilici reattivi per ogni molecola, che può andare da 2 a 8. I polioli possono essere di natura poliestere o polietere.

I polieteri si ottengono attraverso una reazione di poliaddizione sull'anello epossidico dell'ossido di etilene e dell'ossido di propilene di composti poliossidrillati a basso peso molecolare. Hanno il vantaggio di avere una bassa viscosità, che li rende più facilmente lavorabili a livello industriale, ma lo svantaggio di essere scarsamente resistenti alla luce e all'ossidazione. Quelli più comunemente usati sono il dipropilenglicole o la glicerina.

Qui di seguito un esempio di formazione di polieteri mediante la reazione tra un alchilen ossido, solitamente etilene, propilene o butilene ossido, e un gruppo ossidrilico chiamato starter. [Reaz.10]

$$R-OH + H_2C - CH - R-O-CH_2-CH-OH$$

[Reaz.10] La reazione di formazione di un polietere

Le caratteristiche dei polioli, in particolare la flessibilità di catena, la funzionalità ed il peso molecolare contribuiscono a determinare il grado di reticolazione finale e quindi le proprietà del polimero poliuretanico.

I poliesteri sono ottenuti industrialmente mediante la reazione di policondensazione a partire da acidi bicarbossilici, come il dimetil-tereftalato, e glicole, generalmente etilenglicole o 1,4-butandiolo.

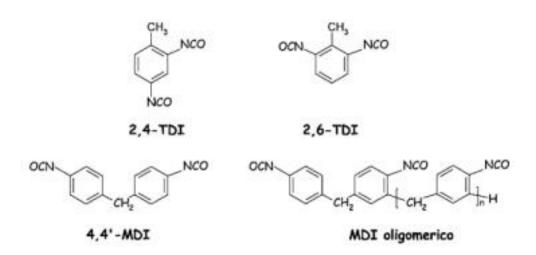
Quando queste due molecole si incontrano avviene una reazione di transesterificazione durante la quale i gruppi idrossietossilici sul glicole etilenico vanno a posizionarsi sull'estere dove era presente il gruppo metossilico che va ad attaccarsi all'idrogeno che si trovava sul gruppo idrossietossilico formando una molecola di metanolo.

Questo è il primo passo della sintesi del poliestere. La stessa reazione avviene anche dall'altra parte del tereftalato e otteniamo il bis-2-idrossietil-tereftalato.

1.5.2 L'isocianato

I poliisocianati sono una delle materie prime nella produzione del poliuretano, sono composti chimici caratterizzati dalla presenza di uno, due o più gruppi isocianici –N=C=O, che gli conferiscono una notevole affinità verso composti con un idrogeno attivo. La natura chimica del gruppo R può essere aromatica o alifatica ed incidere sulla reattività dei diversi isocianati. In generale gli isocianati aromatici sono più reattivi di quelli alifatici. Tra i numerosi tipi di poliisocianato disponibili l'industria del poliuretano prende in considerazione due isocianati aromatici, il toluen diisocianato (TDI) e il difenilmetano diisocianato (MDI). [Fig.5]

Entrambe queste sostanze vengono derivate da intermedi petrolchimici, il TDI dal toluene e l'MDI dal benzene. Nonostante l'MDI abbia un processo di produzione più complesso rispetto a quello del TDI è ormai il più diffuso poiché, avendo una minore volatilità rispetto al TDI, l'MDI riduce la pericolosità e le problematiche legate alla sicurezza nell'impiego in luoghi chiusi.



[Fig.5] I vari tipi di isocianato

Con il termine MDI si intendono vari tipi di difenilmetano diisocianato. L'MDI polimerico o grezzo (PMDI), ossia la miscela di poliisocianati, difenilmetano diisocianato e polifenilene isocianato, ottenuta dalla reazione di condensazione tra anilina e formaldeide e dalla successiva fosgenazione della miscela di ammine risultanti. L'MDI monomero puro (MMDI) ovvero l'MDI ottenuto per distillazione dall'MDI grezzo e che consiste prevalentemente nell'isomero 4,4'-difenilmetano diisocianato con piccole quantità dell'isomero 2,4'. L'MDI modificato, ossia difenilmetano diisocianato con ridotta tendenza alla dimerizzazione, che si presenta liquido a temperatura ambiente.

La sintesi dell'MDI può essere suddivisa in vari stadi:

- Nitrazione: reazione del benzene con acido nitrico in presenza di catalizzatore per formare il nitrobenzene. La nitrazione del benzene è importante non solo per la produzione del nitrobenzene, ma soprattutto perché da esso si ottiene l'anilina. Questa reazione richiede l'utilizzo di una miscela nitrante di acido nitrico e solforico concentrati. In un primo momento avviene la disidratazione dell'acido nitrico ad opera dell'acido solforico che produce lo ione nitronio NO₂⁺. Successivamente il benzene attacca lo ione positivo di NO₂⁺ e forma l'intermedio arenio stabilizzato per risonanza. Infine L'intermedio perde H⁺ e ritrova l'aromaticità.
- Idrogenazione: reazione del nitrobenzene con idrogeno su catalizzatore per formare anilina.
- Condensazione anilina/formaldeide: reazione dell'anilina con la formaldeide su catalizzatore per formare metilendianilina (MDA) anche conosciuta come diammoniodifenilmetano (DADPM).
- Fosgenazione: reazione della MDA con fosgene per formare una miscela di MDI.
- Separazione: distillazione della miscela di MDI per formare MDI polimerico e una miscela di isomeri dell'MDI che ha un basso contenuto dell'isomero 2,4'-MDI.

1.5.3 Gli additivi

Durante la produzione di poliuretano, oltre all'utilizzo delle principali materie prime, poliolo e isocianato, è necessario usare molti altri composti per controllare la morfologia e le proprietà finali del prodotto. Tra gli additivi usati nella polimerizzazione vi sono agenti reticolanti che donano al polimero una maggiore resistenza meccanica, agenti tensioattivi che hanno la duplice funzione di stabilizzare e regolare la struttura cellulare delle schiume poliuretaniche e di favorire la miscelazione dei componenti incompatibili. Vengono anche impiegati dei ritardanti di fiamma, solitamente composti contenenti azoto e/o fosforo (polifosfati di ammonio, melammina e derivati) oppure composti alogenati in grado di rendere il materiale espanso compatibile con le norme per la reazione al fuoco e resistenza al fuoco. Altri additivi possono essere coloranti, agenti rinforzanti come fibre di vetro, antiossidanti e anti UV.

1.5.4 Gli agenti espandenti

Gli agenti espandenti sono i responsabili della particolare struttura cellulare dei polimeri espansi. Durante la polimerizzazione, essi danno luogo a bolle di gas che rigonfiano la miscela, formando appunto delle celle. Possiamo suddividere gli agenti espandenti in due categorie:

- Gli espandenti fisici che consistono in soluzioni volatili o liquidi bassobollenti che evaporano a causa del calore che si libera durante la polimerizzazione. Di questa categoria fanno parte i clorofluorocarburi (CFC), idrocarburi (HC), e gli idrofluorocarburi (HFC).
- Gli espandenti chimici sono sostanze che producono gas in seguito alla reazione chimica con un componente del formulato, un esempio caratteristico è quello della CO₂ che si genera durante la polimerizzazione come prodotto di reazione l'isocianato e l'acqua. Gli espandenti maggiormente utilizzati sono il pentano o il ciclopentano che evapora, grazie al calore di reazione, all'interno dello stampo.

I criteri chiave per la scelta dell'agente espandente sono i seguenti:

- Conducibilità termica dell'espandente, che è un fattore importante soprattutto nel caso di materiali isolanti con spessori ridotti.
- Facilità di utilizzo, infatti gli espandenti infiammabili come i pentani richiedono condizioni di sicurezza adeguate, mentre espandenti bassobollenti necessitano di un adeguato controllo della pressione e della temperatura.
- Solubilità dell'espandente nella matrice, dovrebbe essere il minore possibile per garantire una
 pressione del gas nelle celle abbastanza alta ed una ridotta plasticizzazione della matrice per
 evitare problemi strutturali.

1.5.5 Catalizzatori

La catalisi relativa alle reazioni dei poliuretani è particolarmente complessa, tuttavia possiamo distinguere due tipi di catalizzatori:

- I catalizzatori attivi per la reazione tra isocianato e poliolo e tra isocianato ed acqua, con formazione rispettivamente di uretano ed urea, che sono la maggior parte delle volte ammine terziarie come la dimetilcicloesilammina.
- I catalizzatori di trimerizzazione invece sono necessari per ottenere la struttura isocianurica nei PIR e i più usati sono sali di potassio, quali acetato ed ottoato.

Capitolo 2 Produzione di pannelli in poliuretano espanso rigido

2.1 Introduzione

I pannelli con anima isolante in poliuretano e rivestimenti per lo più metallici, detti comunemente sandwich, sono alla base dello sviluppo della moderna prefabbricazione leggera, grazie alle notevoli prestazioni del materiale composito rivestimento/schiuma. Utilizzati soprattutto nell'edilizia commerciale e industriale, e nel settore specifico delle celle frigorifere, trovano anche impiego nell'edilizia residenziale come elementi di copertura e come componenti di porte e portoni coibentati. [Fig.6]



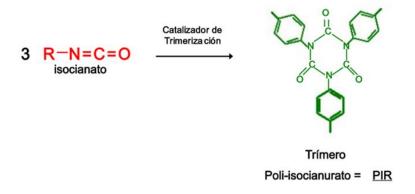
- ← Lamiera superiore
- ← Anima in poliuretano
- ← Lamina inferiore

[Fig.6] Schema pannello sandwich in poliuretano

Per la produzione di questi pannelli si usano per lo più impianti in continuo come quello della Nav-System, l'Azienda dove è stato svolto il presente lavoro sperimentale di preparazione della tesi di laurea. L'Azienda produce due grandi famiglie di miscele poliuretaniche espanse:

- Poliuretano PUR, una schiuma poliuretanica rigida nella quale prevalgono i legami di tipo uretanico, utilizzata nell'industria edilizia dove è richiesta per la sua leggerezza e potere isolante. Le schiume PUR sono la componente di riempimento dei pannelli compositi per l'edilizia. Questi ultimi contribuiscono a ridurre i tempi di costruzione, l'impiego di manodopera in cantiere e le esigenze di manutenzione dei fabbricati. Queste schiume PUR presentano purtroppo un'importante problematica, la resistenza termica e al fuoco. Infatti la necessità di avere materiali capaci di estinguere la fiamma e di avere una buona resistenza alle alte temperature ha portato alla realizzazione di una nuova classe di schiume, il PIR.
- Poliisocianurato PIR, prodotto con un forte eccesso di isocianato e a temperature più alte, in presenza di uno specifico catalizzatore reagisce con sé stesso producendo un rigido anello

esagonale di isocianurato [Fig.7]. Quest'ultimo reagisce a sua volta con il poliolo in maniera identica al poliuretano per formare il poli-uretan-isocianurato abbreviato in poliisocianurato. Il polimero così formatosi ha una struttura molecolare molto resistente dovuta ai forti legami uretanici ed alla struttura ad anello dell'isocianurato. Come risultato la schiuma PIR è chimicamente e termicamente più stabile rispetto al PUR. Infatti i legami uretanici degradano ad una temperatura di 100/110°C, mentre quelli dell'isocianurato iniziano a degradare solamente a 200°C [7].



[Fig.7] Reazione di produzione del trimero di poli isocianurato

Il "PIR" sta quindi soppiantando il "PUR" come schiuma di riempimento per pannelli sandwich ad uso edilizio; le nuove normative europee sono, infatti, sempre più stringenti per quanto riguarda la resistenza al calore ed alla fiamma. Il "PIR" nelle euroclassi di resistenza al fuoco si posiziona in classe B-s1-d0; dove "B" esprime la quantità di calore prodotto durante i primi 600 secondi del test, che per rientrare in questa classe deve essere minore di 7,5 MJ (miglior valore ottenibile per prodotti schiumati); "s1" rappresenta un ridottissimo sviluppo dei fumi e "d0" indica assoluta assenza di gocce e/o particelle infiammate. [8]

L'azienda è dotata di un laboratorio attrezzato per eseguire le prove giornaliere necessarie al controllo dei prodotti sia sulle schiume sia sulla parte che riguarda incastri, stabilità dimensionali e tolleranze, il tutto secondo la normativa di riferimento europea UNI EN 14509/2013. [9] Durante i test si catalogano i pannelli secondo la loro funzione, copertura o parete. I pannelli copertura, che sul catalogo vengono chiamati Rain, sono caratterizzati da una dogatura molto più pronunciata rispetto a quelli di parete, denominati Wet o Wind, i quali hanno una lamiera liscia o con dogatura poco accentuata.

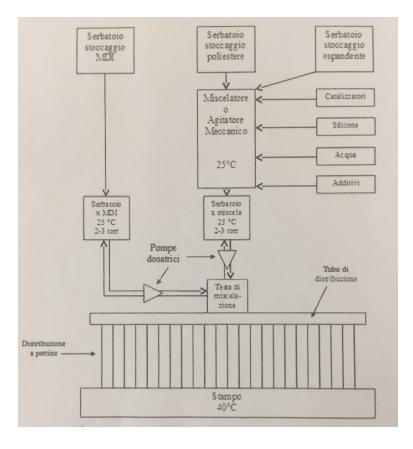
2.2 L'impianto di produzione della Nav System

La Nav-System opera con due linee di produzione continue posizionate l'una affianco all'altra. Il ciclo di produzione ha inizio nell'area di gestione dei coils di lamiera che vengono trasportati tramite carroponte a inizio linea e posizionati su svolgitori automatici. [Fig.8]



[Fig.8] Svolgitori automatici per lamiera

Il sistema di doppio traino avvierà le lamiere, superiore ed inferiore, lungo la linea di produzione per l'esecuzione della prima fase del processo produttivo che consiste nella micronervatura necessaria per conferire il profilo desiderato alla lastra di metallo. I coils di lamiera possono essere di acciaio zincato o alluminio, con un spessore che può variare dagli 0,3 agli 0,6 mm e con primer e verniciature di vario colore. Successivamente viene eseguito un trattamento corona che consiste nell'applicazione sulle lamiere di un'intensa scarica elettrica grazie alla quale vengono eliminate eventuali irregolarità che potrebbero causare problemi nelle fasi successive. I reagenti utilizzati vengono conservati in serbatoi da 20-30 mila litri o in fusti a temperatura ambiente. L'isocianato viene inviato in un serbatoio da 1000 litri, termostato a 25°C, con una camicia a ricircolo d'acqua e alla pressione di 2-3 bar. La miscela dei polioli ed additivi viene prearata all'interno di un serbatoio dotato di agitatore meccanico dove i vari componenti vengono inviati in quantità ben precise, continuamente miscelati per mezzo di un sistema a fascio tubiero. Il movimento dei liquidi viene fatto per mezzo di pompe volumetriche a portata variabile che consentono di trasferire, al massimo 4,5 kg di materiale al secondo. [Schema 1] [10]



[Schema 1] Il processo produttivo

La produzione dello strato di poliuretano espanso viene realizzato mediante una macchina schiumatrice ad alta pressione gestita da un computer. Tutti i componenti, isocianato, poliolo, catalizzatori e pentano, arrivano alla testa di miscelazione e i reagenti sono nebulizzati tramite iniettori a spillo. I due liquidi appena vengono a contatto cominciano a reagire, si genera una così alta pressione che la miscela viene spinta in un tubo di etilene, avente dei fori all'estremità, e viene colata con una distribuzione a pettine sulla lamiera dove la miscela inizia ad espandere. [Fig.9]



[Fig.9] Teste di miscelazione e schiumatrice

Successivamente alla fase di schiumatura il pannello formatosi viene trascinato all'interno di una pressa termostata opportunamente regolata per lo spessore desiderato. Solitamente si opera da una temperatura di 40°C in caso di PUR, e di 60°C in caso di PIR, per mantenere la schiuma allo stato stazionario. [Fig.10]



[Fig.10] La schiumatrice e la pressa termostata

All'uscita dalla pressa il pannello continuo viene tagliato alla misura desiderata tramite una sega a doppio disco, cabinata, e dotata di un sistema di aspirazione localizzata che convoglia le particelle metalliche e di poliuretano ad un filtro a tessuto con scarico in atmosfera dell'aria depolverata. Qua nella zona della taglierina vengono prelevati i pannelli campione da portare al laboratorio e viene effettuato un primo test di qualità e di delaminazione. L'operaio addetto deve infatti controllare che i pannelli non presentino conche o rigonfiamenti, e verificare l'adesione della schiuma alla lamiera. [Fig. 11 e 12]



[Fig.11 e 12] L'uscita dalla pressa e la taglierina

I pannelli che superano questo primo test preliminare passano all'interno di una struttura detta "polmone" atta al raffreddamento graduale dei pannelli onde evitare shock termici. Vengono quindi impilati da un apposito macchinario di ribaltamento, imballati e stoccati nel magazzino in attesa di essere caricati sui camion e inviati a destinazione. Durante l'imballaggio viene applicata anche un'etichetta per la tracciabilità del lotto recante data e ora di produzione, destinatario, tipologia del pannello e la risultante marcatura CE. [Fig.13]



[Fig.13] L'imballatrice

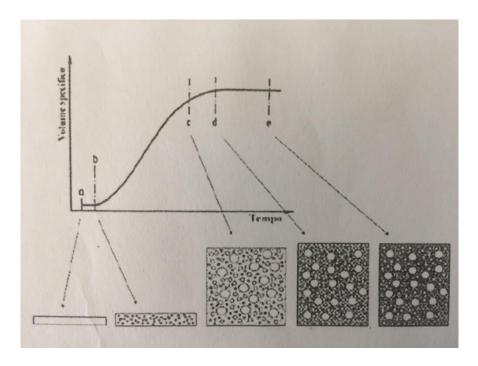
2.3 La curva di crescita di un polimero espanso

La schiuma rigida ha la particolarità di avere la struttura interna formata da piccole celle. Queste celle sono di fondamentale importanza poiché regolano la qualità e la resistenza del pannello che vanno a formare, più piccole saranno e maggiori saranno le proprietà meccaniche e l'integrità del prodotto. Per questo durante il processo di produzione è fondamentale dare il tempo e lo spazio alla reazione chimica di svolgere il suo corso, facendo sì che il polimero lieviti senza che ci siano trascinamenti quando viene a contatto con la lamiera.

Il tempo, da quando viene iniettata la miscela a quando il poliuretano in formazione tocca la lamiera deve essere di circa 4-5 secondi. Gli operai addetti a questa fase del processo devono controllare la cresta del poliuretano, cioè la parte che ha cominciato a lievitare e che forma una sorta di onda, per evitare che questa venga allungata e trascinata nel momento in cui aderisce con la lamiera. Essa infatti viene posizionata ad un'adeguata distanza, calcolata per evitare la deformazione delle celle al suo interno. Nel caso questo succedesse le celle finiscono per essere allungate e deformate peggiorando così la qualità dell'intero prodotto e diminuendo le sue proprietà meccaniche.

Un altro test importante effettuato sulla schiumatrice è il tempo di filo, ossia il tempo impiegato dalla schiuma per indurirsi. L'operaio deve prendere con una spatola una piccola quantità della miscela che esce dagli estrusori e calcolare quanto tempo ci mette ad indurirsi. Questa è una verifica molto importante dato che il tempo viene determinato dalle formule del prodotto e deve essere preciso per evitare che ci siano scorrimenti della schiuma sulla lamiera.

Durante la formazione dell'espanso si identificano alcuni punti caratteristici che possono essere rappresentati in un grafico. Questo riporta l'andamento del volume specifico della schiuma in funzione del tempo di reazione. [Fig.14]



[Fig.14] La curva di crescita di un poliuretano espanso

Il punto (a) identifica il tempo di miscelazione, necessario per omogeneizzare i componenti di reazione, mentre al tempo (b), tempo di crema, viene indicato l'inizio visibile della formazione di schiuma. Nell'arco della reazione la viscosità incrementa esponenzialmente e, al tempo di filo o tempo di presa, individuato al punto (c), si evidenzia il passaggio della miscela dallo stato liquido a quello solido. Al raggiungimento di questo punto la resa di reazione è di circa il 50%. Al tempo (d), chiamato tempo di fine crescita o di montata, la velocità di crescita della schiuma comincia a diminuire, anche se alla fine di questo processo la schiuma risulta ancora appiccicosa. Al tempo di fuori impronta (e), la reazione si completa per circa il 70-80% e la schiuma raggiunge un grado di indurimento tale che, toccandone la superficie non vi rimane più l'impronta. I tempi (c) e (e) dipendono dal grado di reattività dei reagenti scelti e per questa ragione la loro posizione è determinata dalla composizione della miscela. Al contrario i punti (b) e (d) sono fissi sul grafico e

sono identificati dal passaggio della derivata della curva dal valore zero ad un valore positivo e viceversa. [11]

2.4 Il controllo qualità

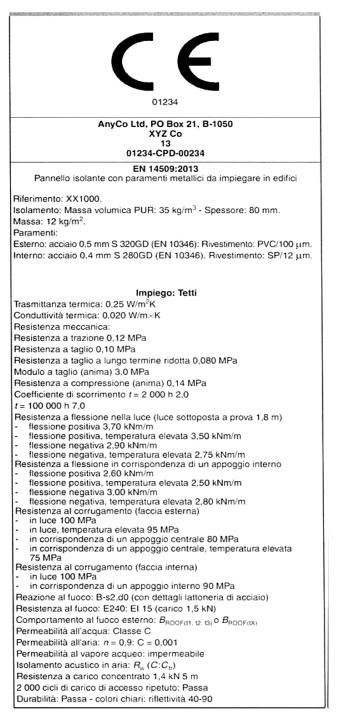
Il principale scopo del controllo qualità è quello di garantire, appunto, la qualità del prodotto, effettuando test e misure sia sul pannello finito, che sulla lamiera e sulla schiuma. Per farlo si segue la normativa europea UNI EN 14509/2013 che specifica i requisiti per la produzione industriale di pannelli sandwich isolanti nelle loro varie applicazioni. Questa stabilisce che ogni pannello debba rientrare nei range qualitativi dettati inizialmente dall'azienda, per questo prove di densità, trazione, compressione e taglio vengono eseguite ogni giorno in laboratorio su campioni prelevati da ognuna delle due linee di produzione dell'azienda.

Per ogni tipo di pannello prodotto l'operaio addetto alla taglierina porta un pannello finito al laboratorio del controllo qualità. Qui vengono inizialmente eseguiti i test sulle tolleranze dimensionali del prodotto finito e poi, tramite una sega a nastro, preparati i provini per i test di laboratorio. [Fig.15]

Dimensione	Tolleranza (massima ammissibile)	Metodi di misurazione		
Spessore del pannello ^{a)}	$D \le 100 \text{ mm} \pm 2 \text{ mm}$ $D > 100 \text{ mm} \pm 2\%$	Punto D.2.1		
Planarità (secondo la lunghezza L)	Per $L = 200 \text{ mm}$ - Scostamento dalla planarità 0,6 mm Per $L = 400 \text{ mm}$ - Scostamento dalla planarità 1,0 mm Per $L > 700 \text{ mm}$ - Scostamento dalla planarità 1,5 mm	Punto D.2.2		
Profondità del profilo metallico (creste) (mm)	$5 < h \le 50 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$ $50 < h \le 100 \text{ mm} \pm 2.5 \text{ mm}$	Punto D.2.3		
Profondità degli elementi di irrigidimento e dei profili leggeri	$d_{\rm s} \leq 1~{\rm mm} \pm 30\%$ di $d_{\rm s}$ $1~{\rm mm} < d_{\rm s} \leq 3~{\rm mm} \pm 0.3~{\rm mm}$ $3~{\rm mm} < d_{\rm s} \leq 5~{\rm mm} \pm 10\%$ di $d_{\rm s}$	Punto D.2.4		
Lunghezza del pannello	$L \le 3 \text{ m} \pm 5 \text{ mm}$ $L > 3 \text{ m} \pm 10 \text{ mm}$	Punto D.2.5		
Larghezza di copertura del pannello	w ± 2 mm	Punto D.2.6		
Scostamento dall'ortogonalità	0,006 × w (larghezza di copertura nominale)	Punto D.2.7		
Scostamento dalla rettilineità (in lunghezza)	1 mm per metro, massimo 5 mm	Punto D.2.8		
Incurvamento	2 mm per metro di lunghezza, massimo 20 mm 8,5 mm per metro di larghezza per i pannelli piani o leggermente profilati - h ≤10 mm 10 mm per metro di larghezza per i pannelli profilati - h >10 mm	Punto D.2.9		
Passo del profilo (p)	Se $h \le 50$ mm $p: \pm 2$ mm Se $h > 50$ mm $p: \pm 3$ mm	Punto D.2.10		
Larghezza delle creste (b_1) e larghezza delle valli (b_2)	Per $b_1 \pm 1$ mm Per $b_2 \pm 2$ mm	Punto D.2.11		

[Fig.15] Le misure di tolleranza dimensionale

La norma prevede che l'azienda a inizio produzione esegua delle prove iniziali di tipo "ITT". Sui dati così ricavati, che verranno inseriti nella certificazione europea del prodotto, dovrà essere basata ogni futura produzione dell'azienda, la quale dovrà garantire la costanza nelle prestazioni secondo le precedenti ITT. Una volta svolte le "ITT" viene quindi creata un'etichetta che accompagnerà il prodotto; questa presenterà sia la marcatura CE che tutti i parametri di riferimento per quel prodotto. [Fig.16] [12]



[Fig.16] Esempio di marcatura CE di un pannello

Nel 2012 la Nav-System, previa fornitura di tutti i pannelli necessari, ha commissionato l'Institut für Stahlbau und Werkstoffmechanik (IFSW) per svolgere l'autenticazione di queste prove ITT. Le prove ITT vanno ripetute in caso di una qualunque variazione che intervenga a livello di prodotto, materia prima o a livello di processo di produzione. Nel caso qualche campione non rispetti i canoni dettati dalle prove ITT non è tanto grave poiché è probabile trovare qualche imperfezione all'interno dell'intera produzione, ma se il difetto risulta costante occorre intervenire e capire a cosa è dovuto.

Un altro tipo di verifiche molto importanti sono le prove per il controllo di produzione in fabbrica, le "FPC". Questi test consistono in prove con frequenza regolare, eseguite seguendo lo stesso procedimento dei corrispondenti test ITT, per controllare i prodotti e il processo di produzione. Le FPC devono essere effettuate o su provini invecchiati o su provini prelevati immediatamente dopo la produzione, presi in posizioni che contemplino l'intera larghezza del pannello. Almeno un provino deve essere prelevato dal centro del pannello e almeno un provino dalla zona prossima al bordo, per verificare l'uniformità del prodotto. La prova deve essere effettuata con le facce del pannello intatte in modo da includere la resistenza a trazione dell'aderenza tra le facce e l'anima. I provini devono essere di sezione trasversale quadrata con lato di dimensioni tra 100 e 300 mm. Inoltre la norma stabilisce anche la frequenza delle prove da effettuare. [Fig.17]

Tipo di prova	Metodo di prova	Numero minimo di provini	Frequenza minima		
Massa volumica del materiale dell'anima	Punto A.8	3	1 per turno/6 o 8 h ^{a)}		
Resistenza e modulo a trazione trasversale al pannello (con facce)	Punto A.1	3	1 per turno/6 o 8 h ^{a)}		
Resistenza e modulo a compressione del materiale dell'anima	Punto A.2	3	1 a settimana ^{a)}		
Resistenza e modulo a taglio del materiale dell'anima ^{e)}	Punto A.3	3	1 a settimana ^{a)}		
Resistenza a trazione del materiale della faccia (o dichiarazione - punto 6.3.4.2)	-	3	Tutte le consegne		
Spessore del materiale della faccia (o dichiarazione - punto 6.3.4.2)	-:	3	Tutte le consegne		
Resistenza e modulo a taglio del materiale del nucleo in base alle prove di un pannello completo ^{b)}	Punto A.4	1	1 ogni 2 settimane ^{a)}		
Tensione di corrugamento (opzionale, vedere testo sopra)	Punto A.5	1	1 a settimana ^{a)}		
Controllo dimensionale: - Spessore del pannello - Scostamento dalla planarità - Profondità del profilo - Profondità degli elementi di irrigidimento - Lunghezza del pannello - Larghezza di copertura - Scostamento dall'ortogonalità - Scostamento dalla rettilineità - Incurvamento (curvatura) - Passo del profilo - Larghezza delle valli/creste	Punto D.2.1 Punto D.2.2 Punto D.2.3 Punto D.2.4 Punto D.2.5 Punto D.2.6 Punto D.2.7 Punto D.2.8 Punto D.2.9 Punto D.2.10 Punto D.2.11	1	1 per turno/6 h o 8 h		

[Fig.17] La frequenza delle prove

Ogni singolo valore di una proprietà meccanica dichiarata, determinata mediante FPC, deve essere uguale o maggiore del valore dichiarato come risultato delle ITT.

Capitolo 3 Scopo della tesi

La tesi sperimentale svolta nell'impianto della Nav System S.p.A. su pannelli in poliuretano espanso rigido ha tre scopi principali:

- Effettuare test meccanici al fine di migliorare quanto dichiarato nella marcatura CE
- Certificare nuovi tipi di pannelli nell'ambito della resistenza al fuoco
- Confrontare le varie materie prime acquistate da diversi fornitori

Con il termine poliuretano (PU) si intende una grande famiglia di polimeri, in cui la catena polimerica è costituita da legami uretanici –NH-(CO)-O, suddivisi in poliuretani elastomerici, termoplastici, e schiume, a loro volta suddivisi in flessibili o semirigide. Ciò che differenzia i poliuretani rigidi da quelli flessibili è la loro struttura interna, possiamo infatti definire i poliuretani come dei copolimeri a blocchi di tipo alternato dove lungo le singole macromolecole si succedono segmenti molecolari rigidi e flessibili/elastomerici. La parte rigida è costituita da molecole di diisocianato e di poliolo, mentre la parte flessibile da polieteri o poliesteri. Inizialmente, sono state effettuate tutte le varie prove meccaniche giornaliere per il controllo qualità dei pannelli espansi prodotti [Fig.18].



[Fig.18] Un pannello prodotto

I principali test effettuati sono quelli di densità, compressione, trazione e taglio. Effettuando queste prove per vari mesi è stato notato che in parecchi casi i valori dei test risultavano superiori a quelli dichiarati nei cataloghi e nella marcatura CE. Questo comportamento è dovuto probabilmente a un miglioramento di processo e/o materie prime nel corso degli anni. È stato quindi effettuato e messo appunto un programma di prova mirato a valutare se fosse possibile cambiare in meglio quanto dichiarato nella marcatura CE (riferita al 2012) e sulle schede tecniche dei prodotti in PUR e in PIR al variare degli spessori e dell'uso dei pannelli.

Essendo un materiale termoindurente, il poliuretano espanso rigido può essere impiegato, in condizioni di esercizio continue sia a temperature sotto lo zero sia a temperature vicine ai 100 °C. Inoltre alcuni pannelli sandwich possono resistere per brevi periodi anche a temperature superficiali di 250 °C senza subire danni o rammollimenti. Quindi, è stata valutata la possibilità dei pannelli espansi prodotti di ottenere delle nuove e migliori classi di valutazioni sulla resistenza e reazione al fuoco.

La resistenza al fuoco viene indicata con la sigla REI accompagnata da un numero, espresso in minuti, che indica il tempo durante il quale la resistenza al fuoco deve essere garantita. [13] I test sono stati condotti su due tipologie di pannelli:

- Pannello di parete con schiuma PIR e lamiera in acciaio da 0,5 mm, Wet 120 mm.
- Pannello di parete con schiuma PIR e lamiera in acciaio da 0,5 mm. Ice 220 mm.

Per le prove di reazione al fuoco invece l'unione Europea ha sviluppato una normativa ed un sistema di euroclassi obbligatorio che prevede lo svolgimento del test SBI, Single Burning Item, che considera anche, come parametro aggiuntivo, la produzione di fumi (lettera minuscola s seguita da un numero che indica la produzione di fumi). [14]

Per questa prova sono stati testati le seguenti tipologie di pannelli:

- Pannello di parete con schiuma PIR e lamiera in alluminio da 0,45 mm, Twister 40 mm.
- Pannello di parete con schiuma PIR e lamiera in alluminio da 0,45 mm, Twister 150 mm.
- Pannello di copertura con schiuma PIR e lamiera in alluminio da 0,45 mm, Rain 30 mm.
- Pannello di copertura con schiuma PIR e lamiera in alluminio da 0,45 mm, Rain 150 mm.

Per produrre pannelli sandwich in poliuretano sono necessarie le seguenti materie prime, lamiera, poliolo, isocianato, additivi, agenti espandenti e catalizzatori, che sono state descritte nei capitoli precedenti. L'azienda acquista queste materie prime da vari fornitori sia italiani sia esteri. Nel corso del tempo, è stata riscontrata una leggera differenza di prestazioni tra le formulazioni che utilizzano le stesse materie prime ma provenienti da diversi fornitori. Per questo motivo, nell'ultima parte del lavoro sperimentale e dell'elaborato sono state confrontate le materie prime provenienti da due diversi fornitori, allo scopo di studiarne le proprietà ed ottimizzare le formulazioni e di conseguenza le prestazioni.

Il lavoro è stato impostato realizzando due pannelli identici per tipologia e spessore, ma prodotti con poliolo e isocianato provenienti dai due differenti fornitori. I pannelli sono stati prodotti, su impianto industriale, nell'arco della stessa giornata per limitare eventuali differenze ambientali che possono influire nella prova. I pannelli in esame sono stati così denominati:

- Pannello di parete con schiuma PIR e lamiera in acciaio da 0,5 mm, Ice 200, fornitore H.
- Pannello di parete con schiuma PIR e lamiera in acciaio da 0,5 mm, Ice 200, fornitore S.

Su questi pannelli sono state eseguite tutte le classiche prove FPC: densità, compressione, trazione e taglio. Infine, sono state studiate le proprietà di resistenza alla fiamma dell'anima in PIR mediante conocalorimetro.

Capitolo 4 Le prove FPC e ITT

4.1 Introduzione

Inizialmente, anche per prendere confidenza con le metodologie e i prodotti dell'azienda, durante il primo periodo di tesi sono state eseguite tutte le analisi del controllo qualità giornaliero allo scopo di verificare che tutti i pannelli prodotti rispettassero i valori dichiarati nella marcatura CE, nelle Declaration of Performance (DoP) e nei cataloghi di vendita. Le DoP utilizzate dall'azienda in quel periodo erano state redatte nel 2012 dall'IFSW per cui in alcuni casi poteva essere necessario un loro aggiornamento. Infatti, le proprietà dei pannelli controllati ogni giorno erano considerevolmente migliori di quelli riportati nelle DoP. Per questo motivo, lo scopo principale del lavoro di tirocinio è stato quello di effettuare tutti le prove sui vari tipi di pannelli, registrandole e catalogandole, per cercare di definire delle nuove ITT e di conseguenza delle DoP aggiornate e migliori [15].

Questi test consistono in prove con frequenza regolare, eseguite seguendo lo stesso procedimento dei corrispondenti test ITT, per controllare i prodotti e il processo di produzione.

4.2 Densità

La prova di densità (ρ_c) riguarda unicamente la schiuma, bisogna verificare che all'interno della nostra anima in poliuretano non siano presenti bolle che potrebbero alterare le prestazioni del pannello e verificare quindi che durante il processo di schiumatura il poliuretano sia stato distribuito e che sia cresciuto in maniera omogenea.

Si prelevano tre provini dal pannello di dimensioni 100 mm per 100 mm per lo spessore del pannello, poi si rimuovono accuratamente le facce facendo sì che i rimanenti provini dell'anima siano ortogonali. La densità del pannello viene determinata con un calcolo basato sulle dimensioni nominali e sulle masse volumiche nominali del materiale dell'anima e delle facce.

4.3 Resistenza e modulo a trazione trasversale al pannello

Questa prova misura la resistenza a trazione trasversale al pannello (f_{Ct}) e il modulo E del materiale dell'anima caricando il provino in maniera continua tramite un dinamometro. [Fig.19]

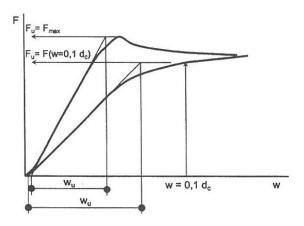


[Fig.19] Prova di trazione del dinamometro

La velocità di deformazione deve avere un valore minimo dell'1% dello spessore del pannello (d_c) al minuto e non deve essere superiore al 3% al minuto. La prova può considerarsi terminata quando si raggiunge il carico ultimo (F_u) o la deformazione relativa è superiore al 20%. In questo modo si ottiene un grafico carico-deformazione [Fig.20] e la resistenza a trazione viene calcolata mediante la seguente formula:

$$f_{Ct} = \frac{F_u}{A}$$

Dove A è l'area della sezione trasversale al provino determinata dalle dimensioni iniziali misurate.



[Fig.20] Grafico carico deformazione

Nel rapporto di prova va inoltre specificato il modo di rottura, cioè se la rottura è avvenuta nell'anima o nello strato di adesione. Il modulo E a trazione dell'anima viene calcolato mediante la seguente formula:

$$E_{Ct} = \frac{F_u d_c}{w_u A}$$

Dove w_u è lo spostamento ideale al carico di rottura basato sulla parte lineare del grafico di figura 20.

4.4 Resistenza e modulo a compressione del materiale dell'anima

Questa prova misura la resistenza a compressione (f_{Cc}) e il modulo E del materiale dell'anima con il provino all'interno dei piatti per compressione del dinamometro [Fig.21].



[Fig.21] Prova di compressione

La velocità di deformazione deve avere un valore minimo dell'1% dello spessore (d_c) al minuto e non deve essere superiore al 3% al minuto. La prova può considerarsi terminata quando si raggiunge il carico di rottura o una deformazione relativa specificata, che deve essere superiore al 10% dello spessore. Si ottiene anche in questo caso un grafico carico-deformazione [Fig.20] e la resistenza a compressione viene calcolata con la seguente formula:

$$f_{Cc} = \frac{F_u}{A}$$

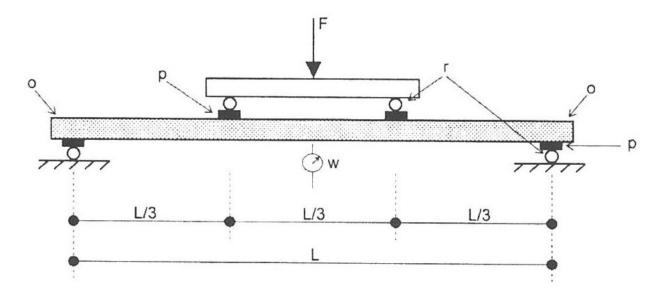
Dove F_u è il carico di rottura o il carico alla deformazione relativa scelta e A è l'area della sezione trasversale del provino. Il modulo E a compressione dell'anima viene calcolato tramite questa formula:

$$E_{Cc} = \frac{F_u d_c}{w_u A}$$

Dove w_u è lo spostamento ideale al carico ultimo basato sulla parte lineare del grafico.

4.5 Resistenza e modulo a taglio del materiale dell'anima

Questa prova determina la resistenza a taglio e modulo a taglio del materiale dell'anima. Si misura il carico ultimo sopportato dal provino mentre avviene la rottura e viene calcolato il modulo a taglio dal grafico carico-deformazione. Per questa prova si utilizzano dei piatti di acciaio di distribuzione del carico al di sotto dei punti di carico e al di sopra degli appoggi [Fig.22].



[Fig.22] Lo schema della prova di taglio

F è il carico applicato, r sono i rulli di raggio 15 mm, w è la deformazione misurata e p sono i piatti metallici di distribuzione del carico di larghezza L_s. La luce L deve essere scelta in modo tale da ottenere una rottura a taglio, ma tenendola il più grande possibile.

La velocità di carico deve essere uniforme e tale da causare la rottura a taglio dopo un tempo compreso tra 1 e 5 minuti dall'inizio della prova [Fig.23-24].



[Fig.23-24] La prova di taglio e la tipica rottura a taglio di un pannello

E' di fondamentale importanza che il provino si spezzi completamente, per cui bisogna evitare incurvamenti e flessioni senza alcuna rottura definitiva.

La resistenza a taglio ultima del materiale dell'anima viene calcolata dal massimo carico raggiunto in un provino rotto per taglio mediante la seguente formula:

$$f_{Cv} = k_v \frac{F_u}{2Be}$$

Dove F_u è il carico ultimo, B è la larghezza misurata del provino, "e" è la profondità misurata tra gli assi baricentrali delle facce e k_v è il fattore di riduzione per estremità tagliate nell'anima preformata. Per i pannelli con materiale dell'anima schiumato in situ k_v è pari ad uno, altrimenti è definito come la minima larghezza del materiale dell'anima non tagliato attraverso una linea di estremità tagliate diviso l'intera larghezza del pannello. Il rapporto di prova deveriportare il valore caratteristico per la resistenza a taglio in MPa, la luce e il modulo a taglio del materiale dell'anima Gc, calcolato dalla pendenza della parte rettilinea del grafico carico-deformazione.

Modulo a taglio $G_c = \frac{\Delta F L}{6A_c \Delta w_s}$

Deformazione a taglio $\Delta w_s = \Delta w - \Delta w_b$

Deformazione a flessione $\Delta w_b = \frac{\Delta F L^3}{56,34 B_S}$

Rigidità flessionale $B_s = \frac{E_{F_1} \times A_{F_1} \times E_{F_2} \times A_{F_2}}{E_{F_1} \times A_{F_1} + E_{F_1} \times A_{F_2}} e^2$

Dove E_{F1} è il modulo E della faccia superiore, E_{F2} quello della faccia inferiore, A_{F1} è l'area misurata della sezione trasversale della faccia superiore in base allo spessore misurato dell'acciaio, A_{F2} di

quella inferiore, Δw è la deformazione a metà luce per un incremento del carico ΔF tratto dalla pendenza della parte lineare del grafico, d_c è la profondità del materiale dell'anima, A_c è l'area della sezione trasversale dell'anima in base alla profondità misurata d_c , L è la luce del provino alla rottura a taglio [16].

4.6 Le prove ITT

L'azienda nel 2012 ha eseguito presso il laboratorio tedesco ISFW le prove ITT. L' ISFW si è occupato di studiare i prodotti ed ha elaborato due fascicoli, uno contenente tutti i dati e i risultati che sarebbero stati usati per le prove successive e un altro con tutte le procedure e i calcoli svolti per raggiungere i risultati descritti. Questo ha permesso di certificare i vari prodotti della Nav-System. Con il passare del tempo e per migliorare la produzione e la qualità dei pannelli sono avvenute alcune variazioni di materie prime e di formulazione. Questo ha di fatto migliorato alcune proprietà dei pannelli e ha fatto sì che i risultati delle prove FPC interne tendevano ad essere sempre migliori di quelli delle prove ITT certificate nel 2012. La normativa stabilisce che in questi casi può essere effettuato un programma di prova abbreviato, schematizzato in Fig.25, per controllare le precedenti ITT e, nel caso ci siano variazioni, formularne delle nuove.

	Caratteristica	Metodo di prova	Tipo di prova	Spessore del pannello sottoposto a prova	Numero minimo di provini ITT	Criteri di conformità
5.2.1.2	Resistenza e modulo a taglio	Punti A.3 o A.4	ITT	Massimo	3	$G_{\mathbb{C}}$ e $f_{\mathbb{C}^{\vee}} \ge \text{valore originario}$
5.2.1.3	Coefficiente di scorrimento ^{c)}	Punto A.6	ITT	Massimo	1	[Numero ≤ valore originario]
5.2.1.4	Resistenza e modulo a compressione	Punto A.2	ITT	Massimo	6	E_{Cc} e $f_{Cc} \ge valore$ originario
5.2.1.6	Resistenza a trazione trasversale al pannello: (e modulo ^{b)})	Punto A.1	ІТТ	Massimo	3	E_{Ct} e $f_{Ct} \ge$ valore originario
5.2.1.6	Resistenza a trazione trasversale al pannello a temperature elevate (f _{Ct})	Punto A.1.6	ІТТ	Massimo	1	E_{Ct} e $f_{Ct} \ge$ valore originario
5.2.1.7	Resistenza al momento flettente (M_u) e tensione di corrugamento	Punto A.5	ITT	Massimo	1	[Numero ≥ valore originario]

[Fig.25] Il programma di prove abbreviato per le ITT

Nel presente lavoro di tesi sperimentale è stato quindi svolto un primo lavoro di esecuzione e registrazione delle varie prove giornaliere effettuate sui pannelli prodotti nel corso di 6 mesi e

successivamente i vari risultati sono stati analizzati e catalogati al fine di verificare la possibilità di stabilire dei nuovi valori per le prove ITT.

La lista delle varie caratterizzazioni effettuate è riportata nei paragrafi da 3.2 a 3.5.

Questo è stato effettuato suddividendo i campioni di pannelli prodotti in base al tipo di schiuma, PIR o PUR, alla funzione di copertura o parete, e allo spessore. Tutti i vari pannelli prodotti sono quindi stati suddivisi in famiglie per avere valori caratteristici dei materiali più uniformi, in quanto i parametri all'interno di una gamma di prodotti simili sono a volte molto diversi fra loro.

I campioni analizzati nelle prove di compressione sono riportati nella seguente Tabella 1.

Funzione	Schiuma	Nome	Spessore	Campioni analizzati
Copertura	PUR	Rain	20	3
Copertura	PUR	Rain	30	6
Copertura	PUR	Rain	40	6
Copertura	PUR	Rain	50	9
Copertura	PUR	Rain	60	6
Copertura	PUR	Rain	80	12
Copertura	PUR	Rain	100	12

[Tabella 1] Campioni di pannello utilizzati per le prove FPC di compressione

I campioni analizzati nelle prove di trazione sono riportati nella seguente tabella 2.

Funzione	Schiuma	Nome	Spessore	Campioni analizzati
Copertura	PUR	Rain	20	9
Copertura	PUR	Rain	30	24
Copertura	PUR	Rain	40	6
Copertura	PUR	Rain	50	9
Copertura	PUR	Rain	60	9
Copertura	PUR	Rain	80	15
Copertura	PUR	Rain	100	9
Copertura	PUR	Rain	120	9
Copertura	PUR	Rain	150	9

[Tabella 2] Campioni di pannello utilizzati per le prove FPC di trazione

4.6.1 Parte teorica di analisi dei dati statistici per le prove ITT

Le resistenze caratteristiche dei membri della famiglia devono essere determinate sulla base di una espressione di progetto idonea, " x_{des} ", che mette in relazione i risultati delle prove con tutti i parametri pertinenti. Tale espressione di progetto può essere, o basata sulle formule appropriate della meccanica strutturale, o determinata in modo empirico. L'espressione di progetto deve essere modificata per predire la resistenza misurata il più accuratamente possibile adeguando i coefficienti al fine di ottimizzare la correlazione. Per calcolare lo scarto tipo, x_n , ogni risultato della prova, x, dovrebbe prima essere normalizzato dividendolo per il corrispondente valore predetto dall'espressione di progetto. Per una famiglia di almeno 4 prove, la resistenza caratteristica R_k , deve essere calcolata utilizzando la seguente formula:

$$R_k = x_p = e^{(\bar{y} - k\sigma_y)}$$

Dove x_p è il valore frattile 5% della popolazione, \bar{y}_n è il valore medio di y, k è il valore frattile ed è tabulato, [Tab.3] e σ_y è lo scarto tipo di y:

$$y = L_n(x)$$

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n L_n(x_i)$$

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{1}{1-n} \sum_{i=1}^n (L_n(x_i) - \bar{y})^2}$$

Numero di provini (n)	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	30	60	100
k _a	3,15	2,68	2,46	2,34	2,25	2,19	2,14	2,10	1,99	1.93	1,87	1,80	1,76

[Tab.3] La tabella con i valori di k

4.6.2 Parte sperimentale di analisi dei dati statistici per le prove FCP

Confrontando tutti i vari risultati delle prove giornalieri FPC con le ITT del 2012 dell'IFSW è stato riscontrato generalmente una buona corrispondenza. Solo i pannelli di copertura prodotti con la schiuma PUR a vari spessori presentano proprietà (prove FPC) costantemente più alte di quelle indicate nelle ITT del 2012, è stato quindi deciso di concentrare l'attenzione solo su questa famiglia di pannelli formulando nuovi valori ITT mediante il programma di prova abbreviato descritto e mostrato in precedenza.

Per questo sono stati riuniti e suddivisi tutti i risultati delle prove FPC effettuate nei mesi di gennaio, febbraio e marzo della classe di pannelli in PUR per copertura in base al tipo di prova effettuata, trazione e compressione, e allo spessore. Per avere un buon numero di prove da confrontare sono stati raggruppati gli spessori dei pannelli simili formando ulteriori sottofamiglie.

I dati sperimentali, valori ottenuti e numero di prove FPC, sono stati analizzati costruendo un opportuno foglio di calcolo excel (riportato per esempio in Tabella 4) utilizzando le formule riportate nel paragrafo precedente. In questo modo è stato possibile ottenere direttamente il nuovo valore ITT. Questi fogli di lavoro sono basati interamente sulla scelta dell'espressione di progetto, "x_{des}", impostato semplicemente sulla media aritmetica di tutte le prove prese in esame per ogni famiglia.

	CALCOLO D	EL VALOI	RE DELLA F	ORZA DI TRA	AZIONE		
	Valore (kPa)	Xdes	xn	yn=LN(XN)	yn medio	(LN(Xn-Ynmedio) ²	K
1	0,133	0,107	1,2389765	0,2142857	-0,011	0,051	1,99
1	0,111		1,0340330	0,0334667		0,002	
1	0,136		1,2669234	0,2365914		0,061	
1	0,092		0,8570364	-0,1542749		0,021	
1	0,099		0,9231772	-0,0799340		0,005	
1	0,099		0,9231772	-0,0799340		0,005	
1	0,090		0,8384052	-0,1762538		0,027	
1	0,127		1,1830828	0,1681236		0,032	
1	0,097		0,9036145	-0,1013525		0,008	
1	0,099		0,9222457	-0,0809436		0,005	
1	0,090		0,8384052	-0,1762538		0,027	
1	0,127		1,1830828	0,1681236		0,032	
1	0,090		0,8384052	-0,1762538		0,027	
1	0,120		1,1178736	0,1114283		0,015	
1	0,100		0,9315613	-0,0708933		0,004	
15						0,322	
	n	15					
	n - 1	14					
	sigma=	0,151609					
	Xp	0,078526					
	Media arit	0,107					

[Tab.4] Un esempio del file di calcolo excel per la determinazione ITT

I risultati ottenuti sui vari pannelli di spessore diverso sono riportati in Tabella 5.

Tipo di prova	Famiglia di spessori (mm)	Numero di provini	Vecchie ITT (kPa)	Risultati ottenuti (kPa)
Compressione	20-60	30	0,07	0,088
Compressione	80-100	24	0,07	0,082
Trazione	20-40	39	0,08	0,081
Trazione	50-60	18	0,09	0,086
Trazione	80	15	0,09	0,078
Trazione	100-150	27	0,08	0,070

[Tab.5] Il confronto dei risultati

I pannelli per ogni famiglia di spessori mostrano proprietà alla compressione migliori rispetto alle precedenti ITT del 2012, mentre i risultati delle prove di trazione sono leggermente inferiori alle precedenti, nonostante ogni singolo valore FPC sia maggiore del precedente risultato ITT.

Questo è dovuto al fatto che alcuni valori sperimentali erano troppo distanti dalla media aritmetica e ciò ha influito negativamente sul calcolo finale del risultato.

In Tabella 4 è possibile osservare, per esempio, quanto affermato: il valore finale x_p risulta molto più basso della media aritmetica.

Questi valori sono andati ad aumentare la deviazione standard dei vari risultati e quindi a peggiorare la media statistica. La normativa UNI EN 14509 prevede che il 10% dei provini, e quindi delle prove, possano essere scartate in caso di risultati che si discostano eccessivamente dalla media. A causa dell'esiguo numero di campioni testati durante il periodo di tesi, per pannello e per spessore, non è stato però possibile scartare nessun dato (secondo norma). Questo ha portato nel caso delle prove di trazione a una deviazione standard troppo elevata che non ha consentito di migliorare la marcatura CE nonostante gli ottimi risultati ottenuti.

In conclusione, i risultati ottenuti, per quanto riguarda le prove di compressione, sono risultati ottimali e per questo l'Azienda ha modificato le proprie ITT del 2012 aggiornandole con i nuovi dati ottenuti (Tab 5) in questo lavoro di Tesi sperimentale. Di conseguenza sono state modificate e aggiornate anche le DoP nei cataloghi di vendita e nella marcatura CE.

Capitolo 5 Le prove di reazione e resistenza al fuoco

5.1 Introduzione

Il poliuretano espanso rigido appartiene alla famiglia dei materiali plastici termoindurenti, che presentano notevoli differenze rispetto ai materiali termoplastici, sia in termini di processabilità, sia in termini di comportamento.

- Termoindurenti, sono materiali plastici reticolati, in cui i legami covalenti sono termicamente
 irreversibili. Le macromolecole sono legate tra loro da reticolazioni che si formano durante il
 processo produttivo e che donano al materiale una forma definitiva. I termoindurenti una volta
 formati non possono quindi essere fusi o subire rammollimenti.
- Termoplastici, sono materiali plastici lineari o ramificati, ma mai reticolati, che possono subire dei cambiamenti di fase come rammollimento e fusione. Di conseguenza possono essere modellati successivamente alla prima trasformazione in manufatti. Sono molto più diffusi dei termoindurenti.

Essendo un materiale termoindurente, il poliuretano espanso rigido può essere impiegato, in condizioni di esercizio continue, in un range di temperature molto ampio che va dai -40/-30 °C fino ai 90/100 °C. Inoltre alcuni pannelli sandwich possono resistere per brevi periodi anche a temperature superficiali di 250 °C senza subire danni o rammollimenti. Questa caratteristica è particolarmente importante nell'applicazione degli isolanti in copertura, sotto manti impermeabili che richiedono la sigillatura a caldo.

Anche in fase di combustione il poliuretano non fonde, non rilascia gocce o particelle ardenti e durante le fasi di pirolisi e carbonizzazione mantiene sostanzialmente intatta la sua struttura fisica. La temperatura di autoaccensione delle schiume poliuretaniche è di circa 400 °C, mentre la sua fase di carbonizzazione inizia intorno ai 370-400 °C.

5.2 Combustione e incendio

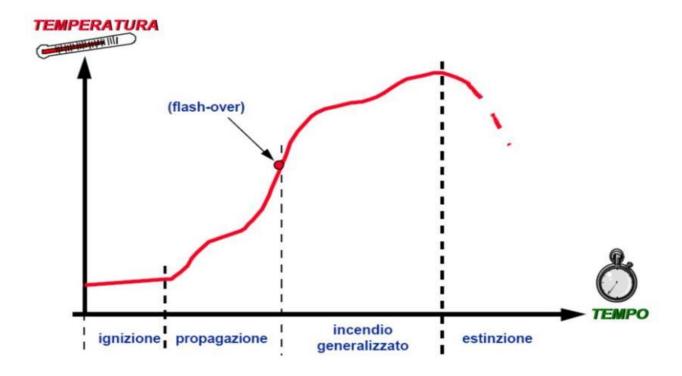
La combustione è una reazione chimica di ossidazione, con sviluppo di luce e calore. Affinché la reazione di ossidazione dia luogo ad una combustione devono essere coinvolti un comburente, l'ossigeno dell'aria, sostanze combustibili, che, nel corso della reazione, si ossidano legandosi agli atomi dell'ossigeno, e una fonte di innesco. Qualsiasi combustione non controllata dall'uomo è classificabile come incendio. I fattori indispensabili per la combustione possono essere schematizzati

graficamente nel triangolo dell'incendio. Lo schema grafico del triangolo indica che le condizioni che danno luogo ad un incendio si trovano solo all'interno della sua area. [Fig.26]



[Fig.26] Il triangolo dell'incendio

Durante la combustione le molecole di ossigeno si combinano con gli atomi di una sostanza combustibile, nel caso più comune carbonio e idrogeno, e danno luogo a molecole di ossido di carbonio (CO), di anidride carbonica (CO₂), di acqua e di altri composti che formano i prodotti della combustione. In ogni incendio si possono individuare 4 fasi: innesco, propagazione, sviluppo ed estinzione [Fig.27].



[Fig.27] Il grafico che mostra le varie fasi di un incendio

Durante le fasi di innesco e propagazione le fiamme sono ancora localizzate e le temperature sono molto variabili all'interno dell'ambiente. La durata di queste due fasi è legata a diversi fattori: la

geometria e la ventilazione del locale, la quantità e l'eventuale contatto tra i materiali combustibili e le loro proprietà di reazione al fuoco. Al raggiungimento del flash over la miscela di gas infiammabili propaga rapidamente le fiamme. La temperatura media è di circa 1000 °C e tutti i materiali combustibili bruciano ed alimentano l'incendio. La fase di declino o estinzione inizia dopo il raggiungimento della temperatura massima. L'incendio si considera estinto quando la temperatura dell'ambiente scende intorno ai 300 °C circa.

5.3 Reazione e resistenza al fuoco

I termini di reazione e resistenza al fuoco costituiscono i concetti fondamentali che stanno alla base delle diverse normative che analizzano il comportamento al fuoco dei materiali. Per comportamento al fuoco si definisce l'insieme delle trasformazioni chimico-fisiche di un materiale o di un elemento di costruzione sottoposto all'azione del fuoco. Esso varia sensibilmente, nei prodotti in poliuretano espanso rigido, in funzione di diversi fattori, come il tipo di schiuma e la formulazione adottata, la presenza o meno di rivestimenti e il loro comportamento al fuoco. Le definizioni di reazione al fuoco e di resistenza al fuoco sono:

- La reazione al fuoco indica il grado di partecipazione di un materiale combustibile al fuoco al quale è sottoposto;
- La resistenza al fuoco rappresenta l'attitudine di una struttura o di un elemento di compartizione a conservare, durante un periodo determinato di tempo, la stabilità, la tenuta e l'isolamento richiesto.

La resistenza al fuoco delle strutture viene individuata dalla sigla "REI" scomponibile nei seguenti elementi:

- R = Stabilità: capacità di un elemento da costruzione a conservare, per un determinato periodo di tempo, le sue caratteristiche sotto l'azione del fuoco.
- E = Tenuta: la struttura non consente il passaggio di fiamme e vapori e gas sul lato non esposto all'incendio.
- I = Isolamento termico: la struttura è in grado di ridurre, entro un dato limite, la trasmissione del calore sul lato non esposto all'incendio.

Il valore di resistenza al fuoco si esprime convenzionalmente in minuti primi, da un minimo di 15 ad un massimo di 360 (esempio REI 30 e REI 360). Le prestazioni di resistenza al fuoco possono essere determinate in base ai risultati di prove sperimentali, o ai risultati di calcoli analitici. Essa è richiesta

agli elementi strutturali e di compartimentazione in quanto questa prestazione serve ad evitare il crollo dell'edificio e a contenere l'incendio nell'ambiente in cui si è sviluppato. La definizione di resistenza al fuoco può essere applicata solo a quei materiali impiegati come struttura, ad esempio murature, travi o porte tagliafuoco, per tutti gli altri utilizzi occorre valutare la prestazione di reazione al fuoco.

L'unione europea ha sviluppato e regolamentato un sistema di classificazione per le prove di reazione al fuoco, suddiviso in sette Euroclassi, A1, A2, B, C, D, E, F, che vengono attribuite ad ogni materiale e manufatto sottoponendo i materiali a vari test, che valutano principalmente cinque parametri:

- La rapidità di innesco
- La velocità di sviluppo dell'incendio
- La propagazione laterale della fiamma
- La velocità di crescita dell'opacità dei fumi
- Il rilascio di parti infiammate e il gocciolamento

Le metodologie di prova utilizzate sono espressamente e dettagliatamente normate. Alcune di queste norme erano già utilizzate precedentemente, altre, come ad esempio la UNI EN 13823 [17], o test SBI-Single Burning Item, che permette l'attribuzione della classe di un pannello, sono state ideate appositamente. Occorre sottolineare che il sistema delle Euroclassi è obbligatorio per tutti i prodotti sottoposti a marcatura CE ed è destinato a sostituire tutti i sistemi di classi delle varie nazioni europee.

5.4 Resistenza al fuoco

L'obiettivo della determinazione della resistenza al fuoco è quello di valutare il comportamento di un campione di un elemento costruttivo di un edificio sottoposto a precise condizioni di temperatura e pressione. Il metodo permette di quantificare la capacità di un elemento di resistere all'esposizione ad alte temperature fissando criteri che consentono di valutarne le funzioni, tra le altre, di capacità portante (per evitare crolli), di confinamento dell'incendio e di trasmissione del calore.

La resistenza al fuoco del campione in prova è espressa dal tempo durante il quale sono soddisfatti criteri appropriati. I tempi così ottenuti sono una misura dell'idoneità e della resistenza della costruzione in caso d'incendio.

5.4.1 Parte teorica

L'apparecchiatura utilizzata per eseguire la prova è costituita essenzialmente da quanto segue:

- Un forno appositamente progettato per sottoporre il campione alle condizioni di prova.
- Un'attrezzatura di comando che consente di controllare la temperatura del forno.
- Un'attrezzatura di comando che consente di controllare e registrare la pressione dei gas caldi all'interno del forno.
- Un telaio nel quale deve essere montata la costruzione in prova adatto al forno in maniera tale che si possano sviluppare appropriate condizioni di riscaldamento, di pressione e di sostegno.
- Un dispositivo per caricare e vincolare a seconda delle esigenze il campione di prova, compreso il comando ed il controllo del carico.
- Alcune termocoppie per misurare la temperatura nel forno, sulla faccia non esposta del campione di prova, e se necessario all'interno del campione di prova.
- Uno strumento per misurare lo spostamento del campione di prova.
- Un dispositivo per valutare la tenuta e per stabilire la conformità ai criteri di prestazione.
- Uno strumento per misurare il tempo trascorso.
- Uno strumento per misurare la concentrazione di ossigeno nei gas del forno.

La temperatura media del forno in gradi Celsius deve essere sorvegliata e regolata in modo da seguire la curva di riscaldamento dettata dalla seguente funzione:

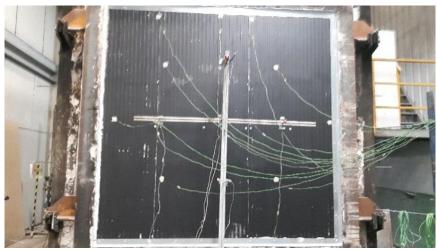
$$T = 345 \log(8t + 1) + 20$$

5.4.2 Parte sperimentale

Le prove di resistenza al fuoco sono state effettuate presso un laboratorio specializzato di Azpeitia in Spagna. I pannelli preparati durante il presente lavoro di Tesi Sperimentale sono stati inviati in Spagna e montati seguendo le istruzioni della norma UNI EN 13823, dal sottoscritto e da alcuni addetti della Nav-System. I pannelli sono stati montati all'interno del telaio del forno formando una

parete di dimensioni 3 x 3 metri, sulla quale sono state applicate, sia sulla parte esposta al fuoco che su quella non esposta le varie termocoppie [Fig.28-29].





[Fig.28-29] Il lato della parete esposta al fuoco e il lato non esposta con le termocoppie

Sono stati testati queste due tipologie di pannello:

- Pannello di parete con schiuma PIR e lamiera in acciaio da 0,5 mm, Wet 120 mm.
- Pannello di parete con schiuma PIR e lamiera in acciaio da 0,5 mm. Ice 220 mm.

I risultati ottenuti nelle prove sono riportati in Tabella 6 e 7.

Minuto	Wet 120: Osservazioni
0	Inizio della prova, temperatura iniziale di 14°C
10	Prosegue senza incidenti, non si nota alcuna uscita di fumo
43	Fuoriuscita di fumo dalla parte superiore del giunto destro
47	Fuoriuscita di fumo dalla parte superiore del giunto sinistro
52	Rilevate temperature superiori a 200°C, fallito il criterio isolamento, prova terminata

[Tab.6] Risultati e descrizione della prova del pannello Wet 120

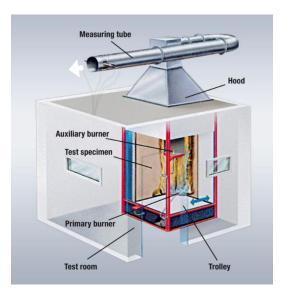
Minuto	Ice 220: Osservazioni
0	Inizio della prova, temperatura iniziale di 22,5°C
3	Fuoriuscita di abbondante fumo nel perimetro
9	Fuoriuscita di fumo dalla parte superiore dei giunti
17	Fuoriuscita di fumo a metà del giunto sinistro
44	Fuoriuscita di fumo denso adiacente alla termocoppia 9
	La termocoppia 9 rileva temperature superiori a 200°C, fallito il criterio isolamento, prova
60	terminata

[Tab.7] Risultati e descrizione della prova del pannello Ice 220

Siccome i pannelli testati hanno resistito rispettivamente 52 e 60 minuti, le certificazioni ottenute sono EI 45 ed EI 60, la lettera R non è stata attribuita poiché fa riferimento ad elementi di costruzione portanti, non a pannelli autoportanti come quelli testati. I nuovi risultati ottenuti sono stati quindi inseriti nei nuovi cataloghi Nav System del 2018.

5.5 Il test SBI UNI EN 13823

La prova SBI [Fig.30] è un test di media scala che riproduce lo scenario di un incendio che si sviluppa da un singolo oggetto in combustione posto in prossimità dell'angolo della stanza. Le prestazioni vengono valutate principalmente in base alla curva di rilascio di calore (RHR, Rate of Heat Realese, calcolato in funzione del consumo di ossigeno) e alla rapidità di crescita dell'incendio (FIGRA, Fire Growth Index).



[Fig.30] La rappresentazione del test SBI

Questo test considera anche, come parametro aggiuntivo, la produzione di fumi, misurata da gruppi ottici posti all'interno del tubo di estrazione della cappa che raccoglie i prodotti della combustione.

La prestazione è indicata dalla lettera "s", per la quale sono previsti tre livelli di prestazione, s1, s2 e s3. Per attribuire tali livelli si valutano due parametri, SMOGRA (Smoke Rate Growth) che è la massima velocità di sviluppo fumi e TSP_{600s} (Total Smoke Production), cioè la quantità di fumo sviluppata nei primi 600 secondi della prova.

5.5.1 Parte teorica

L'apparecchiatura di prova è composta da:

- Un sistema ottico.
- Uno strumento di analisi di O₂ e CO₂.
- Un sistema di acquisizione dati.
- Una bilancia a piattaforma.
- Un calibro digitale.
- Una camera climatica.
- Un metro a nastro metallico.

Il tasso di crescita dell'incendio FIGRA è il massimo del rapporto tra la velocità di sviluppo del calore da parte del provino e il tempo a cui si osserva tale massimo, per cui maggiore è il valore di FIGRA più sarà rapida la liberazione di una data quantità di potenza termica da parte del materiale.

Il Total Heat Realese 600, o THR 600, è il calore totale prodotto dalla combustione nei primi 600 secondi di esposizione al bruciatore di prova. Con questo parametro si valuta il contributo all'incendio del materiale in termini di energia rilasciata.

SMOGRA, analogamente a FIGRA, è il massimo del rapporto tra la velocità di sviluppo del fumo da parte del provino e il tempo a cui si osserva tale massimo, è il parametro per valutare la dinamica dello sviluppo di fumo. Maggiore è il valore, più rapida sarà la liberazione di una data quantità di fumo da parte del materiale.

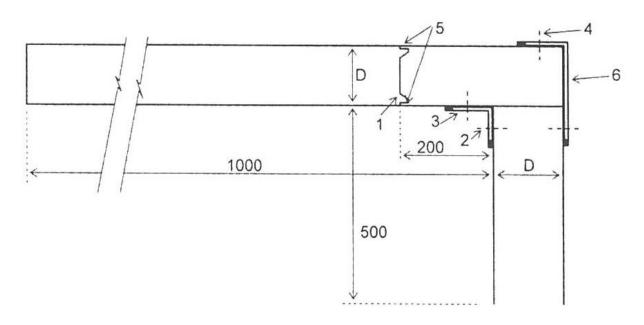
Il TSP 600 è la quantità totale di fumo prodotta nei primi 600 secondi della prova.

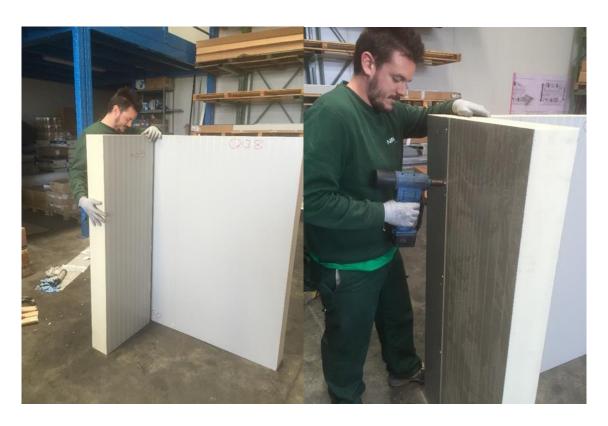
5.5.2 Parte sperimentale

Tutti i pannelli sandwich prodotti devono essere sottoposti a prova nell'apparecchiatura in maniera verticale con un giunto verticale tra pannello e pannello sul lato lungo. La norma UNI EN 13823 descrive accuratamente le dimensioni del provino per il test [Figura 31] e come eseguire il montaggio [Fig.32-33].

- D Spessore del pannello
- 1 Giunto del pannello con tenute applicate in fabbrica
- Viti o rivetti a scomparsa ogni 400 mm
- 3 Lattoneria dell'angolo interno
- 4 Viti o rivetti a scomparsa ogni 400 mm
- 5 Viti, rivetti a scomparsa o piatto di fissaggio
- 6 Lattoneria dell'angolo esterno

Dimensioni in millimetri





[Fig.31-32-33] Le istruzioni da norma e la fase di montaggio

La norma per un intera famiglia di pannelli prevede che siano eseguite almeno tre prove, dalla singola durata di 20 minuti, sia sullo spessore minimo che sullo spessore massimo. Per questo motivo sono stati prima di tutto prodotti e montati tutti i diversi provini necessari ed eseguite le singole prove SBI. Queste sono state effettuate durante il presente lavoro di Tesi Sperimentale presso l'Istituto Giordano, un laboratorio specializzato e certificato per questa tipologia di test [Fig.34-35-36] [18].



[Fig.34-35-36] L'inizio, lo svolgimento e la conclusione di una tipica prova SBI

I pannelli testati sono i seguenti:

- Pannello di parete con schiuma PIR e lamiera in alluminio da 0,45 mm, Twister 40 mm.
- Pannello di parete con schiuma PIR e lamiera in alluminio da 0,45 mm, Twister 150 mm.
- Pannello di copertura con schiuma PIR e lamiera in alluminio da 0,45 mm, Rain 30 mm.
- Pannello di copertura con schiuma PIR e lamiera in alluminio da 0,45 mm, Rain 150 mm.

I principali risultati ottenuti di FIGRA in W/s, THR 600 in MJ, SMOGRA in m²/s² e TSP 600 in m² sono riportati, per ogni tipo di pannello, in Tabella 8-9-10 e 11.

Twister 40	Provino 1	Provino 2	Provino 3	Media
FIGRA	66	68	61	65
THR 600	3,6	4,1	3,8	3,8
SMOGRA	19	16	14	16,3
TSP 600	133	143	131	136

[Tab.8] Risultati delle prove SBI dei pannelli Twister 40

Twister 150	Provino 1	Provino 2	Provino 3	Media
FIGRA	49	42	39	43
THR 600	4,2	3,4	3,4	3,7
SMOGRA	14	14	12	13,3
TSP 600	102	94	105	100

[Tab.9] Risultati delle prove SBI dei pannelli Twister 150

Rain 30	Provino 1	Provino 2	Provino 3	Media
FIGRA	51	70	53	58
THR 600	3,2	4,2	3,6	3,7
SMOGRA	8	10	17	11,7
TSP 600	73	108	116	99

[Tab.10] Risultati delle prove SBI dei pannelli Rain 30

Rain 150	Provino 1	Provino 2	Provino 3	Media
FIGRA	42	24	40	35
THR 600	3,6	2,1	3	2,9
SMOGRA	4	4	11	6,3
TSP 600	68	59	85	71

[Tab.11] Risultati delle prove SBI dei pannelli Rain 150

Tutti i pannelli testati sono classificabili in classe B, dato che FIGRA \leq 120 W/s e THR $600 \leq$ 7,5 MJ.

Per quanto riguarda il rilascio di fumi invece rientrano nella classe s2, poiché SMOGRA \leq 180 m²/s² e TSP $600 \leq 200$ m². Per essere classificati in classe s1 i campioni avrebbero dovuto mostrare valori di SMOGRA e TSP 600 rispettivamente inferiori a 30 m²/s² e 50 m².

I pannelli in esame rispettano il parametro SMOGRA per la s1, ma purtroppo la quantità di fumi prodotta è stata troppo elevata per cui la loro classe può essere solo la s2, che era comunque l'obbiettivo prefissato all'inizio dello studio e del lavoro di tesi.

Capitolo 6 Il confronto fornitori

6.1 Introduzione

Per produrre pannelli sandwich in poliuretano sono necessarie le seguenti materie prime, lamiera, poliolo, isocianato, additivi, agenti espandenti e catalizzatori, che sono state descritte nei capitoli precedenti. Tutte queste materie prime vengono acquistate da fornitori esterni alla Nav-System, e vengono consegnate e stoccate in magazzino in attesa di essere utilizzate nel ciclo produttivo con formulazioni di proprietà.

L'azienda acquista queste materie prime da vari fornitori sia italiani sia esteri. Nel corso del tempo, è stata riscontrata una leggera differenza di prestazioni tra le formulazioni che utilizzano le stesse materie prime ma provenienti da diversi fornitori. Per questo motivo, nell'ultima parte del lavoro sperimentale e dell'elaborato sono state confrontate le materie prime provenienti da due diversi fornitori, allo scopo di studiarne le proprietà ed ottimizzare le formulazioni e di conseguenza le prestazioni.

Il lavoro è stato impostato realizzando due pannelli identici per tipologia e spessore, ma prodotti con poliolo e isocianato provenienti dai due differenti fornitori. I pannelli sono stati prodotti, su impianto industriale, nell'arco della stessa giornata per limitare eventuali differenze ambientali che possono influire nella prova. I pannelli in esame sono stati così denominati:

- Pannello di parete con schiuma PIR e lamiera in acciaio da 0,5 mm, Ice 200, fornitore H.
- Pannello di parete con schiuma PIR e lamiera in acciaio da 0,5 mm, Ice 200, fornitore S.

Su questi pannelli sono state eseguite tutte le classiche prove FPC: densità, compressione, trazione e taglio. Infine, sono state studiate le proprietà di resistenza alla fiamma dell'anima in PIR mediante conocalorimetro. Allo scopo di valutare l'efficacia di uno strato protettivo di materiale ignifugo, un provino è stato ricoperto da una membrana di nanotessuto di nomex e le sue proprietà conocalorimetriche sono state confrontate con lo stesso materiale non ricoperto.

6.2 Le prove meccaniche

Nelle tabelle 12 e 13 sono riportati i risultati delle singole prove FPC eseguite in laboratorio per i due pannelli a confronto

Fornitore H	Densità (Kg/m³)	Compressione (kPa)	Modulo (Pa)	Trazione (kPa)	Modulo (Pa)	Taglio (kPa)	Modulo (Pa)
Prova numero 1	37,166	0,142	3,868	0,089	4,176	0,11	2,9
Prova numero 2	37,261	0,129	3,641	0,102	3,304	0,10	2,9
Prova numero 3	37,260	0,149	4,249	0,084	3,609	0,10	2,8
Prova numero 4						0,09	2,8
Prova numero 5						0,10	2,6
Prova numero 6						0,09	2,8
Media	37,229	0,14	3,9	0,09	3,7	0,10	2,8

[Tab.12] I risultati del pannello prodotto con le materie prime del fornitore H.

Fornitore S	Densità (Kg/m³)	Compressione (kPa)	Modulo (Pa)	Trazione (kPa)	Modulo (Pa)	Taglio (kPa)	Modulo (Pa)
Prova numero 1	37,898	0,164	4,017	0,183	2,989	0,08	2,5
Prova numero 2	38,134	0,165	4,381	0,164	2,690	0,07	2,8
Prova numero 3	38,172	0,156	4,018	0,160	2,993	0,08	2,6
Prova numero 4						0,07	2,6
Prova numero 5						0,08	2,5
Prova numero 6						0,07	2,6
Media	38,068	0,16	4,1	0,17	2,9	0,08	2,6

[Tab.13] I risultati del pannello prodotto con le materie prime del fornitore S.

Dai risultati ottenuti appare evidente che i pannelli prodotti utilizzando le materie prime del fornitore S siano quelli generalmente migliori. In particolare, presentano proprietà di compressione e densità leggermente superiori a quelle ottenute dai pannelli del Fornitore H, e proprietà nettamente migliori per le prove di trazione. Solo nelle prove di taglio mostrano risultati leggermente inferiori.

6.3 Il test al cono calorimetro

Il cono calorimetro è lo strumento da laboratorio più usato nel campo dei test alla fiamma di un materiale, grazie alla sua capacità di misurare diverse proprietà come indice di rilascio di calore, tempo di ignizione, calore effettivo di combustione e perdita di massa [Fig.37-38]. [19]



[Fig.37-38] Il cono calorimetro usato per i test

L'indice di rilascio di calore, o heat release rate (HRR), indica la variazione della potenza di rilascio termico in una reazione di combustione. Quando HRR cresce aumentano anche la temperatura ed il rateo di aumento della temperatura provocando una diminuzione della concentrazione di ossigeno. Proprio grazie a questo calo nella concentrazione di O₂ lo strumento è in grado di misurare HRR.

I campioni devono essere di dimensioni 100mm x 100mm e possono avere uno spessore massimo di 50 mm, prima di procedere con le misurazioni è anche necessario rimuovere la polvere dalla superficie del campione per evitare la presenza di particelle particolarmente infiammabili.

6.3.1 Parte teorica

Le misure sono state eseguite con porta campione in orientazione orizzontale, con avvolgimento contenitivo in foglio di alluminio, utilizzando la cornice del portacampione (edge frame) ma non la griglia di contenimento (retainer grid). Inoltre, prima di ogni misura è stato registrato il peso del campione con una bilancia analitica e lo spessore con un calibro. Il peso viene monitorato in continuo dallo strumento per calcolare la perdita di massa finale. Queste sono le condizioni operative a cui è stato settato lo strumento per lo studio del comportamento alla fiamma di ogni provino:

- Provini H1, H5 e S2: esposizione per 15 minuti ad un flusso di calore di 46 kW/m³, corrispondente a 750 ± 5 °C con sistema di innesco fiamma (arco elettrico) attivato all'inizio della misura.
- Provini **H2**, **H4** e **S1**: esposizione per 15 minuti ad un flusso di calore di 46 kW/m³, corrispondente a 750 ± 5 °C con sistema di innesco fiamma (arco elettrico) disattivato durante tutta la prova.
- Provino H6: schiuma rivestita con Nomex per cercare di ritardare la fiamma ed il tempo di ignizione. Esposizione per 15 minuti ad un flusso di calore di 25 kW/m³, corrispondente a 600 ± 5 °C con sistema di innesco fiamma (arco elettrico) attivato all'inizio della misura.
- Provino H7: esposizione per 15 minuti ad un flusso di calore di 25 kW/m³, corrispondente a 600 ± 5 °C con sistema di innesco fiamma (arco elettrico) attivato all'inizio della misura.

6.3.2 Parte sperimentale

I principali risultati ottenuti nelle prove al cono calorimetro sono riportati in tabella 14, 15 e 16.

750 °C con innesco	H1	Н5	S2
peak HRR (kW/m√)	118,24	132,63	129,04
t peak HRR (s)	10	11	10
mean HRR (kW/m⅓)	23,91	18,13	18,00
mean EHC (MJ/kg)	27,15	18,85	16,19
Total heat release (MJ/m/)	7,81	10,72	10,65
Initial mass (g)	6,68	6,7	7,2
Mass lost (g)	-0,0001	5,0261	5,8159
Mass lost (%)	-0,0016	75,0163	80,7764
HRR(360) (kW/m√)	24,62	24,28	22,54
EHC(360) (MJ/kg)	51,81	19,57	15,12
Time to ignition (s)	3	1	2
Time to flameout (s)	149	212	125

[Tab.14] I risultati dei test svolti a 750 °C con innesco

750 °C senza innesco	H2	H4	S1
peak HRR (kW/m√)	12,01	18,62	19,08
t peak HRR (s)	60	24	750
mean HRR (kW/m√)	7,34	7,16	10,86
mean EHC (MJ/kg)	9,69	9,97	12,43
Total heat release (MJ/m/)	6,50	6,36	9,68
Initial mass (g)	6,68	6,74	7,1
Mass lost (g)	5,9251	5,6392	6,8801
Mass lost (%)	88,6995	83,6677	96,9030
HRR(360) (kW/m1)	8,15	9,12	9,55
EHC(360) (MJ/kg)	6,42	7,52	7,28

[Tab.15] I risultati dei test svolti a 750 °C senza innesco

600 °C con innesco	H6 Nomex	H7
peak HRR (kW/m√)	87,98	86,90
t peak HRR (s)	14	16
mean HRR (kW/m√)	7,53	5,85
mean EHC (MJ/kg)	18,18	8,77
Total heat release (MJ/m/)	4,54	3,36
Initial mass (g)	6,8	6,68
Mass lost (g)	2,2076	3,3851
Mass lost (%)	32,4641	50,6753
HRR(360) (kW/m√)	8,99	7,44
EHC(360) (MJ/kg)	16,38	8,04
Time to ignition (s)	6	15
Time to flameout (s)	46	44

[Tab.16] I risultati dei test svolti a 600 °C con innesco

A 750 °C con l'innesco attivato i provini mostrano un tempo di ignizione molto veloce di uno o due secondi, e il materiale si incendia immediatamente. Questo è dovuto al fatto che ad una temperatura così alta la schiuma poliuretanica libera subito fumi di gas infiammabili che si infiammano. Al termine del test la maggior parte della massa del campione è stata persa, circa il 75-80%.

I provini testati a 750 °C senza innesco invece rilasciano solo questi fumi che causano un rigonfiamento del materiale ma non prendono fuoco. Questi campioni invece perdono quasi tutta la massa alla fine della prova, 85-95% circa.

Confrontando visivamente i provini H2 e H4 con S1 durante lo svolgimento della prova si può notare che S1 si espande molto di più dei provini H, questo rigonfiamento poi si attenua e porta ad una maggiore perdita di peso.

I residui del provino S1 poi prendono fuoco formando una piccola brace, infatti il picco dello HHR è a 750 secondi. [Fig.39]



[Fig.39] Il rigonfiamento della prova S1

Il diverso comportamento tra il materiale H e S è quindi evidente anche durante la prova al conocalorimetro. Questo porta a ritenere che il materiale H risulti termicamente migliore visto che perfino alla temperatura di 750 °C, senza innesco, non brucia.

I provini H6 e H7 sono stati testati a temperature minori, 600 °C, con l'innesco e infatti il tempo di ignizione è risultato leggermente ritardato e il materiale risulta bruciato solo superficialmente. Inoltre al termine della prova si nota una perdita di peso nettamente minore [Fig.40-41] e Tabelle precedenti.



[Fig.40-41] Il confronto fra H1 con Nomex, a sinistra, e H7, a destra.

Il provino rivestito di nanofibre di nomex (ignifugo) avrebbe dovuto donare al materiale migliori proprietà alla fiamma. Questo è avvenuto per alcune caratteristiche come la perdita di massa, ma non per altre. Questo è dovuto al fatto che il provino rigonfiandosi ha di fatto staccato il film protettivo di Nomex (solo di rivestimento e non adesivato alla superficie) facendo sì che si rompesse e permettendo ai gas di fuoriuscire. [20]

Capitolo 7 Conclusioni

Le principali conclusioni di questo lavoro di Tesi sperimentale sono riportate di seguito.

Sono state svolte tutte le prove meccaniche giornaliere (per almeno 3 mesi) su diversi campioni per verificare che i pannelli prodotti fossero conformi a quanto dichiarato nella marcatura CE e per valutare la possibilità di modificare le ITT mediante un metodo semplificato. Purtroppo l'esiguo numero di campioni esaminati per le prove di trazione rispetto ai dettami della norma non ha consentito di scartare il 10% dei valori troppo distanti dalla media aritmetica e questo ha portato a una deviazione troppo elevata.

I risultati ottenuti, per quanto riguarda le prove di compressione, sono risultati ottimali e per questo l'Azienda ha modificato le proprie ITT del 2012 aggiornandole con i nuovi dati ottenuti (Tab 5) in questo lavoro di Tesi sperimentale. Di conseguenza sono state modificate e aggiornate anche le DoP nei cataloghi di vendita e nella marcatura CE.

Per quanto riguarda le prove di reazione e resistenza al fuoco dei pannelli in PIR, la sperimentazione ha mostrato che i pannelli rientrano nella classe Bs2 che rappresenta un buon risultato per un pannello sandwich in schiuma poliuretanica.

Infine, sono stati confrontati due pannelli in PIR ottenuti a partire da materie prime di due fornitori differenti. Le proprietà meccaniche e di resistenza al fuoco e al calore ottenute mediante prove conocalorimetriche hanno messo in evidenza differenze significative tra le anime dei pannelli prodotti al variare del fornitore. Questo dimostra che occorre effettuare un controllo qualità molto più accurato in entrata per garantire prestazioni ottimali alle schiume poliuretaniche.

BIBLIOGRAFIA

- [1] T. van Oosten; PUR Facts; Amsterdam University Press; 2011
- [2] https://www.xpolymers.it/rim.html
- [3] www.whatischemistry.unina.it/it/maglpolyuretan.html
- [4] http://lschimica.unipr.it/Poliuretani.pdf
- [5] www.poliuretano.it/Poliuretano.html
- [6] R. Anni; Il poliuretano espando rigido per l'isolamento termico; Studio Emme; 2009
- [7] Linear Polyurethanes: Synthesis Methods, Chemical Structures, Properties and Applications" Di Piotr Król.
- $[8] \underline{www.giordano.it/Upload/contenuti/Lareazionealfuocodeimaterialieuroclassiemarcatura CE_3 intervento.pdf}$
- [9] Normativa europea su pannelli isolanti autoportanti a doppio rivestimento con parametri metallici UNI EN 14509 novembre 2013
- [10] Documento Nav-System S.p.A.; Descrizione attività Nav-System
- [11] Documento Nav-System S.p.A.; Produzione di materiali poliuretanici espansi rigidi
- [12] https://www.drakauk.com/CEMarkingAndDOP.html
- [13] http://www.fire-service.it/ninz/
- [14] http://antincendio-italia.it/classificazione-al-fuoco/
- [15] https://www.ppa-europe.eu/db/docs/13_4_Podleschny.pdf
- [16] Documento Nav-System S.p.A.; Le prove FPC
- [17] Normativa europea sulle prove di reazione al fuoco dei prodotti da costruzione UNI EN 13823:2014
- [18] https://www.giordano.it/3c-80-reazione-al-fuoco.php
- [19] http://www.noselab-
- ats.com/public/userfiles/catalogo/files/10097101_IT%20GA01%20Cone%20Calorimetrico.pdf
- [20] http://www.plastix.it/come-lantifiamma-ideale/