

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria chimica e dei materiali

***Relazione per la prova finale***  
***«Studio della compatibilità tra il poliolo vergine e quello  
ottenuto da riciclo chimico per la produzione di elastomeri  
poliuretanici»***

Tutor universitario: *Prof. Martina Roso*

Laureando: *Silvia Negrato mat. 2034499*

Padova, 13/11/2024

Il progetto ECOGRIP nasce con l'obiettivo di concepire una calzatura sportiva per il mondo outdoor ad alte prestazioni e a minor impatto ambientale: nello specifico si vuole permettere il riciclo del sistema costituito da suola e intersuola, sviluppandole in poliuretani elastomerici microcellulari con polioli da riciclo e studiando un sistema di incollaggio intelligente che favorisca il disassemblaggio. Nella fase precedente sono state individuate le formulazioni di poliuretani elastomerici per la produzione delle soles, che presentano proprietà migliorative rispetto ai riferimenti in gomma vulcanizzata.

Questo è un progetto europeo che prevede la collaborazione dell'Università degli Studi di Padova con l'Università degli Studi di Innsbruck, dove vengono svolti i test di scivolamento al tribometro e le analisi biomeccaniche, e l'azienda bellunese Dolomitcert, che si occupa della caratterizzazione fisico meccanica.

**Interreg**  
Italia-Österreich



Co-funded by  
the European Union

**EcoGRIP**

**universität  
innsbruck**  
Institut für  
Sportwissenschaft

 **DOLOMITCERT®**

La fase attuale del progetto consiste nell'ottimizzazione del processo per i formulati con polioli da riciclo e caricati con cellulosa e nella valutazione della processabilità su stampi a forma di suola.

Il punto di partenza dell'attività di tirocinio è stato un problema di separazione di fase osservato durante lo step di degasaggio sottovuoto: nelle ultime produzioni, infatti, si ottenevano campioni insoddisfacenti che presentavano chiari segni di demiscelazione. Pertanto si è agito in due direzioni: da una parte sulla miscelazione meccanica, dall'altra sulla produzione e sull'impiego di un diverso poliolo da riciclo che ha consentito uno studio di compatibilità.

Le soles prodotte sono poi state sottoposte a caratterizzazione fisico meccanica, comprensiva di misure di durezza, effettuate in laboratorio, misure di densità e test di resistenza all'abrasione, svolti da Dolomitcert.

Il formulato UREXTER T40565 / U16097 fornito da COIM S.p.A. prevede la suddivisione della miscela in due componenti: la prima è data dall'unione di Exter C1 T400, poliolo a base di poliesteri che si presenta solido a temperatura ambiente e ha  $nOH = 55 \frac{mg_{KOH}}{g}$ , e di Exter C2 T405. Quest'ultimo è una miscela liquida con  $nOH = 1690 - 1790 \frac{mg_{KOH}}{g}$ , contenente *chain extender*, che è un diolo a basso peso molecolare, ammine terziarie, che fungono da catalizzatori, e acqua, che è l'agente espandente della reazione.

Nei formulati con poliolo da riciclo chimico ne sono stati utilizzati due diversi, denominati PR1 e PR2, derivati da poliuretano flessibile di scarto tramite acidolisi: il primo è stato ottenuto adottando come glicole il Voranol 1447, mentre per il secondo è stato impiegato l'Exter C1 T400.

Parametro	Valore tipico	Unità di misura
Aspetto a temperatura ambiente	Solido / semisolido	-
Punto di fusione	80	°C
Tempo di fusione del materiale semisolido	12	hrs
Tempo di fusione del materiale solido	24	hrs
Viscosità a 35 °C	2000 ± 500	mPa*s
Densità alla temperatura di lavoro	1,17	g/cm <sup>3</sup>
Temperatura di lavoro	40-45	°C

**Tab. 1** Proprietà fisiche della componente poliolica

Poliolo	nOH [mg(KOH)/g]	n(acido) [mg(KOH)/g]	viscosità [Pa*s]
PR1	53	2	5,5
PR2	26,3	11,7	33

**Tab. 2** Proprietà chimico-fisiche dei polioli da riciclo chimico

Parametro	Valore tipico	Unità di misura
Numero di ossidrilico	34 - 39	mg(KOH)/g
Viscosità cinematica (25°C)	850 - 1190	cSt
Specific Gravity (SP) (25°C)	1,09	-

**Tab. 3** Proprietà chimico-fisiche del Voranol 1447

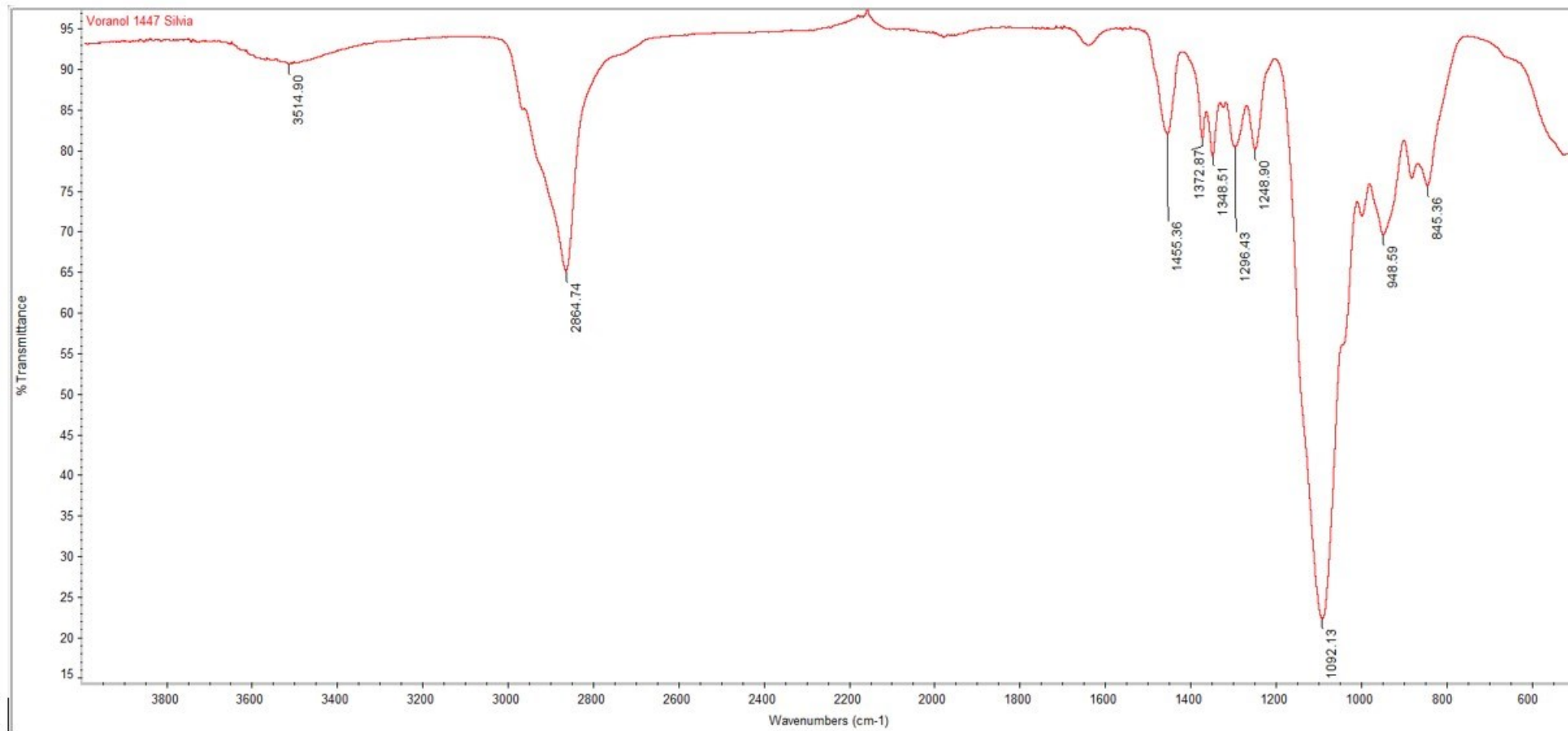
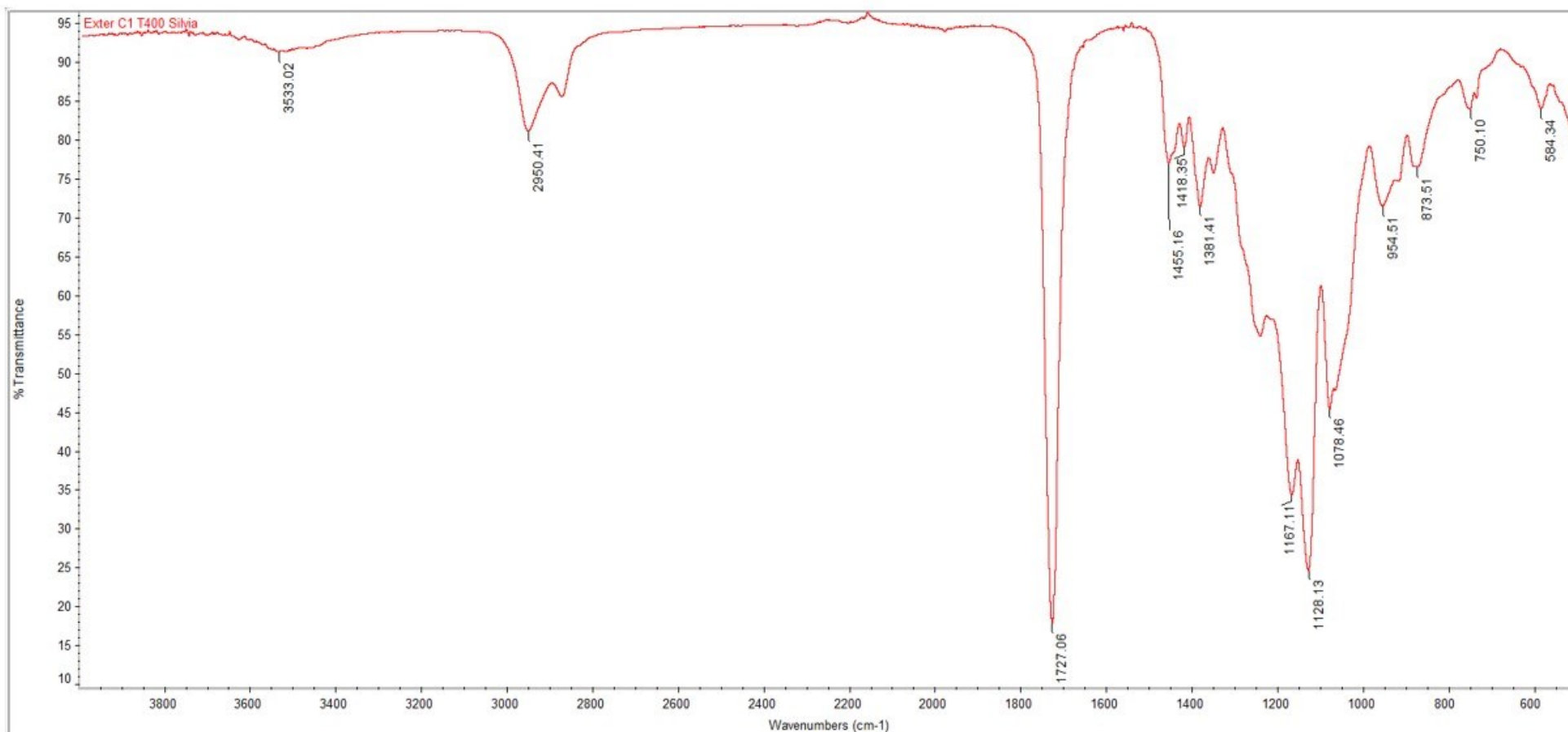


Fig. 2 Spettro IR del Voranol 1447



**Fig. 3** Spettro IR di Exter C1 T400

La seconda componente è il prepolimero isocianico URECOM 16097, composto biancastro che si presenta allo stato liquido a temperatura ambiente.

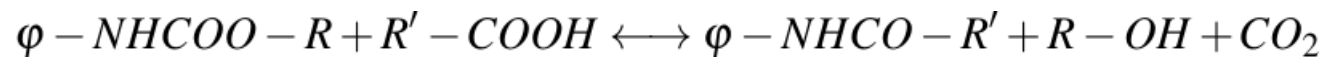
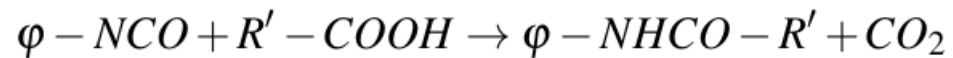
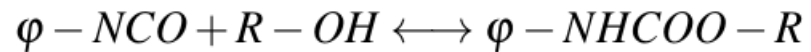
Nei formulati con poliolo da riciclo, si è resa necessaria l'aggiunta di glicole etilenico (MEG), un diolo, che è quindi ricco di gruppi ossidrilici ( $nOH = 1810 \frac{mg_{KOH}}{g}$ ) e consente una maggiore reticolazione, garantendo migliori proprietà meccaniche.

Le cariche inserite in alcuni formulati, con l'obiettivo di migliorarne le proprietà meccaniche, sono microfibre di cellulosa.

Parametro	Valore tipico	Unità di misura
Aspetto a temperatura ambiente	liquido	-
Punto di fusione	10	°C
Punto di ebollizione iniziale	200	°C
Densità a 20°C	1,1	kg/l
Temperatura di decomposizione	>200	°C
Temperatura di lavoro	30-35	°C
Viscosità a 35°C	700±50	mPa*s
NCO	16	%

**Tab. 4** Proprietà chimico-fisiche del prepolimero isocianico

L'acidolisi è una tecnica recente di riciclaggio chimico del poliuretano, in cui grazie all'utilizzo di acidi come agenti di scissione non sono richiesti né un catalizzatore né uno step di deamminazione successivo, in quanto le ammine aromatiche cancerogene (MDA e TDA) reagiscono direttamente con l'acido[3]. La procedura prevede il riscaldamento del glicole utilizzato come medium di reazione a una temperatura tra i 180 e i 220°C, l'aggiunta dell'acido e del PU flessibile di scarto.



Le ammine si ottengono dall'acidolisi dell'urea e vengono convertite in ammidi e acqua.

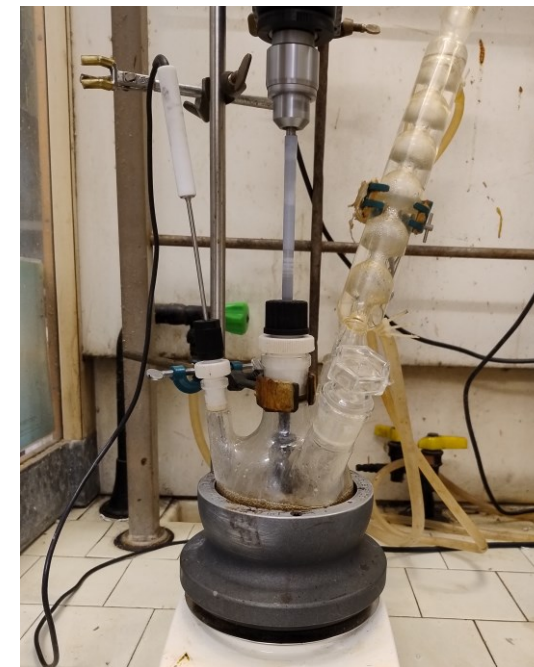
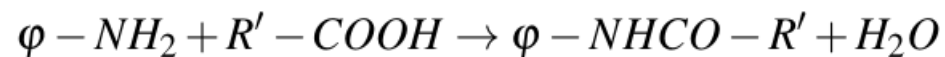


Fig. 4 Strumentazione per acidolisi

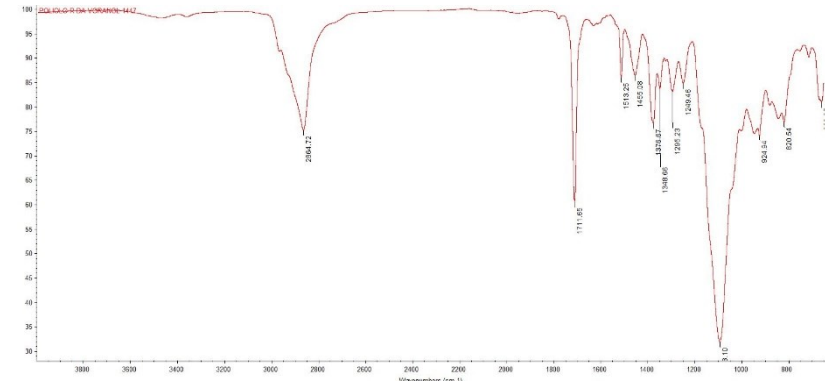


Una volta ottenuti i polioli da riciclo, si è proceduto con la caratterizzazione chimico-fisica degli stessi per determinare il valore di alcuni parametri fondamentali per la successiva applicazione nella produzione di poliuretani elastomerici. In particolare:

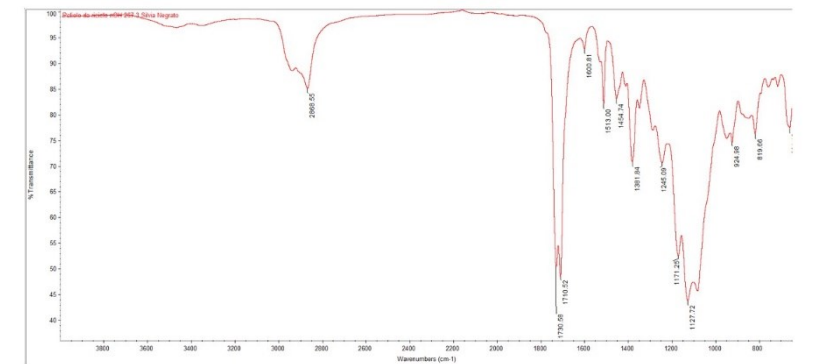
- il numero di ossidrile;
- il numero di acido;
- il contenuto di ammine, indagato tramite HPLC;
- la viscosità.

Inoltre, si è studiata e confrontata la composizione chimica tramite spettroscopia FT-IR: si riportano a lato gli spettri ottenuti.

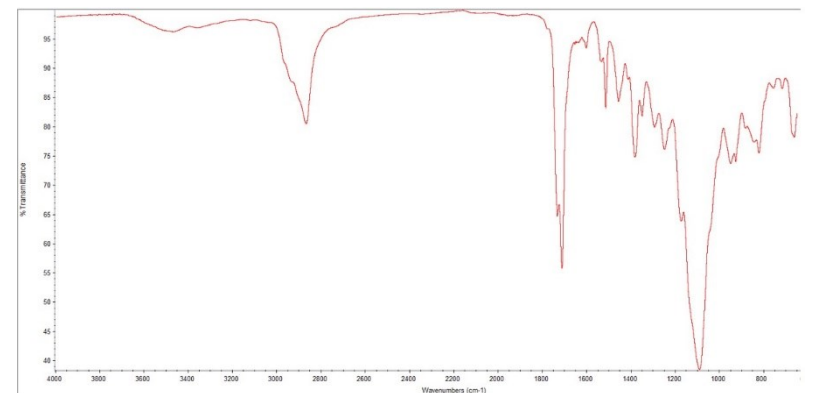
PR1



PR2



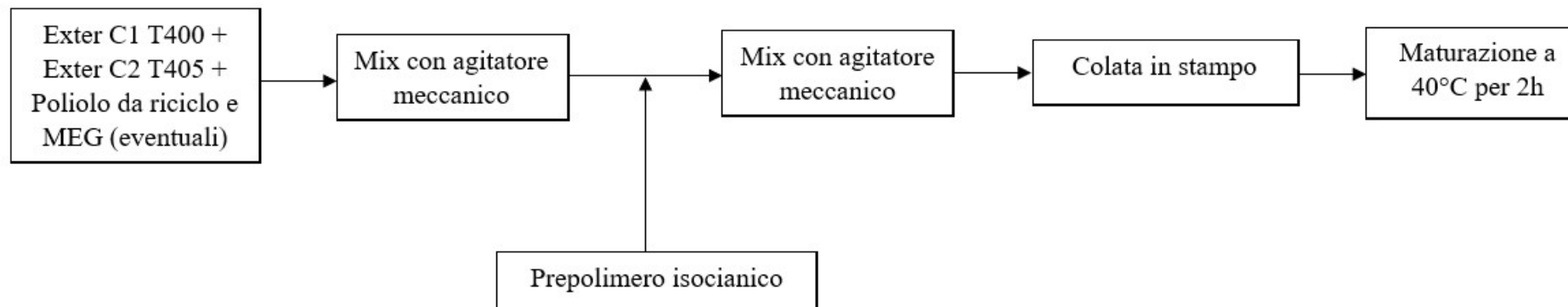
PR3



Di seguito si descrivono le accortezze adottate per riprodurre la tecnologia RIM su piccola scala.

- I reagenti sono stati condizionati a 40°C all'interno di stufe per un tempo sufficiente ad ottenere una viscosità che ne migliorasse la lavorabilità.
- Lo stampo di alluminio era mantenuto alla medesima temperatura tramite una piastra riscaldante ed è stato applicato un distaccante per stampi a base di PTFE.
- Il dosaggio dei reagenti era fatto su una massa complessiva (cariche escluse) di 220 g (si veda la tab. 5 per le formulazioni).

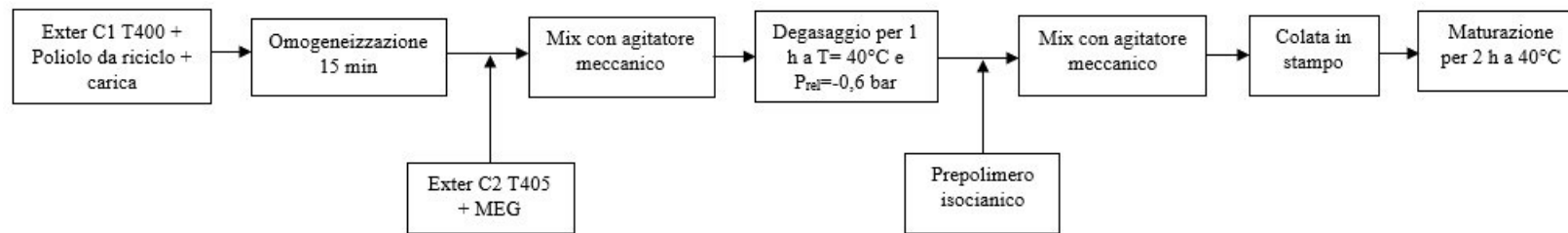
Nel caso dei bianchi, ovvero i formulati senza aggiunta di cariche, la procedura seguita è sintetizzata nel seguente schema.



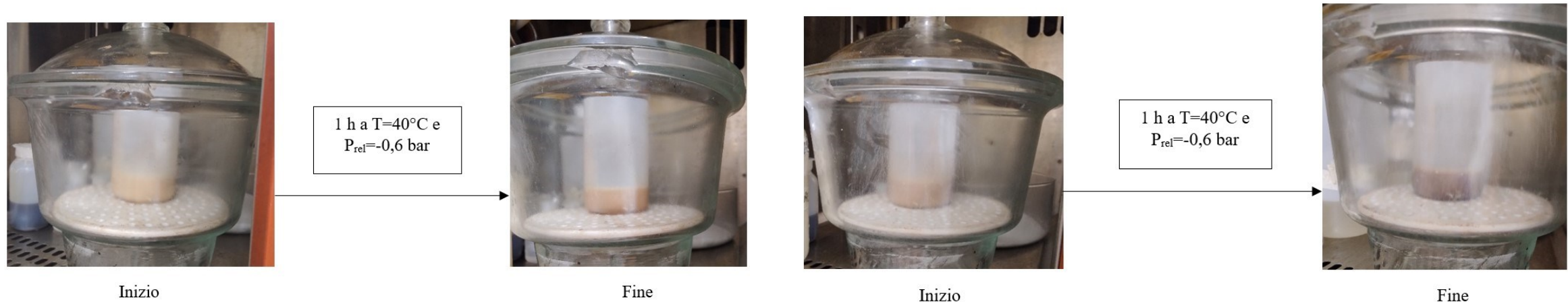
	Formulazione	C1 [g]	Poliolo da riciclo [g]	C2 [g]	% MEG	MEG [g]	% Cariche	Cariche [g]	Isocianato [g]	t(mix) [s]
1	Bianco senza PR	127,20	0,00	6,55	0,00	0,00	0,00	0,00	86,25	10
2	Bianco con 15% PR1	85,07	15,01	5,16	4,50	4,96	0,00	0,00	109,80	13
3	Bianco con 15% PR2	85,80	15,14	5,20	4,50	5,00	0,00	0,00	108,85	17
4	Bianco con 30% PR1	70,10	30,04	5,16	4,50	4,96	0,00	0,00	109,73	16
5	Bianco con 30% PR2	66,21	28,38	4,87	6,00	6,35	0,00	0,00	114,18	25
6	15% PR1 2% cariche	70,10	30,04	5,16	4,50	4,96	2,00	4,40	109,73	22
7	15% PR2 2% cariche	85,80	15,14	5,20	4,50	5,00	2,00	4,40	108,85	25
8	30% PR1 2% cariche	65,16	27,93	4,80	6,00	6,25	2,00	4,40	115,86	25

Tab. 5 Formulazioni

Nel caso dei formulati con aggiunta di cariche, invece, la procedura è differente.



Durante il degasaggio sottovuoto, è stata osservata la separazione in due fasi della miscela ottenuta dagli step precedenti.



Confronto tra inizio e fine del degasaggio delle miscele contenenti Exter C1 T400, Exter C2 T405, MEG, cariche, PR1 (a sinistra) e PR2 (a destra).

Per quanto riguarda la caratterizzazione fisico-meccanica, sono state svolte in laboratorio misure di durezza tramite durometro SHORE A, per cui l'intervallo di riferimento è 60-70 punti SHORE A.

Presso l'azienda Dolomitcert i campioni sono stati sottoposti a misure di densità e a test di resistenza all'abrasione, per il quale il riferimento è dato da un campione che presenta una perdita volumetrica media di  $(138,7 \pm 40,8) \text{cm}^3$ .

	Campione	Durezza media SHORE A	Dev. St. durezza SHORE A	densità media [g/cm <sup>3</sup> ]	Dev. St. densità [g/cm <sup>3</sup> ]
1	Bianco senza PR	59,2	1,0	1,020	0,003
2	Bianco con 15% PR1	65,7	2,2	0,860	0,004
3	Bianco con 15% PR2	66,6	1,6	0,907	0,004
4	Bianco con 30% PR1	64,8	1,7	0,863	0,010
5	Bianco con 30% PR2	59,2	1,8	0,808	0,007
6	15% PR1 2% cariche	57,6	2,4	0,813	0,006
7	15% PR2 2% cariche	58,0	1,9	0,747	0,009
8	30% PR1 2% cariche	60,8	1,1	0,747	0,005

**Tab. 6** Caratterizzazione fisica

	Campione	Perdita di massa media [g]	Dev. St. perdita massa [g]	Perdita volumetrica media [cm <sup>3</sup> ]	Dev. St. perdita vol. [cm <sup>3</sup> ]
1	Bianco senza PR	0,084	0,010	84,4	9,9
2	Bianco con 15% PR1	0,134	0,012	158,8	14,5
3	Bianco con 15% PR2	0,150	0,008	168,4	8,5
4	Bianco con 30% PR1	0,106	0,005	125,2	5,4
5	Bianco con 30% PR2	0,306	0,069	386,5	85,6
6	15% PR1 2% cariche	0,164	0,038	206,6	48,9
7	15% PR2 2% cariche	0,081	0,015	110,4	20,1
8	30% PR1 2% cariche	0,065	0,010	88,7	14,1

**Tab. 7** Caratterizzazione meccanica



1



2



3



4



5



6



7



8

Per quanto riguarda i polioli da riciclo chimico PR1 e PR2, utilizzati nei campioni, si tratta di prodotti molto diversi, sia dal punto di vista fisico che chimico.

In primo luogo, entrambi si presentano a temperatura ambiente come liquidi viscosi di colore marrone, ma il PR2 è sensibilmente più scuro e ha una viscosità decisamente maggiore rispetto al PR1. In particolare, in base a quest'ultima caratteristica si è reso necessario modulare il tempo di miscelazione diversamente a seconda del poliolo inserito nella formulazione.

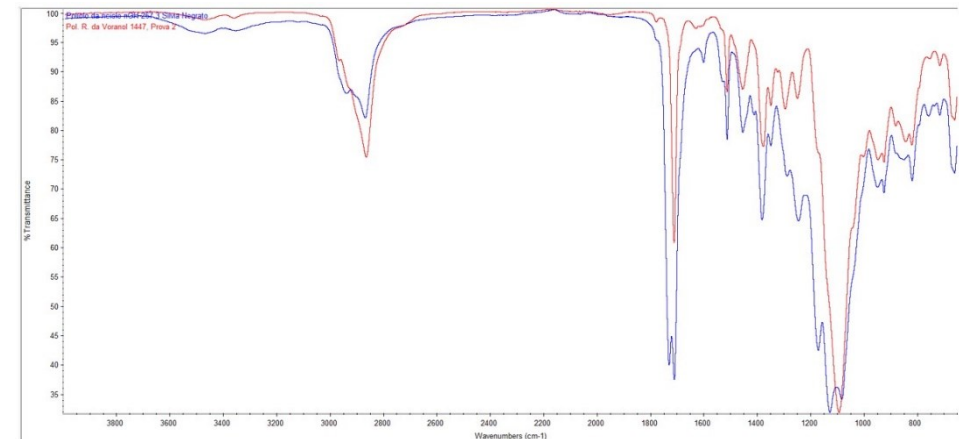
In secondo luogo, il numero di ossidrile nOH del PR2 è circa la metà di quello del PR1: di conseguenza la reticolazione è minore nel caso del poliuretano in cui viene aggiunto il PR2 e quest'effetto è tanto più accentuato quanto maggiore è la percentuale dello stesso.

Inoltre, confrontando i numeri di acido di PR1 e PR2, si deduce che, rispetto all'attività catalitica delle ammine terziarie contenute nell'Exter C2 T405, sarebbe da preferire il PR1 per il minor contenuto di acido.

Si è effettuata un'ulteriore acidolisi per ricavare un poliolo (PR3) con caratteristiche intermedie a PR1 e PR2, utilizzando come glicole per metà Voranol 1447 e per metà Exter C1 T400.

Poliolo	nOH [mg(KOH)/g]	n(acido) [mg(KOH)/g]	viscosità [Pa*s]
PR1	53	2	5,5
PR2	26,3	11,7	33
PR3	29	19	14,3

**Tab. 10** Proprietà chimico-fisiche dei polioli da riciclo chimico



**Fig. 5** Confronto tra gli spettri IR di PR1 (in rosso) e PR2 (in blu)

Un aspetto fondamentale della tecnologia RIM è la miscelazione, che dev'essere intensa e vigorosa in modo da garantire l'intimo contatto tra i reagenti in tempi brevi.

In base ai risultati dei test di resistenza all'abrasione, si conclude che:

- l'aggiunta delle microfibre di cellulosa abbia un effetto generalmente positivo, in quanto, a fronte di un degasaggio sottovuoto, ha consentito di avere una perdita volumetrica media inferiore al valore di riferimento nei formulati con il 15% di PR2 e con il 30% di PR1;
- non si possa determinare univocamente per quale poliolo da riciclo optare.

In termini di processabilità, invece, la scelta ricade sul PR1, per la cui lavorazione sono richiesti tempi di miscelazione minori, che a livello di produzione industriale corrispondono a costi inferiori.