



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PADOVA

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

**Dipartimento di Ingegneria Industriale DII**

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

**SVILUPPO E CARATTERIZZAZIONE DI ELASTOMERI  
POLIURETANICI "GREEN": TECNOLOGIE INNOVATIVE PER  
LE CALZATURE SPORTIVE ALPINE**

Relatrice

*Prof.ssa Martina Roso*

Correlatore

*Prof. Alessandro Manzardo*

Studente

*Alessia Mocci*

Anno Accademico 2021/2022

*Ai miei genitori*



# Riassunto

Il seguente elaborato di tesi, realizzato grazie al progetto europeo *GRIPALP- Suole ad elevate prestazioni per l'ambiente alpino*, è il risultato di un'attività di ricerca svolta in collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria Industriale (DII) e il Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale (ICEA) dell'Università degli Studi di Padova, Dolomiticert e l'Università degli Studi di Innsbruck.

L'obiettivo principale di questo studio riguarda lo sviluppo, la caratterizzazione e l'ottimizzazione di poliuretani elastomerici microcellulari additivati con diversi tipi di cariche, al fine di ottenere un prodotto che potrà essere impiegato nella produzione di soles per calzature da montagna. Resistenza all'abrasione e resistenza allo scivolamento sono alcune delle proprietà meccaniche fondamentali richieste per il loro effettivo utilizzo, a fronte della crescente richiesta di materiali a basso rilascio di microplastiche e ad elevata sostenibilità. Si mira quindi alla produzione di un materiale che presenti un'alta resistenza all'abrasione con conseguente basso impatto ambientale, mantenendo standard elevati di sicurezza per gli utilizzatori. Oltre a ciò, da un'analisi di mercato dell'*outsole*, sorge un'ulteriore problematica legata al riciclo di questi materiali, ragion per cui si è cercato di rendere più ecosostenibili le formulazioni selezionate utilizzando cariche di rinforzo bio, reagenti da fonti rinnovabili o utilizzo di reagenti da riciclo chimico.

L'obiettivo finale è quello di realizzare un prodotto che, a fine vita, può essere a sua volta riciclato e le materie prime ottenute utilizzate per la produzione di nuove soles.

Questo lavoro di tesi è articolato in due fasi: la prima di ottimizzazione della formulazione e della produzione dei campioni e la seconda di caratterizzazione di questi. La prima fase ha richiesto una particolare attenzione in quanto si è adattata la tecnologia produttiva RIM (*Reaction Injection Molding*) alle condizioni di laboratorio e ogni ciclo produttivo è stato adattato alla formulazione presa in esame. Diversi tipi di poliuretani, aventi delle differenze sulla composizione chimica, sono stati additivati con 3 diversi tipi di cariche: due derivanti dalla cellulosa e la zirconia. Per ogni campione si è prodotto il bianco (ossia privo di carica) e si sono prodotti, per ogni tipologia di carica, due campioni: uno additivato al 2% e uno al 4%. Successivamente i campioni ottenuti sono stati caratterizzati dai punti di vista chimico, termico, fisico e meccanico.



## Sommario

<b>INTRODUZIONE .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPITOLO 1 ANALISI DELLO STATO ATTUALE .....</b>	<b>3</b>
1.1 L'INDUSTRIA CALZATURIERA SPORTIVA .....	3
1.2 LA PROBLEMATICAM AMBIENTALE .....	4
1.2.1 Microplastiche .....	5
1.2.2 Il riciclo delle calzature .....	7
1.2.3 L'impatto ambientale .....	8
<b>CAPITOLO 2 POLIURETANO.....</b>	<b>11</b>
2.1 GENERALITÀ.....	11
2.2 I POLIURETANI ELASTOMERICI MICROCELLULARI .....	12
2.2.1 Le materie prime per la preparazione di PU microcellulare.....	13
2.3 LA CHIMICA DEL POLIURETANO .....	16
2.4 LA TECNOLOGIA RIM.....	19
2.4.1 I poliuretani RIM.....	21
<b>CAPITOLO 3 STRUMENTAZIONE E METODI DI CARATTERIZZAZIONE</b>	<b>23</b>
3.1 CARATTERIZZAZIONE CHIMICA .....	23
3.1.1 Caratterizzazione mediante spettroscopia infrarossa.....	23
3.2 CARATTERIZZAZIONE FISICA.....	25
3.2.1 Misura di densità .....	25
3.2.2 Misura di durezza .....	26
3.3 CARATTERIZZAZIONE TERMICA .....	29
3.3.1 TGA – Analisi termogravimetrica.....	29
3.3.2 DSC- Calorimetria a Scansione Differenziale.....	31
3.3.3 DMA – Analisi dinamico-meccanica .....	33
3.4 CARATTERIZZAZIONE MECCANICA .....	38
3.4.1 Prove di resistenza alla lacerazione.....	38
3.4.2 Prova di resistenza all'abrasione .....	40
3.4.3 Prova di resistenza allo scivolamento.....	42
<b>CAPITOLO 4 LIFE CYCLE ASSESSMENT .....</b>	<b>45</b>
<b>CAPITOLO 5 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI .....</b>	<b>49</b>

5.1	APPROCCIO SPERIMENTALE.....	49
5.1.1	Poliuretani elastomerici fossil-based.....	49
5.1.2	Poliuretani elastomerici fossil-based con aggiunta di poliolo da riciclo.....	56
5.1.3	Poliuretani elastomerici bio-based .....	58
5.2	CARICHE .....	63
5.2.1	Cellulosa microcristallina e fibre di cellulosa .....	63
5.2.2	Zirconia .....	64
5.3	STEP PER L'OTTENIMENTO DEI CAMPIONI DEFINITIVI .....	65
5.4	FORMULAZIONI DEI POLIURETANI.....	70
5.4.1	Poliuretani elastomerici fossil-based.....	70
5.4.2	Poliuretani elastomerici fossil-based con aggiunta di poliolo da riciclo.....	72
5.4.3	Poliuretani elastomerici bio-based .....	74
<b>CAPITOLO 6 RISULTATI .....</b>		<b>76</b>
6.1	CARATTERIZZAZIONE DEI POLIURETANI ELASTOMERICI FOSSIL-BASED.....	76
6.1.1	Caratterizzazione chimica .....	76
6.1.2	Caratterizzazione termica.....	79
6.1.3	Caratterizzazione fisica .....	89
6.1.4	Caratterizzazione meccanica.....	91
6.1.5	Relazione tra proprietà .....	96
6.1.6	Analisi LCA .....	100
6.1.7	Tabella riassuntiva dei dati.....	101
6.2	CARATTERIZZAZIONE DEI POLIURETANI ELASTOMERICI FOSSIL-BASED CON AGGIUNTA DI POLIOLO DA RICICLO.....	104
6.2.1	Scelta della formulazione migliore .....	104
6.2.2	Caratterizzazione chimica .....	112
6.2.3	Caratterizzazione fisica e meccanica.....	113
6.2.4	Relazione tra proprietà .....	119
6.2.5	Analisi LCA .....	122
6.2.6	Tabella riassuntiva dei dati.....	123
6.3	CARATTERIZZAZIONE DEI POLIURETANI ELASTOMERICI BIO-BASED .....	125
6.3.1	Caratterizzazione chimica .....	125
6.3.2	Caratterizzazione fisica e meccanica.....	126
6.3.3	Relazione tra proprietà .....	133

6.3.4	Analisi LCA .....	135
6.3.5	Tabella riassuntiva dei dati.....	137
<b>CAPITOLO 7 CONCLUSIONI.....</b>		<b>139</b>
BIBLIOGRAFIA.....		142
APPENDICE.....		144



# Introduzione

Al giorno d'oggi sentiamo sempre più parlare di inquinamento ambientale e, come è noto a tutti, la società moderna è alla ricerca di soluzioni per rendere il futuro sempre più ecosostenibile. Questo porta le aziende e gli enti di ogni settore lavorativo a doversi adeguare a queste esigenze, investendo sulla ricerca di nuove tecnologie più *eco-friendly*, e non fanno eccezione i settori tecnici come quello dell'abbigliamento sportivo. Esso infatti ha un impatto ambientale non solo relativo alla produzione e allo smaltimento dei prodotti, ma anche dovuto al rilascio di microplastiche nell'ambiente a causa dell'usura di questi ultimi. Solitamente, alle microplastiche viene subito associato l'ambiente marino, ma negli ultimi anni, a causa dell'incremento delle attività sportive di montagna, si è riscontrato un aumento di queste soprattutto nell'ambiente alpino. È quindi necessario sviluppare dei nuovi prodotti che siano più facilmente riciclabili e più *green* per ridurre l'impatto ambientale.

Per i motivi appena citati, è nato il progetto europeo *GRIPALP – Suole ad elevate prestazioni per l'ambiente alpino*, che ha come obiettivo quello di sviluppare suole performanti per calzature utilizzate negli sport alpini, riducendo l'impatto ambientale mantenendo la garanzia sulla sicurezza degli utilizzatori.

Attualmente il mercato dell'outsole per calzature da montagna è dominato dalle gomme vulcanizzate, le cui elevate prestazioni sono correlate tuttavia ad un problematico smaltimento a fine vita, oltre a non essere dei materiali ecosostenibili.

In questo progetto si è deciso di considerare come possibile alternativa i poliuretani elastomerici ottenuti tramite processo RIM (*Reaction Injection Molding*), materiali con buone proprietà fisico-meccaniche che sono oltretutto facilmente riciclabili.

I requisiti fondamentali che sono richiesti per produrre una calzatura sono essenzialmente la leggerezza, la durezza e la resistenza all'abrasione, allo scivolamento e alla lacerazione. Per questo motivo ci si è concentrati sui poliuretani microcellulari a base poliesteri che garantiscono questi requisiti.

Con l'obiettivo di incrementare le proprietà meccaniche di questi materiali, si è deciso successivamente di additarli con cariche naturali o ecosostenibili in sostituzione del nero fumo, tipico additivo utilizzato per questo scopo che risulta però essere nocivo per l'ambiente.

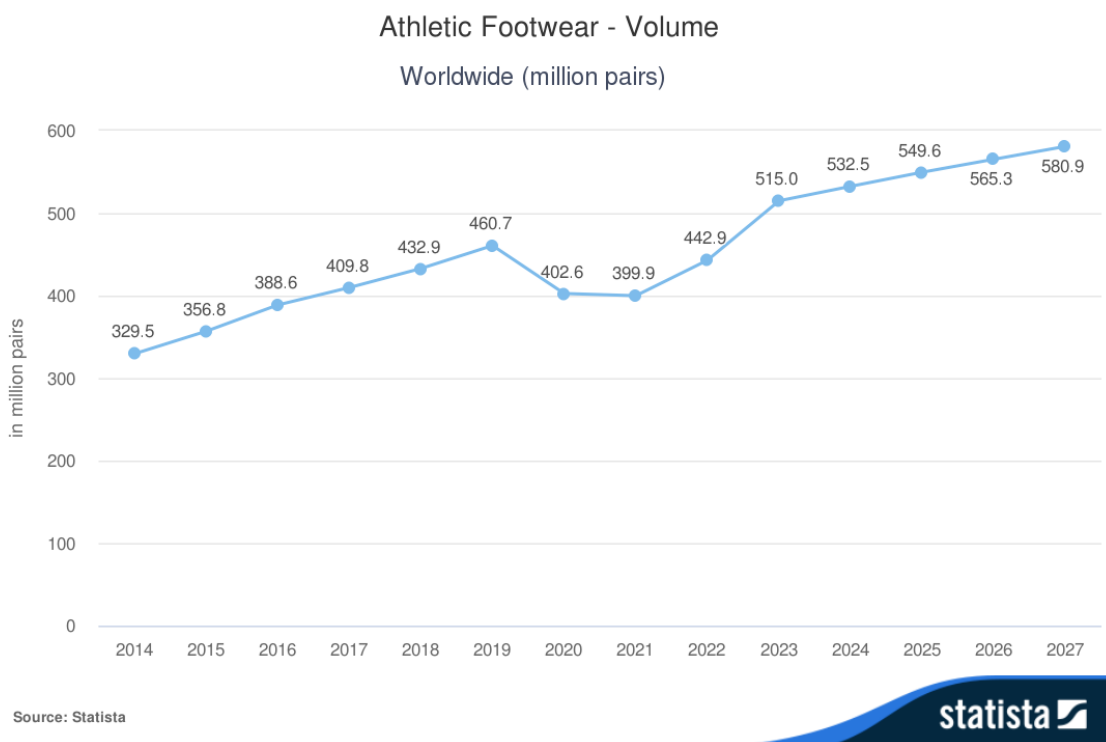
Sono stati stampati numerosi campioni con diverse formulazioni che sono stati poi caratterizzati termicamente, chimicamente, fisicamente e meccanicamente. Dai dati emersi è stato poi possibile selezionare le formulazioni migliori da un punto di vista sia delle performance che dell'impatto ambientale.

# Capitolo 1

## Analisi dello stato attuale

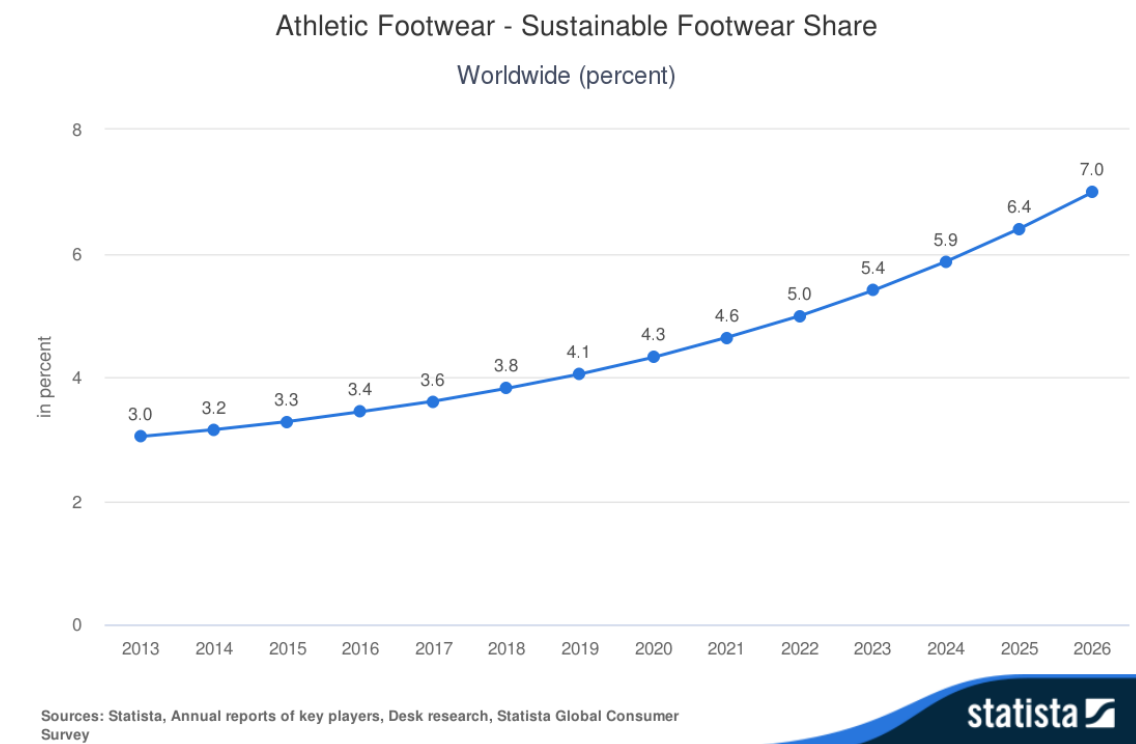
### 1.1 L'industria calzaturiera sportiva

Nel 2021, il mercato mondiale delle calzature ha realizzato un fatturato totale di 391 miliardi di dollari e si stima una crescita del 4,4% tra il 2012 e il 2025. Per quanto riguarda il mercato globale delle calzature sportive, nel 2021 ha generato un fatturato di circa 48,2 miliardi di dollari con un aumento di circa 3,4 miliardi di dollari dal 2020, rappresentando il primo segno di ripresa del mercato da inizio pandemia. Secondo le previsioni fornite da Statista (Figura 1.1), dopo un calo dei volumi produttivi nel 2020 e nel 2021 dovuto al periodo pandemico, si stima una crescita da 442,9 milioni di paia (2022) fino a 580,9 milioni di paia (2025) [1].



**Figura 1.1 – Previsione dei volumi produttivi di scarpe sportive a livello globale**

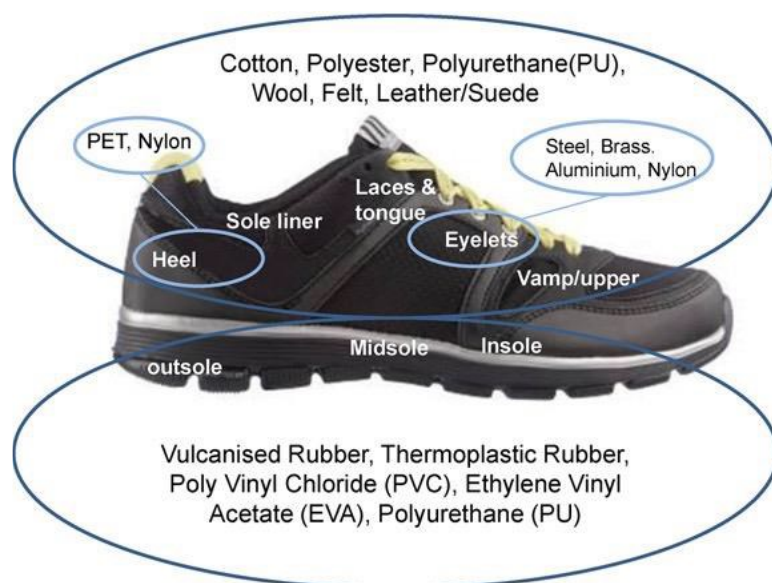
Inoltre, data la crescente attenzione alla problematica ambientale degli ultimi anni, si ha sempre un maggiore interesse nell'acquistare prodotti definiti sostenibili per l'ambiente, il che induce le aziende a proporre delle alternative *green* sul mercato in modo da soddisfare questa richiesta. Infatti, dal 2013 al 2022 la quota di calzature sostenibili sul mercato è passata dal 3% al 5% e si stima che nel 2026 si raggiunga il 7%, come mostrato in Figura 1.2.



**Figura 1.2 – Previsione della percentuale di calzature sportive sostenibili presenti nel mercato a livello globale**

## 1.2 La problematica ambientale

Le principali problematiche legate all'industria delle calzature sportive sono il rilascio di componenti della calzatura nell'ambiente a causa dell'usura (microplastiche), lo smaltimento del prodotto a fine vita e l'utilizzo di materiali fortemente impattanti a livello ambientale. In Figura 1.3 viene rappresentata una tipica scarpa sportiva nel quale si evidenziano le sue parti ed i materiali principalmente utilizzati per la loro produzione.



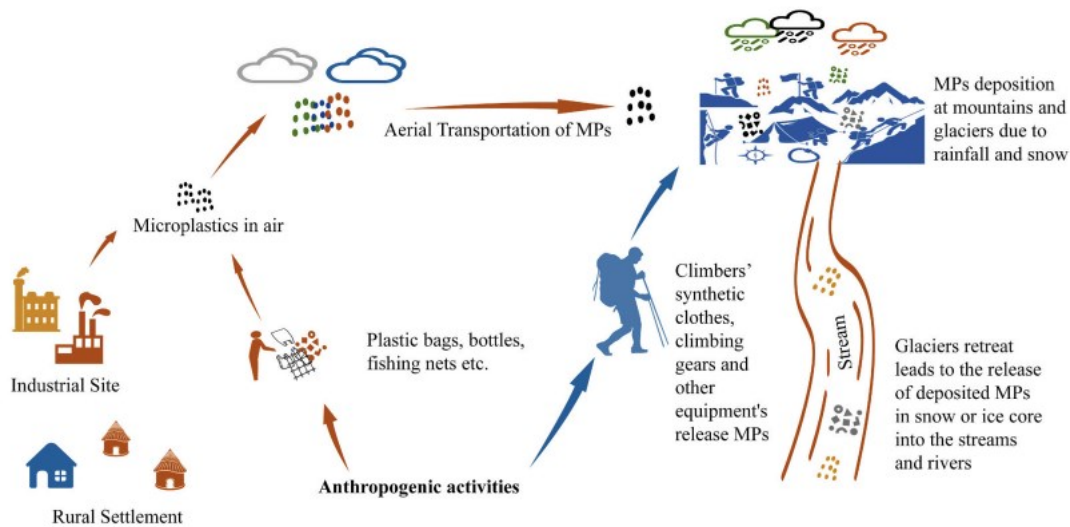
**Figura 1.3 – Rappresentazione di una tipica scarpa sportiva in cui vengono evidenziate le sue parti principali e i materiali comunemente utilizzati [2]**

### 1.2.1 Microplastiche

Al giorno d'oggi si sente sempre di più parlare di microplastiche e dell'inquinamento da esse derivato.

Le microplastiche sono una classe eterogenea di particelle plastiche che variano in dimensioni (da 1  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$ ), forma e composizione chimica [3]. Fino ad ora la loro presenza si è concentrata sulle aree industriali e agricole, tuttavia nuovi studi hanno evidenziato un aumento della loro concentrazione verso zone apparentemente incontaminate come riserve naturali o aree protette.

Le cause principali della presenza di microplastiche in queste aree lontane dai centri abitati o industriali sono il trasporto atmosferico da un punto urbano che ne è la sorgente [3] ma anche l'abrasione di gomma e di fibre sintetiche provenienti rispettivamente dalle calzature e dall'abbigliamento sportivo (Figura 1.4).



**Figura 1.4 – Rappresentazione schematica delle principali attività che producono microplastiche e il trasporto di queste nell'ambiente**

Le attività sportive, infatti, sono sempre più popolari nelle riserve naturali protette e un esempio sono innumerevoli iniziative sportive che ogni anno si tengono in queste zone. Il turismo sportivo è fondamentale per l'economia delle vallate e la qualità dell'ambiente è uno dei principali elementi attrattivi per le persone che trascorrono il proprio tempo libero all'aria aperta sulle montagne. Running, trekking e arrampicata sportiva raccolgono un ampio bacino di utenti, dalle attività amatoriali fino alle competizioni agonistiche e il numero di escursionisti e corridori è in continua crescita. Per tale motivo è probabile che l'accumulo di microplastiche in aree remote aumenti notevolmente.

Secondo uno studio tedesco, l'inquinamento dovuto alla dispersione di microplastiche nell'ambiente per l'usura delle soles delle scarpe è pari a 109 g pro capite all'anno e il rilascio causato dall'abrasione delle soles risulta essere il settimo maggior contributore di microplastiche del paese [4].

Per ovviare a questo increscioso problema è necessario che le aziende tessili e calzaturiere si concentrino sullo sviluppo di materiali biodegradabili e maggiormente resistenti all'abrasione.

## 1.2.2 Il riciclo delle calzature

Il consumo pro capite mondiale di calzature è aumentato notevolmente, da un paio di scarpe all'anno per ogni persona nel mondo nel 1950, a quasi 2,6 paia di scarpe nel 2005. Ogni anno, solo nell'Unione Europea, la quantità di rifiuti che viene generata dal post consumo di scarpe si aggira attorno a 1,2 milioni di tonnellate ma meno del 5% delle scarpe fuori uso viene riciclato e la maggior parte viene smaltita in discarica. Uno dei motivi principali è che la maggior parte dei prodotti calzaturieri moderni contengono varie tipologie di materiali che rendono difficile la separazione completa e il recupero dei materiali in maniera economica e sostenibile [2].

Ci sono essenzialmente quattro opzioni principali di fine vita che possono essere prese in considerazione per quanto riguarda le calzature e queste sono: discarica, incenerimento/gassificazione, riutilizzo e riciclo, come illustrato in Figura 1.5. Per ciascuna delle opzioni di fine vita si hanno vari impatti ambientali, benefici economici e requisiti tecnici che devono essere considerati.

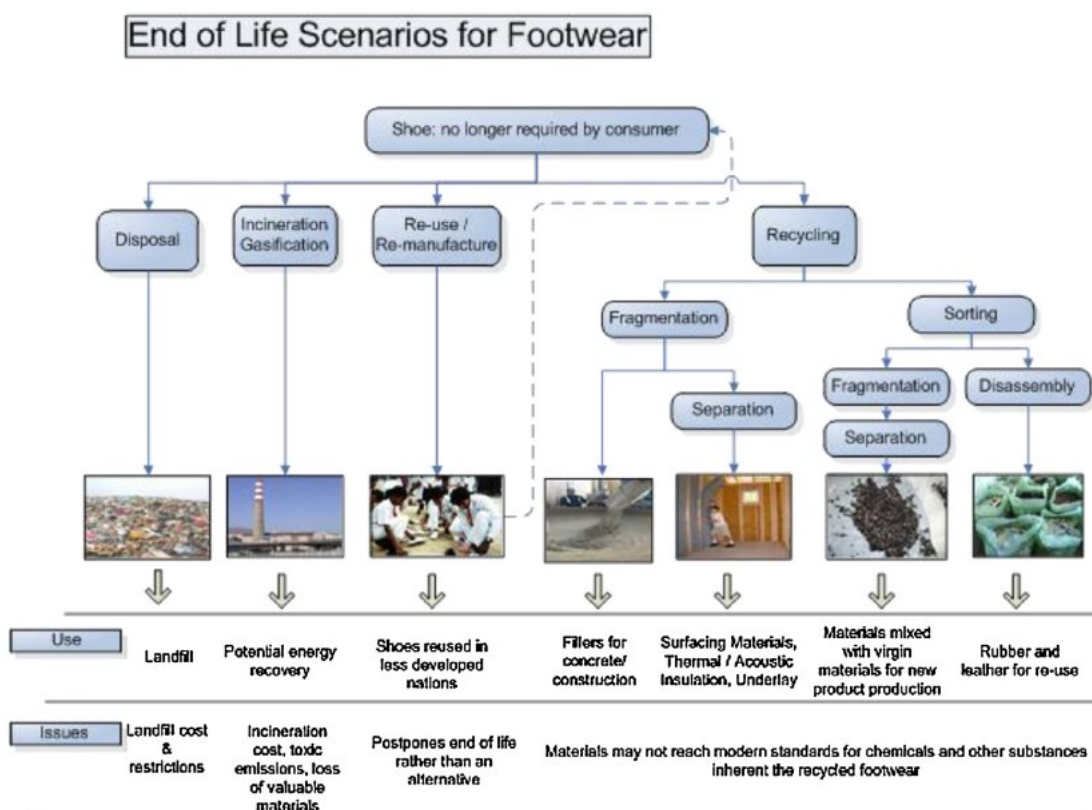


Figura 1.5 – Possibili scenari di fine vita di prodotti calzaturieri [2]

Attualmente la maggior parte delle soles delle scarpe sono prodotte in gomma attraverso il processo di vulcanizzazione, che permette di ottenere delle buone proprietà elastiche e una elevata resistenza meccanica che fanno della gomma un materiale molto apprezzato per questa applicazione. Questo processo genera forti legami, creando una struttura tridimensionale che però rende difficile il riciclo di questo materiale. Esistono tuttavia dei processi di riciclo della gomma vulcanizzata, come triturazione o incenerimento per il recupero dell'energia, ma nessuno di questi permette di ottenere nuovamente del materiale vergine. L'unico processo che permette ciò è la devulcanizzazione che consiste nel cercare di rompere i legami chimici tra gomma e zolfo, creati durante la vulcanizzazione, attraverso dei processi chimici, termici e meccanici. Questo metodo però risulta essere altamente inquinante in quanto possono essere rilasciati gas tossici nell'ambiente e richiede un ingente consumo energetico. Inoltre, a causa dell'utilizzo di additivi chimici o di alte temperature, le probabilità che si rompano anche le catene polimeriche che costituiscono la gomma stessa sono molto elevate, portando ad una denaturazione della gomma che perde tutte le sue caratteristiche chimiche e fisiche [5]. Una valida alternativa alla gomma vulcanizzata è il poliuretano che si presta bene alla realizzazione di soles attraverso stampaggio a iniezione con reazione (RIM). Infatti, questo materiale può essere riciclato con diversi metodi che spaziano dal riciclo fisico a quello chimico, come ad esempio la glicolisi, che risultano essere più promettenti e meno impattanti, risolvendo quelle che sono le problematiche date dal riciclo della gomma.

### ***1.2.3 L'impatto ambientale***

Dal 1950, circa 8,3 miliardi di tonnellate di plastica sono state prodotte e globalmente, si è prodotta più plastica negli ultimi 15 anni di quanto si sia fatto negli ultimi 50 anni [6].

La maggior parte della plastiche che sono in commercio sono ottenute utilizzando come materie prime quelle derivanti da lavorazioni petrolchimiche.

L'industria petrolchimica converte le materie prime della lavorazione del petrolio e della lavorazione del gas in una vasta gamma di prodotti che includono materie plastiche, fibre sintetiche, fertilizzanti, adesivi e coloranti, detergenti, ecc.. Nel 2020, i prodotti petrolchimici rappresentavano più del 16% della domanda di petrolio nell'OCSE



(Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico) e nel 2021, il valore di mercato dell'industria petrolchimica ha raggiunto 556 miliardi di dollari.

La problematica principale associata all'utilizzo di materie prime da fonti fossili è rappresentata da una progressiva scomparsa del greggio nei punti di estrazione. Lo stato attuale della conoscenza del sottosuolo induce ad un conteggio tecnico di 50 anni, ma le riserve di greggio potrebbero durare per altri 70 anni a fronte dei consumi attuali.

Nel tentativo di affrontare le preoccupazioni per il rapido esaurimento delle risorse fossili, si sono recentemente sviluppati dei polimeri che utilizzano prodotti biologici come base per la produzione dei reagenti. Questi materiali sono stati promossi come alternative migliori ai polimeri tradizionali e adottati per migliorare l'impatto ambientale dei prodotti in plastica. Nello scenario attuale, infatti, termini come "*eco-friendly*" e "sostenibile" sono diventati criteri importanti nella produzione di articoli di uso comune [7]. È infatti ormai essenziale sviluppare e ricercare dei materiali più ecosostenibili da sostituire ai materiali a base fossile, non biodegradabili e non rinnovabili e tra questi possiamo trovare i polimeri *bio-based*.

"*Bio-based*" è un termine incentrato sulle materie prime e viene applicato ai polimeri derivati da risorse rinnovabili, ossia risorse che vengono reintegrate con procedure naturali a tassi comparabili o più veloci del loro tasso di consumo. Le materie prime vengono ottenute principalmente da processi di fermentazione della biomassa, ossia materiale organico di piante o animali e includono il legno, i liquami e l'etanolo proveniente da mais o altre piante.

Oltre all'utilizzo di materie prime a base bio, un altro modo per ridurre il problema dell'esaurimento delle fonti fossili è utilizzare delle materie prime provenienti da processi di riciclo. Molti polimeri, infatti, si prestano bene ad essere riciclati, ottenendo il più delle volte un prodotto che ha caratteristiche quasi comparabili a quelle del materiale vergine. Nel caso del poliuretano, che già nel paragrafo precedente risultava essere il miglior candidato per sostituire la gomma vulcanizzata nella produzione di soles di scarpe, si ha la possibilità di intraprendere entrambe le strade. Tale materiale, infatti, può essere prodotto partendo sia dalle più tradizionali materie prime *fossil-based*, sia da reagenti più innovativi e più *green* come il poliolo *bio-based* o quello ottenuto da riciclo, molto meno impattanti a livello ambientale.

Anche nel contesto dell'additivazione bisogna prestare particolare attenzione alla tematica ambientale poiché il rilascio nell'ambiente di additivi può causare problemi di inquinamento. Avendo a disposizione una vastissima gamma di additivi (sia per dimensioni che per forma) è necessario valutare in che modo essi impattano sulle proprietà fisiche del suolo in quanto, a lungo andare, modificheranno gli ecosistemi nel quale sono presenti.

Non va inoltre trascurato anche il fattore cancerogenicità di alcune cariche, come ad esempio il nero fumo utilizzato per migliorare la resistenza e la rigidità delle gomme [8]. Una valida alternativa a quest'ultimo è la cellulosa sia per quanto riguarda l'impatto ambientale ma anche per la sua azione migliorativa di alcune proprietà meccaniche. Essa è infatti biodegradabile, ha una bassa densità e un costo ragionevolmente basso ed è facilmente lavorabile.

In questo elaborato di tesi sono state sviluppate diverse formulazioni per il poliuretano utilizzando sia reagenti da fonti fossili, sia reagenti *bio-based* ma anche reagenti provenienti da processi di riciclo chimico. Si è scelto inoltre di additivare il poliuretano con la cellulosa in due diverse forme (microsfere e microfibre), mentre per alcune formulazioni si è utilizzato per scopi comparativi anche la zirconia.

# Capitolo 2

## Poliuretano

### 2.1 Generalità

Il poliuretano è stato sviluppato dal Dr. Otto Bayer nel 1937 raggiungendo la sintesi su scala mondiale nel 1950. È un materiale molto versatile e le sue eccellenti proprietà associate ad una sintesi semplice fanno sì che sia uno dei materiali più utilizzati [9]. Attualmente il poliuretano detiene una delle maggiori quote di mercato, costituendo uno dei più importanti tipi di plastica prodotti (è infatti il sesto polimero più prodotto al mondo). Il valore di mercato del poliuretano ammontava a circa 63 miliardi di dollari nel 2021 e si prevede che il mercato globale varrà circa 89 miliardi di dollari nel 2029. Nel 2019, la domanda globale di poliuretani è stata stimata a 18,4 milioni di tonnellate, e si prevede che subirà una crescita fino a 22,5 milioni di tonnellate entro il 2024 .

La ricerca e il miglioramento continuo delle formulazioni, degli additivi e dei processi di produzione hanno permesso di ottenere una vasta gamma di poliuretani che permette di avere spazio in varie applicazioni [9]. Esso quindi si presenta come un materiale estremamente polivalente e per questo motivo lo troviamo applicato in diversi settori: costruzioni, imballaggi, tessuti e fibre tessili, calzature e trasporti ne sono un esempio (Figura 2.1).

## Polyurethane Market Share (2012)

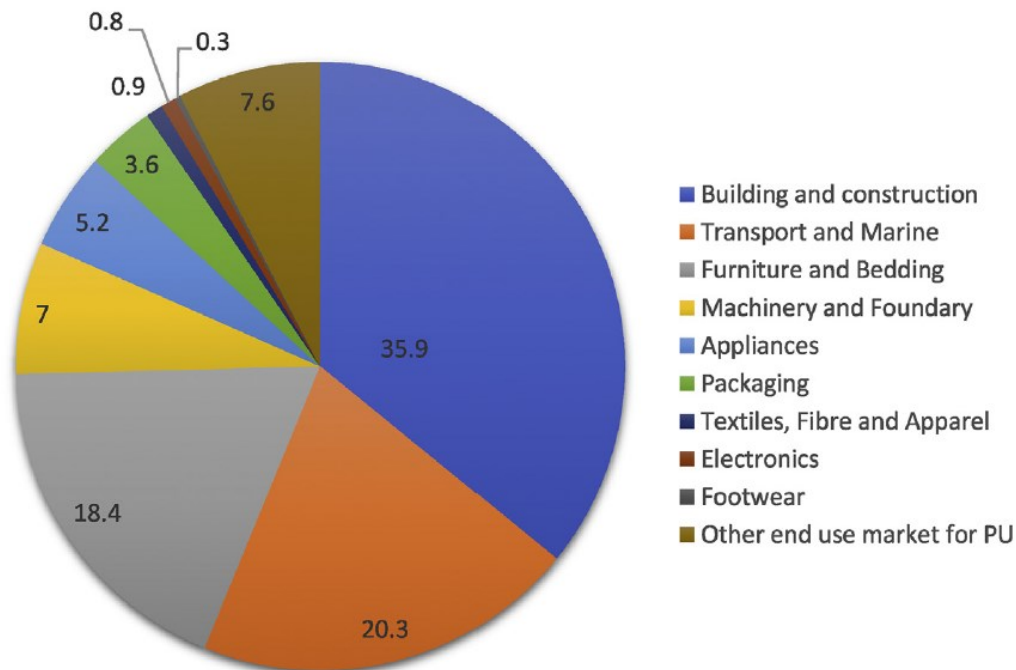


Figura 2.1 – Mercato del poliuretano suddiviso per diversi settori applicativi (dato relativo al 2012) [9]

La produzione può essere suddivisa per tipologia di prodotto in espansi rigidi e flessibili, rivestimenti adesivi e sigillanti, elastomeri ed altro.

Si stima che il segmento di mercato relativo ai poliuretani elastomerici crescerà del 20,3% del volume totale entro il 2025 [10], che è la tipologia di poliuretani presa in esame in questo elaborato di tesi.

## 2.2 I poliuretani elastomerici microcellulari

Si è dimostrato negli ultimi anni che il poliuretano elastomerico microcellulare è il materiale con la più alta resistenza allo scivolamento in diversi terreni tra i materiali utilizzati per produrre soles di scarpe. Esso ha infatti in parte sostituito nel commercio delle calzature il poliuretano a doppia densità e la gomma vulcanizzata [11].

Con il termine elastomero indichiamo un materiale che, se sottoposto ad una deformazione a temperatura ambiente, recupera tale deformazione e ritorna alle sue

dimensioni di partenza una volta eliminato il carico. Nel poliuretano la reversibilità della deformazione è data dalle interazioni secondarie tra i microdomini cristallini e i domini soft. Un elastomero poliuretano è generalmente composto da diisocianato, poliolo a lunga catena ed estensori di catena come glicoli o ammine. L'interazione tra isocianato e ammine o isocianato e glicoli permette la formazione dei segmenti rigidi che rappresentano i microdomini cristallini; mentre le lunghe catene di poliolo costituiscono una fase continua e rimangono aggrovigliati casualmente generando delle zone amorphe che rappresentano i domini soft.

Nel polimero si hanno quindi i microdomini cristallini immersi nella matrice soft e a seguito di uno stiramento i segmenti soft si allungano diventando cristallini. Quando però lo sforzo che ha causato lo stiramento viene meno, essi ritornano rapidamente allo stato amorfo aggrovigliato.

Il fatto che questi elastomeri vengano denominati microcellulari è dato dal fatto che la loro struttura è di tipo cellulare ed è dovuta alla presenza di un espandente (generalmente acqua).

### ***2.2.1 Le materie prime per la preparazione di PU microcellulare***

La sintesi di un poliuretano elastomerico microcellulare avviene per mezzo di miscelazione di diversi composti, come detto in precedenza, quali principalmente: polioli, isocianati, espandenti e catalizzatori.

#### **2.2.1.1 I polioli**

Con il termine polioli ci si riferisce a dei composti chimici che contengono più gruppi ossidrilici e sono dei componenti fondamentali per la sintesi del poliuretano in quanto hanno una forte influenza sulle caratteristiche finali del prodotto, principalmente per le proprietà fisico-meccaniche.

La reattività dei gruppi ossidrilici -OH varia in base alla natura dell'atomo di carbonio al quale sono legati; in particolare è massima per gli atomi di carbonio primari e diminuisce invece per quelli secondari.

I polioli si dividono in due categorie: i polioli polieteri e i polioli poliesteri. I primi sono ottenuti per reazione di poliaddizione di epossidi (generalmente di etilene o propilene)

con iniziatori polifunzionali (come ammine o glicoli), mentre i secondi sono ottenuti dalla esterificazione di un acido bicarbossilico con un eccesso di alcool polifunzionale. I polieteri sono caratterizzati da una bassa viscosità, ma sono scarsamente resistenti alla luce e all'ossidazione ed in passato sono stati quelli maggiormente utilizzati. Tuttavia, i poliesteri, il cui impiego in passato era stato limitato a causa della loro maggiore viscosità e costo elevato, sono recentemente diventati competitivi sul mercato grazie alla possibilità di essere ottenuti da diacidi di recupero come il PET (Polietilene tereftalato). Sono attualmente impiegati nel settore calzaturiero in quanto offrono delle proprietà migliori al prodotto finito. Presentano infatti una maggiore resistenza all'abrasione e agli olii rispetto ai polieteri che invece vengono scelti quando si ricerca una maggiore resistenza a flessione a bassa temperatura.

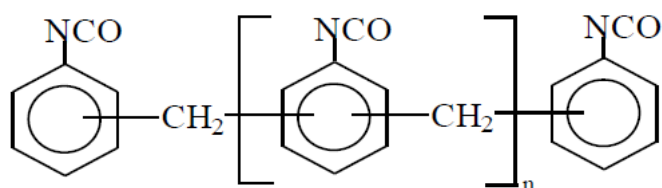
I polioli possono essere anche suddivisi in base al peso molecolare, alla struttura e alla funzionalità (che nel caso dei polioli è definita come numero di legami  $-OH$  per mole di poliolo). Per la realizzazione di poliuretani elastomerici solitamente si utilizzano poliesteri con peso molecolare tra 1500 e 3000 dalton e funzionalità variabile tra 2 e 3.

#### 2.2.1.2 Gli isocianati

I di- o poli-isocianati sono composti chimici che presentano due o più gruppi isocianici  $-N=C=O$  per molecola e sono anch'essi, come i polioli, dei componenti fondamentali per la sintesi del poliuretano. Questi possono essere alifatici, cicloalifatici, policiclici o aromatici come, ad esempio, il toluene diisocianato (TDI) e il difenilmetano diisocianato (MDI).

Gli isocianati possono essere suddivisi in base alla percentuale di NCO e alla loro funzionalità (che indica il numero di gruppi NCO che contiene una molecola).

Sul mercato è disponibile una grande varietà di diisocianati aromatici e alifatici, ma circa il 95% di tutti i poliuretani prodotti è basata su TDI, MDI e loro derivati. Il TDI è un liquido incolore con bassa viscosità a temperatura ambiente. L'MDI invece (Figura 2.2) è disponibile in diverse forme basate su due tipi di prodotto, MDI monomerico (MMDI) purificato e MDI polimerico (PMDI).



**Figura 2.2 – Formula di struttura del difenilmetano diisocianato (MDI)**

La sua tendenza a formare dimeri quando, stoccato liquido a temperature superiori ai 40°C, e le difficoltà che si hanno nel maneggiarlo, quando è allo stato solido, hanno portato alla formulazione di MDI puri modificati. Essi si presentano allo stato liquido anche a temperatura ambiente e hanno una ridotta tendenza a dimerizzare rispetto ai precedenti. Questo tipo di di-isocianato ha una funzionalità pari a 2 ed è utile nella produzione di elastomeri di elevata qualità. La scelta dell'isocianato per la produzione di PU è determinata dalle proprietà richieste e dall'utilizzo finale del prodotto e l'MMDI viene scelto per la produzione di soles di scarpe.

### 2.2.1.3 Gli additivi

Con termine additivi ci si riferisce ai catalizzatori, estensori di catena, reticolanti, espandenti, tensioattivi, ritardanti di fiamma, cariche, coloranti ed altri che vengono utilizzati al fine di controllare e modificare sia la reazione sia le proprietà del prodotto finale.

Nella sintesi dei poliuretani, i catalizzatori vengono aggiunti per aumentare la velocità di reazione riuscendo a lavorare a temperature minori rispetto a quelle che sarebbero necessarie nel caso in cui non fossero utilizzati. I catalizzatori più utilizzati sono ammine terziarie alifatiche e aromatiche, composti organometallici, soprattutto a base di stagno, e sali dimetalli alcalini provenienti da acidi carbossilici e fenoli, i quali promuovono la polimerizzazione degli isocianati.

Per quanto riguarda gli agenti espandenti, essi sono utilizzati per formare strutture cellulari nella produzione di schiume e ne esistono fondamentalmente due tipi. Abbiamo quelli chimici che sono prodotti durante la reazione di poliaddizione (ad esempio acqua

o acidi carbossilici causano il rilascio di CO<sub>2</sub> quando reagiscono con l'isocianato) mentre quelli di tipo fisico sono composti basso bollenti che evaporano grazie al calore di reazione sviluppato durante la miscelazione dei componenti principali. Per la produzione di elastomeri microcellulari l'espandente principale è l'acqua.

Per alcune applicazioni specifiche, sono necessari dei riempitivi inorganici o organici che influenzano l'omogeneità della struttura cellulare, la resistenza a trazione della matrice polimerica e le proprietà meccaniche del materiale poliuretano.

Per migliorare le proprietà meccaniche, il poliuretano può essere additivato con cariche non alterandone in modo apprezzabile la struttura chimica. Essi possono essere aggiunti al polimero tramite mescolamento o dispersione, nella fase di preparazione del *compound* oppure durante la formatura per iniezione o estrusione dei *masterbatch*. Possiamo avere diverse tipologie di carica che andranno ad agire su una o più proprietà modificandole.

### 2.3 La chimica del poliuretano

I poliuretani (PUR) sono una classe di polimeri caratterizzati dalla ripetizione lungo la catena del gruppo uretanico (Figura 2.3).

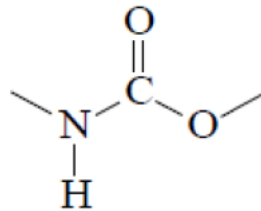
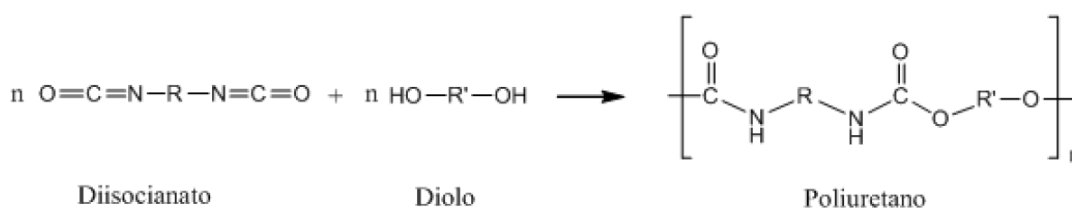


Figura 2.3 – Gruppo uretanico

Il polimero si forma dalla reazione di condensazione tra un gruppo isocianico e un gruppo ossidrilico di un poliolo (Figura 2.4) e non genera sottoprodotti.



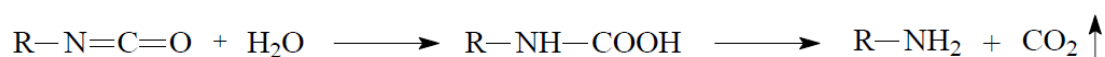


**Figura 2.4 – Reazione fra gruppo isocianico e gruppo ossidrilico per la formazione di un poliuretano**

Per ottenere il prodotto di reazione è necessario avere una funzionalità di almeno 2 in entrambi i reagenti, essendo la funzionalità il numero di gruppi reattivi presenti nella molecola. In base alla funzionalità si possono ottenere strutture lineari, ramificate o, se almeno uno dei reagenti ha funzionalità superiore a due, strutture reticolate, ossia strutture che presentano dei legami intermolecolari.

La reazione riportata in Figura 2.4 è esotermica ( $\Delta H = -24$  kcal/mol), avviene spontaneamente anche a temperatura ambiente e in fase di sintesi può essere catalizzata per mezzo di catalizzatori basici come ammine terziarie.

Nonostante la reazione presentata sopra sia quella principale, a causa della sua elevata reattività, l'isocianato può reagire, oltre che con i polioli, anche con composti contenenti altri gruppi funzionali, generalmente con idrogeni attivi, cioè legati ad atomi fortemente elettronegativi, come ossigeno e azoto. Per questo motivo, durante la fase di sintesi possiamo avere altre due reazioni. La prima è quella tra l'isocianato e l'acqua (Figura 2.5), ossia:



**Figura 2.5 – Reazione tra isocianato e acqua**

Avendo come prodotto di reazione l'anidride carbonica, che induce l'espansione del polimero elastomerico microcellulare, deduciamo che quindi l'acqua risulta essere un espandente chimico. Inoltre, questa reazione tra isocianato e acqua sviluppa 47 kcal/mol ed il calore sviluppato contribuisce all'evaporazione dell'espandente chimico.

Tra i prodotti di reazione, oltre all'anidride carbonica, abbiamo anche l'ammina che può a sua volta reagire con un'altra molecola di isocianato producendo urea disostituita, come si può vedere in Figura 2.6 e questa rappresenta la seconda reazione che possiamo avere nel processo di sintesi del poliuretano.

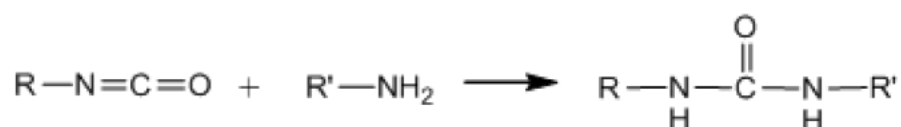


Figura 2.6 – Reazione tra isocianato e ammina

I gruppi uretanici ed ureici sono anch'essi attivi, grazie all'atomo di idrogeno legato all'atomo di azoto, ma essendo meno reattivi dei gruppi ossidrilici o amminici, reagiscono principalmente quando si opera in eccesso di isocianato, generando rispettivamente legami allofonato e legami biuretato, come mostrato rispettivamente in Figura 2.7. **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**, che possono considerarsi reticolazioni "secondarie".

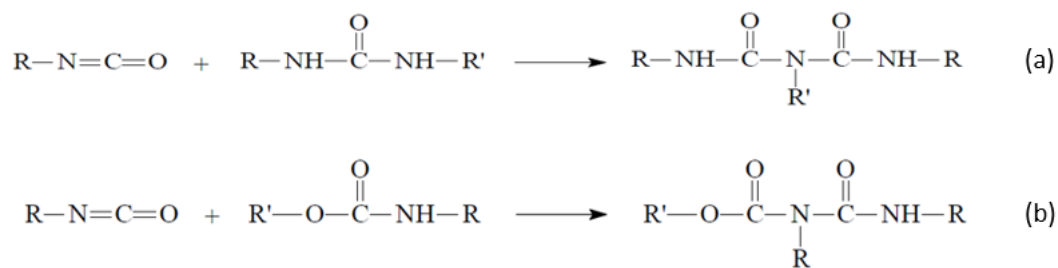
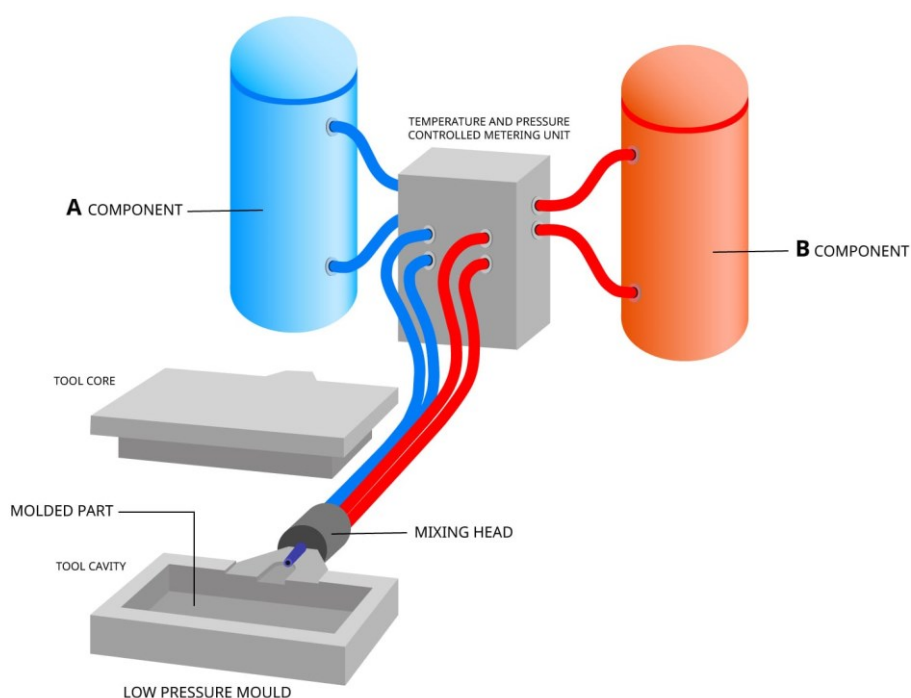


Figura 2.7 – Reazione tra isocianato e gruppo uretanico per la formazione di legami biuretato (a); Reazione tra isocianato e gruppo ureico per la formazione di legami allofonato (b)

## 2.4 La tecnologia RIM

Nell'industria delle calzature, il processo RIM è utilizzato per la produzione di soles di scarpe in schiuma di poliuretano semiflessibile ([12]).

La tecnologia RIM permette la produzione di parti polimeriche direttamente da reagenti liquidi a bassa viscosità che vengono miscelati tra loro e solidificano nello stampo. Infatti, la fase di polimerizzazione e la fase formatura del pezzo avvengono contemporaneamente in uno stampo apribile (Figura 2.8).



**Figura 2.8 – Sistema di condizionamento, dosaggio e iniezione RIM**

Il ciclo produttivo è essenzialmente formato dalle seguenti fasi:

- Condizionamento dei reagenti;
- Dosaggio;
- Miscelazione e iniezione;
- *Cure time*;
- Apertura dello stampo ed estrazione del pezzo;
- Rifinitura e ricottura.

I reagenti vengono mantenuti all'interno di due sistemi di alimentazione e condizionamento a temperatura costante, per garantire la fluidità e reattività richiesta. Inoltre, provvedono a miscelare e a disperdere aria secca o azoto che permette di proteggere i reagenti dall'umidità e compensare il ritiro che avviene durante la polimerizzazione. In questi sistemi possono essere miscelati anche altri elementi come coloranti, distaccanti o cariche.

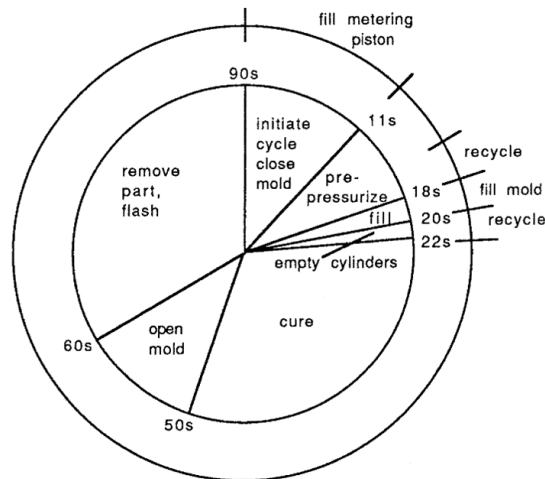
Per quanto riguarda il dosaggio dei reagenti, esso avviene tramite l'utilizzo di pompe a pistone (*single stroke displacement pump lanch type*), che lavorano con margini di tolleranza molto ristretti per rispettare le stechiometrie di reazione in gioco.

Una volta che la fase di dosaggio si è conclusa, le pompe iniettano i reagenti all'interno di una testa di miscelazione dove avviene il mescolamento per *jet impingement* ad elevata velocità. Durante questa fase si attiva il processo di polimerizzazione dovuto all'intimo contatto tra le molecole dei diversi reagenti e proprio per questo motivo questo step rappresenta la fase più critica del processo: una miscelazione non corretta produce dei difetti nel pezzo prodotto.

Successivamente, i reagenti fluiscono dalla testa di miscelazione attraverso appositi profili e canali di colata nello stampo. Come la miscela scorre nello stampo, poliolo e isocianato reagiscono per formare il poliuretano, in una reazione altamente esotermica che avviene in tempi molto brevi. Lo stampo è preriscaldato alla stessa temperatura dei materiali di partenza in modo tale da mantenere costante i valori di viscosità dei reagenti anche in questa fase.

Dopo la fase di riempimento, il materiale viene lasciato all'interno dello stampo per un tempo pari al tempo di reticolazione (*cure time*) che permette di acquisire una resistenza tale da garantirne l'estrazione del campione senza che esso subisca deformazioni.

Complessivamente, il tempo di ciclo è dell'ordine dei 90 s (Figura 2.9).



**Figura 2.9 – Tempi caratteristici del ciclo produttivo RIM**

Una volta rimosso il pezzo dallo stampo è necessario eseguire ulteriori operazioni di finitura come rimozione delle bave e del canale di alimentazione, ispezione del pezzo, ricottura e lavaggio dei distaccanti esterni.

Rispetto allo stampaggio a iniezione di termoplastici, la tecnologia RIM permette di lavorare con reagenti a bassa viscosità che consentono di riempire grandi volumi a basse pressioni e la forza di chiusura dello stampo richiesta è minore, implicando stampi più leggeri ed economici e presse meno costose ad azionamento più rapido.

### 2.4.1 I poliuretani RIM

I poliuretani RIM sono dei copolimeri a blocchi formati da segmenti rigidi e segmenti flessibili. I primi sono prodotti per reazione dell'isocianato con un diolo a basso peso molecolare (chiamato estensore di catena) grazie alla formazione di forti legami ad idrogeno. I secondi sono prodotti per reazione dell'isocianato con un poliolo ad alto peso molecolare (detto oligomero) e vengono chiamati "flessibili" per la bassa temperatura di transizione vetrosa che li caratterizza.

Questi materiali però presentano dei punti deboli come alto coefficiente di espansione termica, elevato ritiro volumetrico nello stampo, bassa rigidità e/o resistenza meccanica e cedevolezza a caldo. Per questo motivo viene adottato l'utilizzo di materiali di rinforzo che consentono di ovviare a tali inconvenienti e permettono di realizzare quelli che vengono definiti *Reinforced RIM* (R-RIM). Solitamente i rinforzi sono fibrosi (ad

esempio fibre di vetro macinate) ed essendo miscelati con i reagenti si orientano nella matrice in maniera casuale.

Nel presente studio, si è adattato il processo alle condizioni di laboratorio dove la fase di miscelazione del composto e la fase di colata sono effettuate a mano, mentre la restante parte del processo è simile.

# Capitolo 3

## Strumentazione e metodi di caratterizzazione

Al fine di valutare le proprietà fisiche, meccaniche e termiche, nonché la struttura dei poliuretani elastomerici, si sono adottate delle procedure di caratterizzazione fondamentali per la comprensione della formazione del materiale e delle sue possibili applicazioni.

### 3.1 Caratterizzazione chimica

#### 3.1.1 Caratterizzazione mediante spettroscopia infrarossa

La spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR) è una tipologia di analisi non distruttiva che caratterizza un materiale grazie all'individuazione dei legami chimici di cui è composto un materiale. L'analisi infatti sfrutta l'assorbimento di un fotone infrarosso da parte delle molecole del campione in esame, che, di conseguenza, passano dallo stato vibrazionale fondamentale a quello eccitato. In particolare si ha vibrazione di tipo *stretching* se il legame assorbe l'energia allungandosi; si parla invece di *bending* se l'energia viene assorbita tramite una deformazione dell'angolo di legame. L'assorbimento della radiazione e la relativa variazione di energia vengono registrati dallo strumento attraverso un segnale in funzione del tempo. Tale segnale viene poi elaborato con un algoritmo matematico, la trasformata di Fourier, che lo trasforma in un valore in funzione della frequenza del fotone incidente, migliorando di conseguenza la chiarezza del grafico risultante. Ogni composto organico presenta perciò un proprio spettro IR, dipendente dalla propria struttura molecolare, che ne permette una quasi immediata individuazione.

La frequenza della radiazione IR e l'energia ad essa associata sono collegate mediante la relazione:

$$E = h \cdot \nu$$

Dove E rappresenta l'energia del fotone,  $h$  è la costante di Planck e  $\nu$  è la frequenza d'onda.

Si distinguono due tipologie di analisi FT-IR, ossia in trasmissione ed in riflettanza. Lo spettro che si ottiene dall'analisi può essere visualizzato in due modi differenti: si parla di spettro in trasmittanza se viene rappresentata la percentuale di radiazione incidente che attraversa il campione; lo spettro sarà invece in assorbanza se il segnale rappresenta la percentuale di radiazione che viene assorbita dal campione in analisi. Nel primo caso il campione viene attraversato su tutto il suo spessore dal raggio, mentre nel secondo caso viene colpita solo la superficie, che viene analizzata su una profondità di 1-5  $\mu\text{m}$ . Pertanto la trasmissione è la tecnica più performante, in quanto, oltre ad analizzare l'intero spessore del campione, fornisce spettri con buona risoluzione in tutto l'intervallo di lunghezze d'onda. Scendendo maggiormente nel dettaglio, l'analisi in riflettanza può essere suddivisa a sua volta in due tecniche: la riflettanza diffusa (*scattered*) e quella attenuata (ATR, *Attenuated Total Reflectance*). Nella prima, che offre una buona risoluzione nell'intervallo 4000-2000  $\text{cm}^{-1}$ , si osserva la radiazione diffusa dopo che il materiale viene colpito da un unico raggio. La ATR valuta invece le variazioni considerando un raggio riflesso internamente dopo essere venuto a contatto con il campione.

In questo elaborato sono state svolte analisi di spettroscopia infrarossa tramite lo spettrofotometro *Nicolet IS50 Thermoscientific* (Figura 3.1), utilizzato in ATR. Lo spettrofotometro in questione monta l'accessorio *Smart iTR*, dotato di un cristallo di diamante, attraverso cui si può avere una sola riflessione del raggio IR definita come *single-bounce*. Il setup utilizzato è in assorbanza, a 64 scansioni tra 4000 e 650  $\text{cm}^{-1}$ , con una risoluzione di 4  $\text{cm}^{-1}$  e una velocità di scansione di 0,47  $\text{cm/s}$ . I valori di assorbanza dei picchi di interesse sono stati calcolati come differenza fra la massima assorbanza registrata nel picco e quella relativa alla linea di base, trovata costruendo la tangente ai due minimi del picco.





**Figura 3.1 – Spettrofotometro IR Nicolet IS50 Thermoscientific**

In questo studio la strumentazione appena descritta verrà impiegata sia per la caratterizzazione delle materie prime, sia per la valutazione della loro reazione nel materiale polimerizzato.

## **3.2 Caratterizzazione fisica**

### **3.2.1 Misura di densità**

Le misure di densità seguono la normativa ISO 2781.

La misura si effettua sfruttando il principio di Archimede e la bilancia utilizzata è dotata di un dispositivo per misurare il peso di un solido sia in aria che in acqua. L'acqua deve essere distillata o deionizzata e a temperatura standard di  $23\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$  o  $27\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ .

Per la pesata in acqua, il campione viene posizionato sopra un portacampioni immerso nel liquido nel caso in cui esso abbia una densità maggiore dell'acqua; nel caso di densità inferiore il campione galleggerà, esso verrà posizionato al di sotto del portacampioni (differente rispetto al precedente) e verrà misurata la spinta che esso esercita su quest'ultimo.

La procedura per la valutazione della densità prevede prima la misurazione del peso del campione secco (in aria) e successivamente in acqua (durante questa misura bisogna prestare particolare attenzione alla presenza di bolle d'aria sul campione). Per quest'ultima pesata è necessario attendere qualche secondo per avere una conferma sulla

misura visualizzata, in modo tale da assicurarsi che il valore non si modifichi a causa delle correnti di convezione.

Per il calcolo della densità si utilizza la seguente formula

$$\rho = \rho_w \left( \frac{m_1}{m_1 - m_2} \right)$$

Dove:

- $\rho_w$  è la densità dell'acqua;
- $m_1$  è la massa del campione secco;
- $m_2$  è la massa del campione meno la massa di un uguale volume di acqua determinata dalla pesata in acqua.

In questo studio per il calcolo della densità si è utilizzata la bilancia Mettler Toledo excellence XS105 dual range rappresentata in Figura 3.2.



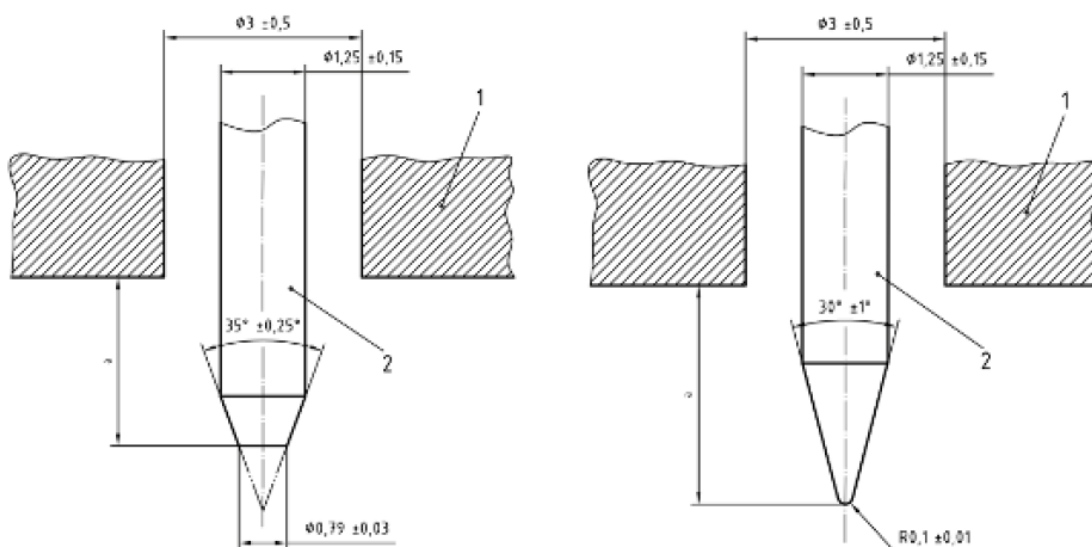
**Figura 3.2 – Bilancia Mettler Toledo excellence XS105**

La misura di densità verrà inoltre utilizzata in questo studio per la valutazione della perdita di volume del campione in seguito alla prova di abrasione.

### **3.2.2 Misura di durezza**

Per misurare la durezza di un materiale si utilizza un durometro SHORE seguendo la normativa EN ISO 868.

Essa prevede la determinazione della resistenza alla penetrazione di un tronco di cono (SHORE A) oppure di un cono con punta arrotondata (SHORE D) che oppone un materiale in esame. Il durometro SHORE A si utilizza per materiali che presentano una minor durezza, mentre il durometro SHORE D viene utilizzato nel caso di campioni più duri (Figura 3.3). La misurazione con durometro SHORE A viene eseguita fino ad un valore di 90, al di sopra di tale valore è consigliato eseguire la prova con durometro SHORE D. Nel caso il durometro SHORE D invece rivelasse valori minori di 20 è consigliabile eseguire la prova con durometro SHORE A.



**Figura 3.3 – Indentatore di un durometro SHORE A (a destra) e indentatore di un durometro SHORE D (a sinistra)**

La prova consiste nel forzare all'interno del provino l'indentatore presente nello strumento di misura, la durezza del materiale è inversamente proporzionale alla penetrazione e dipende dal modulo elastico e dalle proprietà viscoelastiche del materiale. Per i materiali la cui durezza è indipendente dall'umidità relativa, è necessario condizionare il durometro e i provini alla temperatura di per almeno un'ora prima di effettuare le prove. Per quei materiali la cui durezza è dipendente dall'umidità relativa invece, i campioni devono essere condizionati in conformità con la ISO 291 o in conformità con la specifica del materiale pertinente.

Da normativa, è necessario che il campione abbia uno spessore minimo di 4 mm; se questo spessore non viene raggiunto è possibile sovrapporre più strati dello stesso

materiale ma i dati ottenuti non possono essere confrontati con quelli ottenuti da campioni composti da un blocco unico di materiale. Le dimensioni del campione di prova devono essere sufficienti da garantire misurazioni ad almeno 9 mm di distanza da qualsiasi bordo, a meno che i risultati ottenuti quando le misurazioni vengono fatte a distanza minore dal bordo non siano identici.

La procedura di prova prevede il posizionamento del campione su una superficie piana, orizzontale e dura e mantenendo lo strumento perpendicolare al campione lo si appoggia su quest'ultimo. Esercitando una pressione costante per  $15 \text{ s} \pm 1 \text{ s}$  si rileva la durezza del materiale. Si eseguono cinque misurazioni di durezza in diverse posizioni nel campione distanti almeno 6 mm l'una dall'altra e si determina la durezza finale facendo una media dei valori raccolti.

In Figura 3.4 è mostrato un durometro SHORE A come quello utilizzato per le misurazioni effettuate per il presente elaborato di tesi al fine di confrontare i diversi materiali con e senza l'additivazione con diversi tipi di cariche.



**Figura 3.4 – Durometro SHORE A**

### 3.3 Caratterizzazione termica

#### 3.3.1 TGA – Analisi termogravimetrica

L'analisi termogravimetrica (TGA) permette di studiare il processo di degradazione di un materiale ad alte temperature. In Figura 3.5 viene rappresentato un esempio schematico dello strumento.

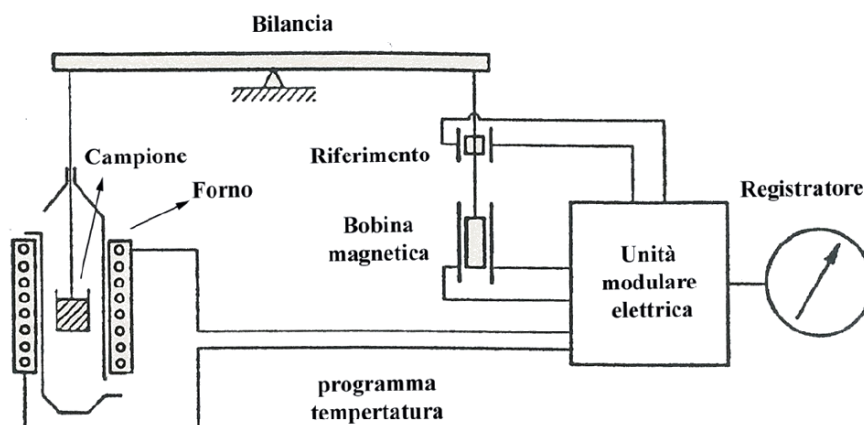


Figura 3.5 – Schema di un apparato per TGA

In particolare da questa analisi è possibile ricavare un gran numero di informazioni importanti: il numero di step di degradazione e le relative temperature, un'eventuale presenza di sostanze inorganiche, il range di temperatura in cui agisce un antifiamma e molte altre.

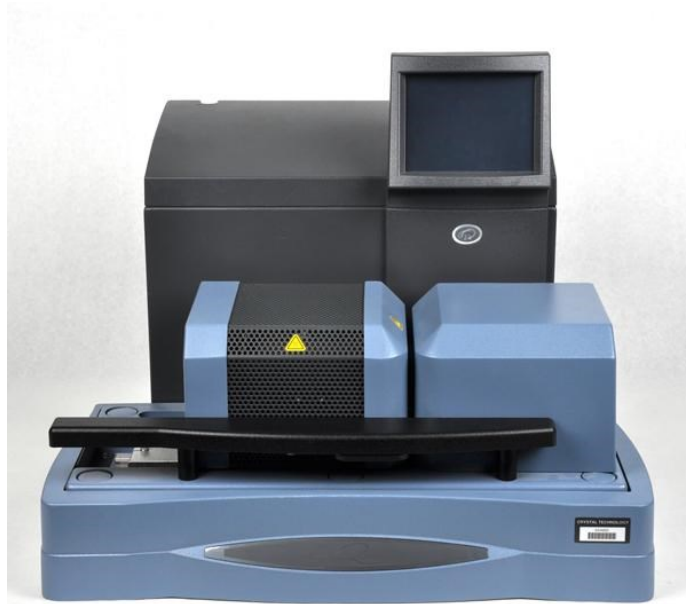
La strumentazione è composta principalmente da una bilancia ad altissima precisione che si trova all'interno di una fornace dove si può avere un'atmosfera inerte con azoto (degradazione termica) o ossidante con aria (degradazione termo-ossidativa).

Dopo aver impostato un programma di riscaldamento, alcuni milligrammi di materiale vengono posti sulla bilancia insieme a un riferimento, costituito da una capsula vuota. Essi vengono riscaldati ad una velocità programmata, nell'analisi dinamica, o mantenuti a temperatura costante nell'analisi isoterma. L'aumento di temperatura inizierà a provocarne la degradazione che viene individuata grazie alla perdita in peso del campione. Lo strumento restituisce quindi un grafico, detto curva di degradazione termica, in cui si ha l'andamento della massa del campione in funzione della temperatura, per regimi di temperatura variabili, oppure del tempo, per regimi di analisi isoterme.

I principali fattori che influenzano la prova sono:

- Massa e volume del campione, che devono essere sufficientemente elevati per poter ottenere un'analisi corretta, ma non devono nemmeno essere eccessivi poiché si possono generare problemi nel trasporto del calore o addirittura una fuoriuscita del campione dal pan.
- Velocità di riscaldamento, che non dev'essere troppo alta poiché provocherebbe una traslazione verso destra dell'intera curva e di conseguenza un aumento delle temperature di degradazione registrate. In genere si utilizzano velocità comprese fra 10 e 20°C/min.
- Flusso del gas, che, se eccessivo, può rappresentare un elemento di disturbo. Allo stesso tempo esso deve garantire una rapida eliminazione dei gas derivanti dalla degradazione che altrimenti potrebbero dar vita ad alcune reazioni chimiche.

Lo strumento utilizzato nel presente studio è il TGA Q600 fornito da TA Instruments ed è riportato in Figura 3.6.



**Figura 3.6 – TGA serie Q600**

In questo studio lo strumento viene utilizzato per valutare l'eventuale presenza di cariche all'interno di un materiale commerciale abitualmente utilizzato per la produzione di soles di scarpe da montagna.

### 3.3.2 DSC- Calorimetria a Scansione Differenziale

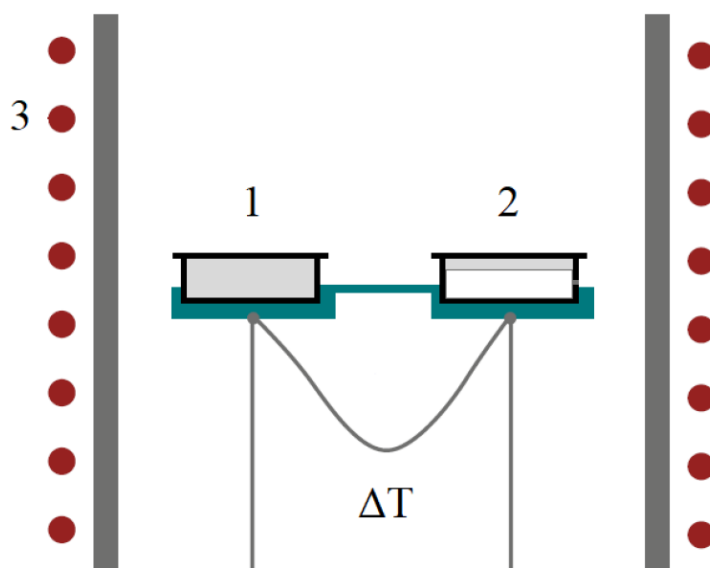
La Calorimetria a Scansione Differenziale è un'analisi che fra le altre cose permette di analizzare le temperature e i flussi di calore che caratterizzano ogni trasformazione di fase sotto atmosfera controllata. Oltre alla temperatura di fusione, è possibile quindi ricavare anche il grado di cristallinità, il calore specifico e la tipologia di flusso: esotermico o endotermico.

Lo strumento funziona in base alla legge che mette in relazione flusso di calore  $dQ$  con la variazione di temperatura  $dT$  secondo una legge termica equivalente a quella di Ohm:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dT}{R}$$

Dove  $R$  è la resistenza elettrica del disco termoelettrico.

La strumentazione della DSC è composta da due riscaldatori su cui vengono poste due capsule portacampioni ermetiche in alluminio termicamente isolate tra loro, quella da analizzare e quella di riferimento (Figura 3.7).



**Figura 3.7 – Rappresentazione schematica di una cella DSC a flusso di calore con campione di riferimento (1), campione da analizzare (2) e fornace (3)**

I flussi di calore sono regolati da un computer, il quale fa sì che i due crogiuoli (su cui sono site le capsule portacampioni) si scaldino allo stesso modo, grazie al flusso di

corrente elettrica. Durante tutta la prova i due provini vengono mantenuti alla stessa temperatura. In tal modo quando si assiste ad un passaggio di fase o ad una reazione, il campione in analisi genera un flusso di calore endo o eso-termico richiedendo quindi al sistema un diverso apporto di calore rispetto al campione di riferimento. Nel grafico si ha quindi la formazione di un picco attraverso cui si può ricavare ad esempio la temperatura a cui avviene il passaggio di fase e la quantità di calore che esso genera o consuma.

In particolare si hanno due possibili tipologie di transazioni termiche:

- Transazione del primo ordine: caratteristica dei fenomeni di fusione, evaporazione, condensazione e sublimazione. Tale transizione si ha quando si verifica una discontinuità nella derivata prima dell'energia libera di Gibbs.
- Transizione del secondo ordine: caratteristica della transizione vetrosa, si verifica quando si ha una discontinuità nella derivata seconda dell'energia libera di Gibbs.

Le prove vengono eseguite sotto atmosfera inerte (in flusso di azoto) per evitare il rischio di possibili fenomeni ossidativi che potrebbero falsare i risultati delle analisi.

In generale nell'analisi DSC vengono fatti tre cicli successivi: uno di riscaldamento, utile ad annullare la storia termica del materiale (cicli di riscaldamento precedenti, presenza di umidità, ecc.), uno di raffreddamento e un altro di riscaldamento che è quello valido per rilevare le proprietà del materiale in analisi.

Lo strumento utilizzato in questa ricerca, mostrato in Figura 3.8, è una DSC serie Q200.



**Figura 3.8 – Calorimetro a scansione differenziale TA Q200**

L'analisi DSC è stata utilizzata in questo studio per valutare se e come le cariche aggiunte nel materiale base influenzino le proprietà termiche del poliuretano elastomerico microcellulare.



### 3.3.3 DMA – Analisi dinamico-meccanica

L'analisi dinamico-meccanica prevede di applicare una deformazione variabile in regime sinusoidale ad un provino di materiale vincolato per misurare la risposta al variare della temperatura.

È possibile correlare struttura e proprietà del polimero, determinando transizioni associate ai movimenti delle catene dei polimeri, come la  $T_g$  o altre temperature di transizione secondarie associate a segmenti laterali di catena, grado di cristallinità, *crosslinking*, separazione di fase, invecchiamento e l'effetto di additivi.

Il campione in analisi viene deformato grazie all'applicazione di una sollecitazione data da un motore mentre la deformazione risultante viene misurata da un trasduttore di posizione. Le tipologie di sollecitazione che possono essere imposte sono molteplici come per esempio trazione, compressione, flessione e torsione e ciò è possibile grazie alla disponibilità di *clamp* intercambiabili.

Nella DMA si arriva alla trattazione dei dati considerando i polimeri come dei materiali viscoelastici e ossia hanno un comportamento intermedia tra un solido completamente elastico e un liquido viscoso.

Se consideriamo un materiale generico, sottoposto ad una deformazione ( $\varepsilon$ ) sinusoidale che varia nel tempo ( $t$ ) secondo una legge del tipo:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$$

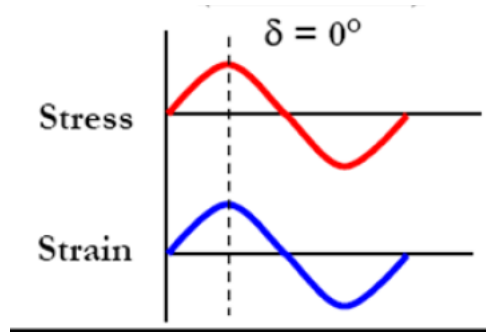
Allora lo sforzo ( $\sigma$ ) ad essa associato è sfasato di un angolo  $\delta$ , chiamato angolo di sfasamento, rispetto alla deformazione imposta.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

A seconda di come il materiale risponde alla sollecitazione si possono avere valori differenti dell'angolo di sfasamento, in particolare:

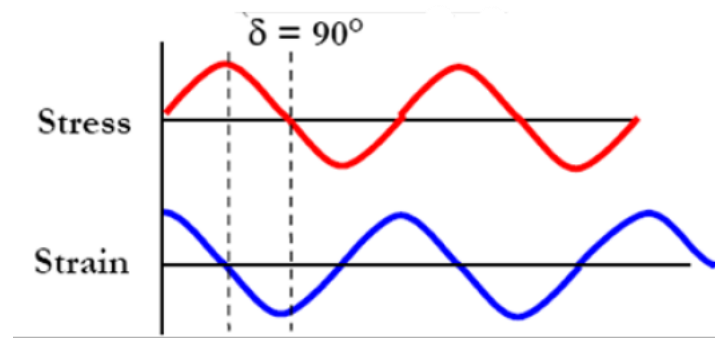
- $\delta=0^\circ$ : è il caso di materiale perfettamente elastico, dove la deformazione è in fase con lo sforzo applicato (Figura 3.9). L'energia spesa per generare la deformazione si conserva sotto forma di energia potenziale elastica che viene poi rilasciata totalmente quando il carico viene applicato e il materiale ripristina

la sua forza originaria. Il legame che esiste tra sforzo e deformazione può essere facilmente descritto dalla legge di Hooke.



**Figura 3.9 – Rappresentazione dell'andamento della deformazione (*strain*) e dello sforzo (*stress*) in un materiale perfettamente elastico**

- $\delta=90^\circ$ : è idealmente il caso di fluido perfettamente viscoso, che è il caso opposto rispetto al solido elastico, dove la deformazione è in opposizione di fase rispetto allo sforzo applicato (Figura 3.10). L'energia spesa per generare la deformazione è completamente dissipata sotto forma di calore e non può essere restituita, annullando così la deformazione stessa; si può parlare di deformazione irreversibile. Il legame che esiste tra sforzo e deformazione può essere facilmente descritto dalla legge di Newton.

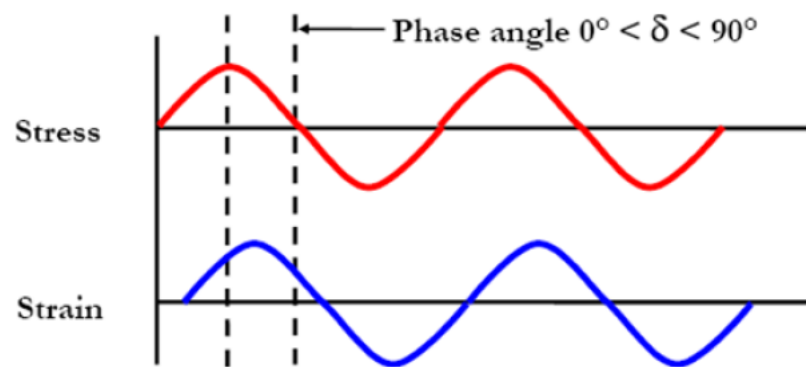


**Figura 3.10 – Rappresentazione dell'andamento della deformazione (*strain*) e dello sforzo (*stress*) in un fluido perfettamente viscoso**

- $0^\circ < \delta < 90^\circ$ : ci troviamo in questo caso in una situazione intermedia che rappresenta bene il comportamento reale dei polimeri, chiamato comportamento viscoelastico. L'andamento della sollecitazione è descritto dalla formula seguente:

$$\sigma(t) = (\sigma_0 \cos \delta) \sin(\omega t) + (\sigma_0 \sin \delta) \cos(\omega t)$$

La sollecitazione che agisce sul provino è quindi data dalla somma di due contributi, uno in fase alla deformazione e uno in quadratura, che sono rispettivamente il contributo del comportamento elastico e di quello viscoso. Il ritardo che si ha tra lo sforzo e la deformazione ad esso associata corrisponde al tempo necessario per ottenere il riarrangiamento delle molecole (Figura 3.11).



**Figura 3.11 – Sfasamento tra deformazione (*strain*) e sforzo (*stress*) in un materiale viscoelastico**

Grazie a questa prova possiamo ricavare in funzione di una quantità che viene definita come modulo complesso ( $E^*$ ) che definisce il comportamento a deformazione e deriva dalla correlazione tra variabili della deformazione sinusoidale:

$$E^* = E' + iE''$$

Dove:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos(\delta) = \text{storage modulus}$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin(\delta) = \text{loss modulus}$$

Esso può essere anche definito come il rapporto che esiste tra lo sforzo sinusoidale e la deformazione risultante ed è formato da due componenti: la prima, quella reale, che misura il carattere elastico del materiale e di conseguenza ne quantifica la rigidità, mentre la seconda, quella immaginaria, che misura il carattere viscoso e quantifica la capacità di smorzamento del materiale (Figura 3.12).

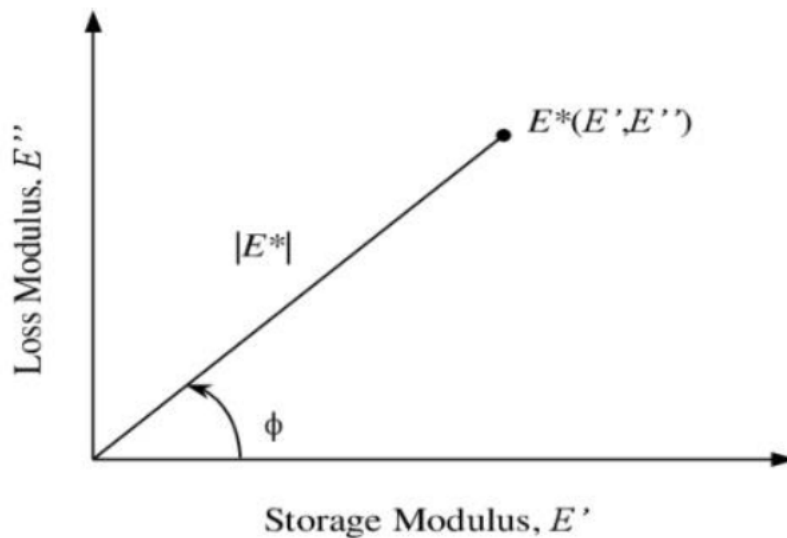


Figura 3.12 – Rappresentazione del piano complesso *loss modulus* ( $E''$ ) – *storage modulus* ( $E'$ )

Il rapporto tra lo *storage modulus* e il *loss modulus*, chiamato “fattore di perdita del materiale”, è un altro parametro ricavabile dall’analisi DMA e rappresenta il rapporto tra l’energia dissipata e quella accumulata in un ciclo di deformazione, e può variare tra zero (per un solido elastico ideale) a infinito (per un liquido ideale):

$$\tan(\delta) = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)}$$

Grazie alle analisi DMA siamo in grado di valutare gli andamenti di  $\tan(\delta)$ ,  $E'$  e  $E''$  al variare della temperatura in quanto i polimeri subiscono delle variazioni di fase e di struttura al variare di quest’ultima.

L’analisi DMA viene usata, come detto in precedenza, per rilevare il valore della  $T_g$  (temperatura di transizione vetrosa) di un polimero. Se sottoponiamo un polimero alle alte temperature, le macromolecole attivano una serie di movimenti, definiti transizioni

termiche tra le qualità più importante è la transizione vetrosa; la temperatura in corrispondenza di questa transizione è definita come la minima temperatura nella quale sono possibili movimenti cooperativi di grandi segmenti di catena. Individuare questa temperatura di un polimero è molto importante in quanto, da un punto di vista macroscopico, questa transizione permette che il materiali passi da uno stato rigido/fragile (stato vetroso) ad uno facilmente deformabile (stato gommoso). Per individuare la  $T_g$  esistono varie tecniche e solitamente individua il valore in corrispondenza del picco di  $\tan(\delta)$ , ovvero nell'intervallo in cui lo *storage modulus* ( $E'$ ) cala bruscamente.

Lo strumento utilizzato in questo studio è il DMA Q800 riportato in Figura 3.13 e fornito da TA Instruments e le analisi DMA sono state utili per valutare la temperatura di transizione vetrosa dei vari campioni, sia caricati che non e per rilevare eventuali variazioni dovute all'aggiunta delle cariche. Inoltre, si è effettuata un'analisi DMA su un materiale commerciale abitualmente utilizzato per la produzione di soles da montagna.



**Figura 3.13 – DMA Q800**

## 3.4 Caratterizzazione meccanica

### 3.4.1 Prove di resistenza alla lacerazione

Per le prove di lacerazione è stata seguita la normativa UNI ISO 34-1.

Per resistenza alla lacerazione si intende il rapporto tra la massima forza da applicare ad un provino che presenta un intaglio nel tratto utile e lo spessore del provino stesso. Il provino può avere diverse forme: a pantalone, angolare con o senza incisione di profondità specificata e a mezza luna con incisione. Nel presente elaborato di tesi si usa un provino angolare come quello riportato in Figura 3.14.

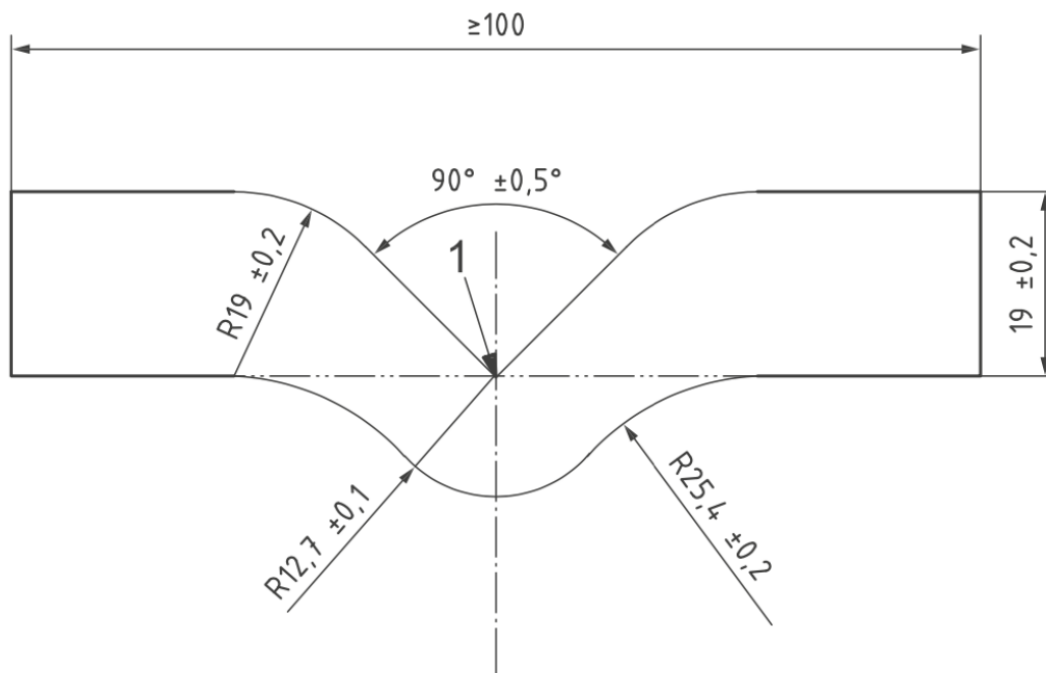


Figura 3.14 – Rappresentazione di un provino angolare con quote

Come si può notare dall'immagine, esso presenta un intaglio avente profondità di  $1 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$  all'apice dell'angolo interno del provino in corrispondenza della zona centrale del campione, che ne permette l'innescio di cricca. La forza applicata permetterà la propagazione di quest'ultima nella direzione principale (la lunghezza) che risulta essere perpendicolare all'intaglio.

I provini vengono ottenuti con l'utilizzo di una fustellatrice manuale con apposita forma e le prove vengono eseguite per mezzo del dinamometro Galdabini Sun 2500 con cella di carico da 25 kN (Figura 3.15).



Figura 3.15 – Dinamometro Galdabini Sun 2500 con cella di carico da 25 kN

Il provino viene fissato alle due pinze in direzione perpendicolare ad esse e la prova si esegue imponendo una velocità di deformazione di 500 mm/min  $\pm$  50 mm/min portando il campione a rottura. La resistenza alla lacerazione viene calcolata con la seguente equazione:

$$T_s = \frac{F}{d}$$

Dove F è la forza massima applicata espressa in [N] e d è lo spessore del campione in [mm]. Quest'ultimo parametro è molto importante per il calcolo della resistenza alla

lacerazione e viene valutato in corrispondenza della regione in cui si prevederà la lacerazione e in conformità della ISO 23529.

I campioni di materiali devono essere condizionati alla temperatura standard di laboratorio per almeno 3 ore prima di fustellarli.

In questo elaborato di tesi la prova di resistenza meccanica serve al fine di valutare come il materiale in analisi possa comportarsi in situazioni estreme come, per esempio, a contatto con pietre taglienti, che rappresenta una situazione tipica di una camminata lungo ghiaioni di montagna.

### **3.4.2 Prova di resistenza all'abrasione**

La normativa di riferimento è la ISO 4649 e questa prova viene fatta al fine di valutare la resistenza all'abrasione di una suola per calzature tramite l'utilizzo di un dispositivo a tamburo cilindrico rotante (Figura 3.16).



**Figura 3.16 – Abrasimetro a tamburo rotativo Giuliani con particolare del portacampione in fase di test**

Il campione viene sottoposto all'azione abrasiva di una tela con corindone avente grado abrasivo pari a 60. Il materiale è posizionato sul tamburo, viene applicato un carico verticale di  $10,0 \pm 0,2$  N e l'abrasione si ha su una delle superfici del provino cilindrico. Il tamburo cilindrico ruota con una frequenza di  $40 \pm 1$  giri/min mentre il portacampioni



si muove trasversalmente ad esso contro la tela abrasiva. Il ciclo di prova è dato da un totale di 84 giri.

Con questa prova siamo in grado di determinare sia la perdita in massa del provino e, conoscendo la densità del materiale, la perdita in volume. Quest'ultima viene valutata grazie alla seguente formula:

$$\Delta V_{rel} = \frac{\Delta m_t \cdot \Delta m_{const}}{\rho_t \cdot \Delta m_r}$$

Dove:

- $\Delta m_t$  è la perdita di massa del provino [mg];
- $\Delta m_{const}$  è la perdita in massa di un campione di riferimento testato con il medesimo metodo [mg];
- $\Delta m_r$  è la perdita di massa di un campione di riferimento calcolata con il medesimo metodo [mg];
- $\rho_t$  è la densità del provino [mm/mm<sup>3</sup>].

È anche possibile calcolare l'indice di resistenza all'abrasione ARI come:

$$I_{ARI} = \frac{\Delta m_r \cdot \rho_t}{\Delta m_t \cdot \rho_r}$$

Dove:

- $\Delta m_r$  è la perdita di massa di un campione di riferimento calcolata con il medesimo metodo [mg];
- $\rho_r$  è la densità del campione di riferimento [mm/mm<sup>3</sup>].
- $\Delta m_t$  è la perdita di massa del provino [mg];
- $\rho_t$  è la densità del provino [mm/mm<sup>3</sup>].

Quando si parla di campione di riferimento si intende un campione normato di un materiale noto di cui si conosce la densità che viene testato come materiale di riferimento ogni tot cicli.

I provini cilindrici che vengono usati durante la prova ad abrasione vengono ricavati per mezzo di un trapano cavo o altri strumenti a taglio rotanti. I cilindri di materiale ottenuti hanno un diametro di  $16 \pm 2$  mm e uno spessore di 6 mm.

I provini devono essere condizionati alla temperatura standard di laboratorio, come riportato nella normativa ISO 23529, prima di essere testati.

In questo elaborato di tesi, i dati raccolti da questa prova sono utili a valutare in che modo le cariche aggiuntive influiscono su questa proprietà, confrontando diverse tipologie di materiali e cariche. Questi dati verranno poi confrontati con quelli ricavati da prove di abrasione su soles di scarpe da montagna attualmente in uso.

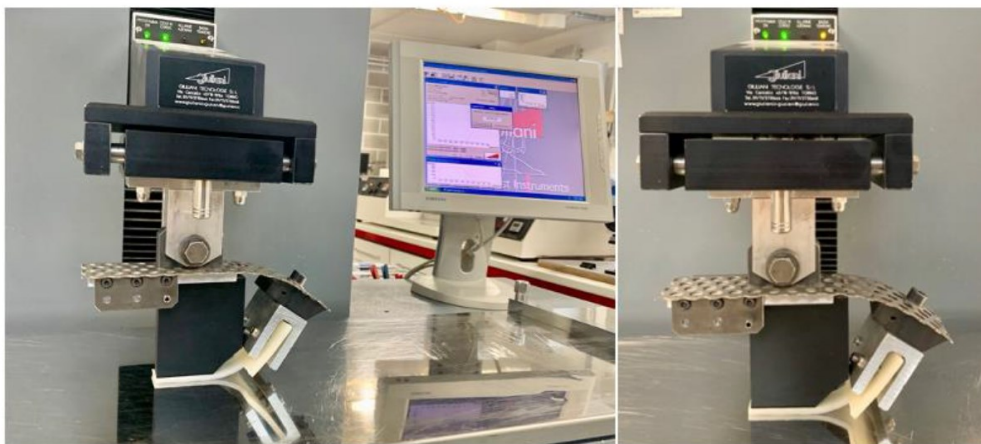
### 3.4.3 Prova di resistenza allo scivolamento

Non potendo usufruire di macchine apposite per la valutazione della resistenza allo scivolamento dei provini prodotti in laboratorio, si è adattata una macchina usata usualmente per determinare questa caratteristica su soles di scarpe finite, quindi complete di carroarmato. L'adattamento fatto riguarda per lo più la morfologia dei campioni testati, essendo essi privi della tipica struttura che caratterizza una suola di scarpe.

Per definire la metodologia di prova è stato necessario definire:

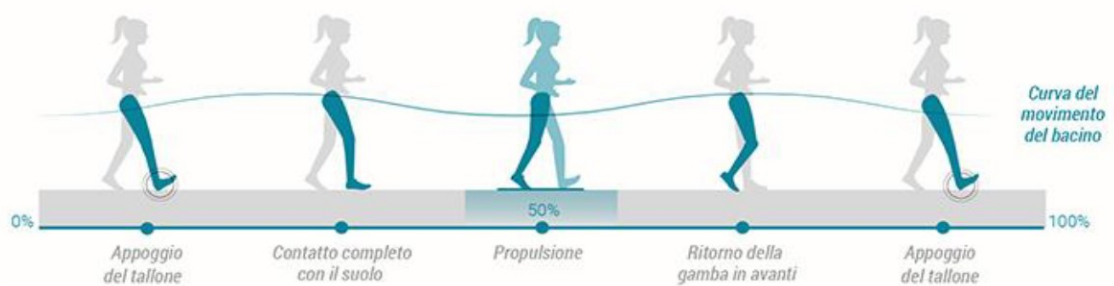
- la geometria del provino;
- la pressione da esercitare sul provino.

Queste due variabili sono dipendenti tra di loro e dipendenti anche dalla strumentazione e più precisamente alla forza verticale che la macchina è in grado di esercitare durante la prova. Il scivolometro che è stato adoperato in questo studio lo scivolometro Giuliani che ha un carico verticale imprimibile che varia da 100 N a 480 N (Figura 3.17).



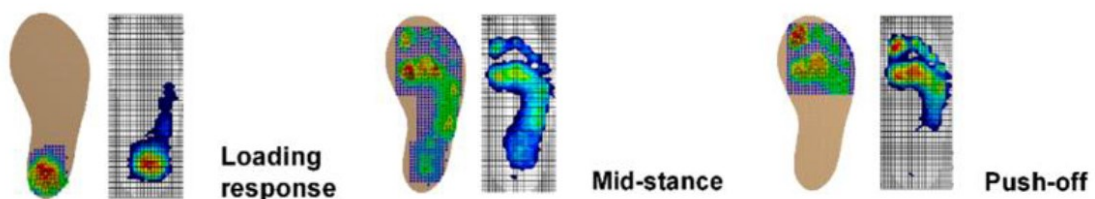
**Figura 3.17 – Adattamento dello scivolometro Giuliani a campioni di dimensioni ridotte (a sinistra) e particolare del portacampioni costruito appositamente (a destra)**

Per determinare la pressione da esercitare sul provino durante la prova, è stato necessario analizzare pubblicazioni scientifiche riguardanti lo studio di forze ed aree di contatto delle soles delle scarpe durante attività di camminata e corsa. Da questi studi è emerso che la fase più critica durante la camminata è la fase di propulsione (*push-off*). Infatti la camminata è composta di tre fasi: appoggio del tallone (*loading response*), contatto completo con il suolo (*mid-stance*) e propulsione (*push-off*), rappresentate in Figura 3.18.



**Figura 3.18 – Fasi cicliche di una camminata**

In Figura 3.19 vengono riportate invece le condizioni di carico per ciascuna delle tre fasi sopraelencate ricavate dall'analisi degli elementi finiti.

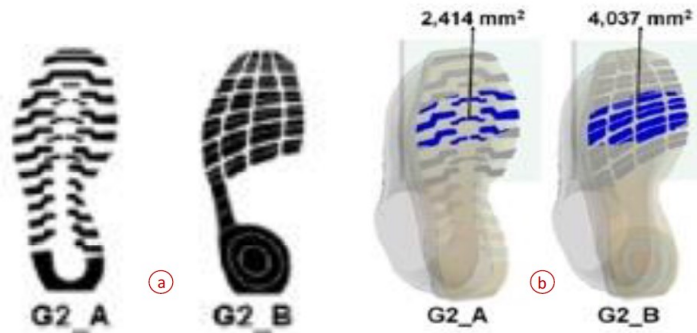


**Figura 3.19 – Analisi del carico applicato durante le fasi cicliche di una camminata**

Di conseguenza, nella prova di resistenza allo scivolamento si considera l'area di contatto individuata dalla fase di propulsione.

Individuata l'area di contatto, è stato necessario scegliere la forza verticale da applicare durante la prova e il valore suggerito dal dipartimento di scienze dello sport dell'università di Innsbruck è pari a 900 N.

In Figura 3.20 vengono riportate due tipologie di soles che più somigliano a quelle utilizzate nelle calzature da montagna (a) e le aree di contatto critiche nella fase di *push-off* (b).



**Figura 3.20 – Rappresentazione di soles utilizzate negli sport di montagna (a); area di contatto durante la fase di push-off nelle corrispettive soles (b)**

L'area di G2\_A è pari a 2414 mm<sup>2</sup> mentre quella di G2\_B è di 4037 mm<sup>2</sup> con una pressione risultate esercitata sulle aree rispettivamente di 0,37 MPa e 0,22 MPa (utilizzando 900 N come forza verticale).

Per ottenere sul nostro provino le stesse pressioni si optato per un provino rettangolare 55x20 mm e due diverse forze verticali: una di 410 N, per ottenere 0,37 MPa di pressione, e una di 245 N, per avere invece una pressione di 0,22 MPa. In Tabella 1 vengono riportati i valori utilizzati per i test di resistenza allo scivolamento.

**Tabella 1 – Riferimenti alle misurazioni adottate per il calcolo della resistenza allo scivolamento**

Area di contatto push-off [mm <sup>2</sup> ]	Forza di prova [N]	Pressione [MPa]	Area provino [mm <sup>2</sup> ]	Forza verticale scivolometro [N]
2424	900	0,37	1100	410
4037	900	0,22	1100	245

In questo studio le prove di scivolamento sono state eseguite su una superficie di acciaio seguendo la norma ISO 13287.

# Capitolo 4

## Life Cycle Assessment

Per valutare l'impatto ambientale dei formulati prodotti e selezionarne i migliori ci si è serviti anche dell'analisi LCA (Life Cycle Assessment), uno strumento decisionale che risponde all'esigenza di selezione e ottimizzazione delle tecnologie disponibili.

L'LCA è particolarmente rilevante dal punto di vista della sostenibilità, perché copre l'intero ciclo di vita di un prodotto o servizio, evitando che miglioramenti locali portino solo a spostare l'impatto ambientale altrove [13]. Essa è un complemento per gli sviluppi tecnologici, in quanto evidenzia quali processi dovrebbero essere migliorati in ordine di priorità attraverso degli indici di impatto.

Questo strumento consiste di quattro fasi interattive che sono la definizione degli obiettivi e dell'ambito (*goal and scope definition*), l'analisi dell'inventario (*inventory analysis*), la valutazione dell'impatto (*impact assessment*) e l'interpretazione dei risultati (Figura 4.1).

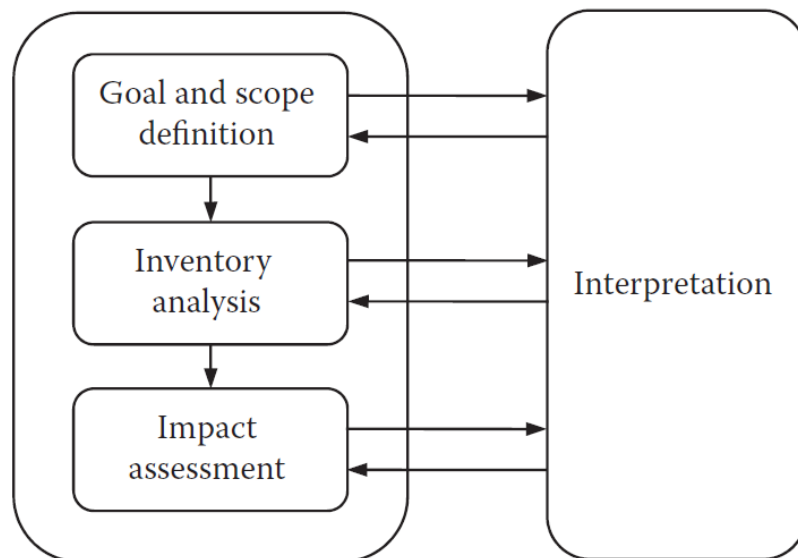


Figura 4.1 – Schematizzazione delle quattro fasi interattive del Life Cycle Assessment [13]

- Nella definizione degli obiettivi e del campo di applicazione, vengono definiti il problema, gli obiettivi e la portata dello studio racchiusi in quella che viene chiamata *functional unit* (unità funzionale);
- Nell'analisi dell'inventario vengono quantificate le emissioni inquinanti nell'aria, nell'acqua e nel suolo, nonché le estrazioni di materie prime rinnovabili e non rinnovabili per produrre l'unità funzionale scelta;
- La valutazione dell'impatto valuta gli impatti ambientali dovuti alle emissioni dell'inventario attraverso quelli che vengono definiti indici di impatto;
- L'interpretazione dei dati consiste nell'interpretare i risultati finora ottenuti e nel valutare le incertezze. I parametri chiave e le opzioni di miglioramento possono essere identificati utilizzando studi di sensibilità e propagazione dell'incertezza e un'analisi critica valuta l'influenza dei confini e delle ipotesi.

L'analisi inizia con una valutazione preliminare o screening del problema e degli obiettivi e in secondo luogo, si esegue un'analisi più dettagliata ripetendo in maniera più approfondita le fasi quattro fasi sopra elencate.

Per eseguire l'analisi LCA sui materiali prodotti è stato necessario nel primo step definire la *functional unit*, ossia quell'unità su cui ci si basa per paragonare i materiali in ambito dell'LCA. L'unità funzionale è quindi l'output del processo, che nel nostro caso è stata 1 kg di prodotto ottenuto. Successivamente, nella fase di *inventory analysis* si è definito il processo di produzione dell'unità funzionale e i prodotti entranti e uscenti da questo processo, come descritto schematicamente in Figura 4.2 (vengono inoltre eseguiti dei bilanci di materia ed energia per verificare che tutto quello che entra nel processo venga restituito in uscita). Per definire i dati secondari è stato utilizzato ECOINVENT 3.8 fatta eccezione per i polioli da riciclo e per i polioli *bio-based*, per i quali è stato creato in inventario ad hoc basandosi su articoli presenti in letteratura [14]. Inoltre, per i polioli da riciclo, essendo prodotti nei laboratori di dipartimento è stato possibile risalire ai dati primari grazie alle misure e le quantità utilizzate nel processo di riciclo.



**Figura 4.2 – Schematizzazione della fase di inventory analysis per un generico poliuretano**

Una volta concluso la seconda fase, si definiscono le categorie di impatto da analizzare nella fase dell'*impact assessment*. Nel nostro caso si è deciso di prendere in considerazione le stesse categorie di impatto utilizzate nell'EPD (*Environmental Product Declaration*) fatto per un paio di suole di taglia 42 EU di peso 375 g di una suola in commercio e le categorie di impatto sono:

- *Global Warming Potential (GWP)*: fattore di conversione che quantifica il contributo di ciascun gas serra alla variazione della radiazione, rappresentando così il contributo di ogni gas serra rispetto alla CO<sub>2</sub>;
- *Acidification Potential (AP)*: prende in considerazione tutti gli elementi che inducono il fenomeno di acidificazione nel suolo, nell'aria e nell'acqua. Questo fenomeno corrisponde ad una diminuzione del pH ed è causato principalmente da acido nitrico (HNO<sub>3</sub>) e acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), derivato da gas come NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub>;
- *Eutrophication Potential (EP)*: indice che tiene conto degli elementi che provocano il fenomeno dell'eutrofizzazione. È un processo per cui l'ambiente modifica il suo equilibrio ecologico per arricchirsi delle sostanze nutritive di cui scarseggia e può essere attivato da mutazioni naturali del sistema e, più frequentemente, da inquinanti;
- *Photochemical Oxidation Formation Potential (POFP)*: categoria di impatto relativa alla formazione di ozono nella troposfera (bassa atmosfera) da composti organici volatili e NO<sub>x</sub>. L'ozono si comporta come un forte ossidante causando problemi respiratori agli esseri viventi e bloccando la crescita delle piante;
- *Abiotic depletion potential – Elements*: la deplezione abiotica si riferisce all'esaurimento delle risorse non viventi (abiotiche) ed è misurata in chilogrammi di equivalenti di antimonio (Sb);

- *Abiotic depletion potential – Fossil fuels*: si riferisce alla misura dell'uso di fonti non rinnovabili per la produzione di energia;
- *Water Scarcity potential*: è una funzione della disponibilità di acqua e dell'uso di quest'ultima.

Questi indicatori prendono in considerazione diversi parametri che cambiano a seconda del modello utilizzato per l'analisi che nel nostro caso è l'EPD 2018.

Conclusa quest'ultima fase, il modello utilizzato ci restituisce i dati che devono essere analizzati e interpretati.

Grazie all'analisi LCA si è potuto valutare l'impatto ambientale dei materiali vincenti di ogni formulazione, ossia quelli che sono caratterizzati da buone proprietà meccaniche.



# Capitolo 5

## Preparazione dei campioni

### 5.1 Approccio sperimentale

In questo elaborato di tesi vengono prodotti diversi tipi di poliuretani microcellulari. In tutte le miscele abbiamo poliolo e isocianato di varia natura in rapporti diversi, che permettono di ottenere differenti proprietà nel composto finale. Al fine di migliorare quelle che sono le proprietà meccaniche di interesse per la nostra specifica applicazione, si sono inoltre additivati i formulati con cariche naturali o zirconia (quest'ultima solo per le formulazioni *fossil-based*). Quindi sono stati prodotti:

- Poliuretani elastomerici *fossil-based* additivati con cariche naturali o zirconia;
- Poliuretani elastomerici *fossil-based* con aggiunta di poliolo da riciclo additivati con cariche naturali;
- Poliuretani elastomerici *bio-based* additivati con cariche naturali;

#### 5.1.1 Poliuretani elastomerici *fossil-based*

Per i PU prodotti da materie prime derivanti da fonti fossili, le formulazioni analizzate sono essenzialmente tre, le quali si differenziano tra loro per il rapporto tra isocianato e poliolo.

Si utilizzano tre diversi polioli che verranno chiamati:

- *Poliolo A*
- *Poliolo B*
- *Poliolo C*

Questi sono composti tutti da due componenti: il primo, chiamato *CI*, è il poliolo a base poliesteri mentre il secondo, chiamato *C2* è una miscela acquosa. Per ogni poliolo

elencato sopra, il componente  $C1$  è uguale per il poliolo  $A$  e il poliolo  $B$  ma è diverso per il poliolo  $C$ , mentre per quanto riguarda il componente  $C2$ , esso è diverso per tutti i polioli.

Il poliolo  $A$  è quindi così composto:

$$\text{Poliolo } A = C1 + C2(A)$$

Il poliolo  $B$  è così composto:

$$\text{Poliolo } B = C1 + C2(B)$$

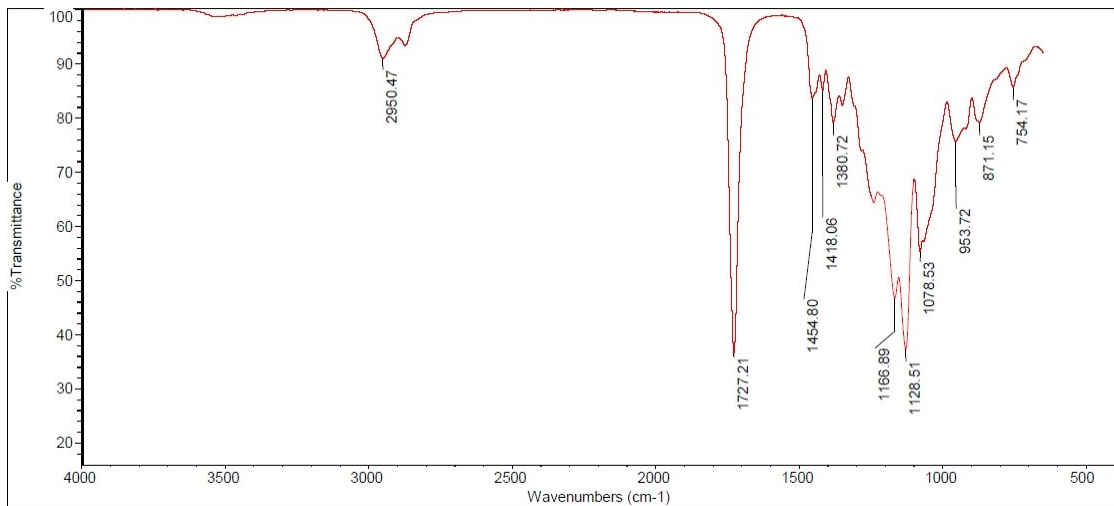
Infine il poliolo  $C$  è composto come:

$$\text{Poliolo } C = C1(C) + C2(C)$$

Sono riportate in Tabella 2 le proprietà fisico-chimiche del poliolo  $C1$ , comune per il poliolo  $A$  e per il poliolo  $B$  e in Figura 5.1 lo spettro IR ricavato.

**Tabella 2 – Proprietà del reagente C1 fornite da scheda tecnica**

Parametro	Valore tipico	Unità di misura
Aspetto a temperatura ambiente	Solido/semiliquido	-
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
NOH	55	mg <sub>KOH</sub> /g

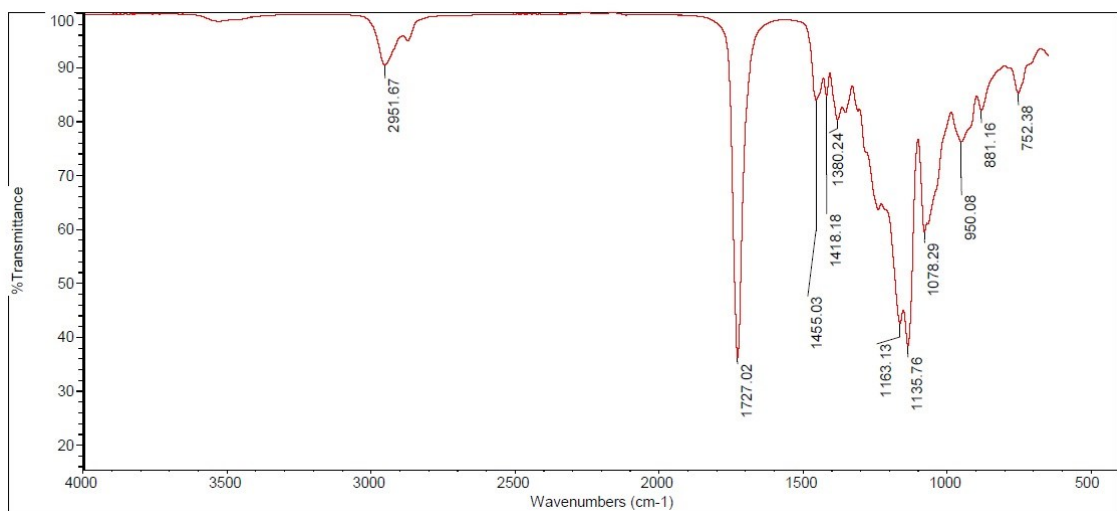


**Figura 5.1 – Spettro IR ricavato dall'analisi di C1**

In invece vengono riportare le proprietà fisico-chimiche del poliolo *C1(C)* e in Figura 5.2 lo spettro IR ricavato.

**Tabella 3 – Proprietà del reagente C1(C) fornite da scheda tecnica**

Parametro	Valore tipico	Unità di misura
Densità a 25 °C	1,150	Kg/m <sup>3</sup>
Temperatura di lavoro	40-45	°C
NOH	57	mgKOH/g

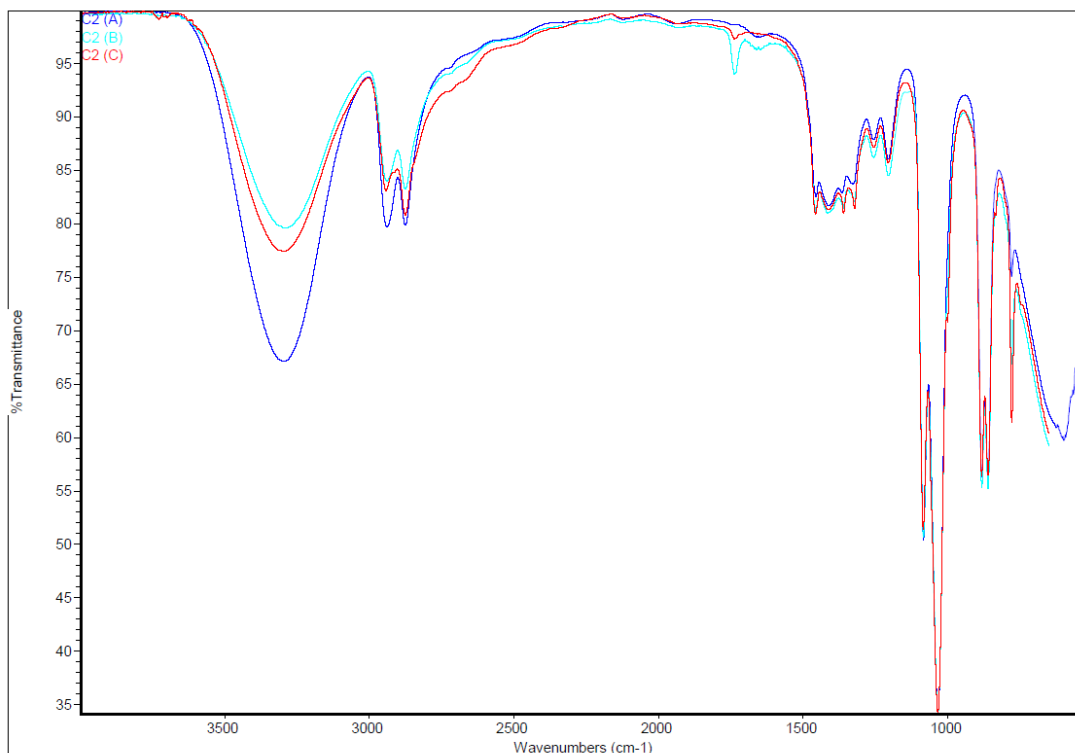


**Figura 5.2 – Spettro IR ricavato dall'analisi di C1 (C)**

In entrambi gli spettri IR riportati per i due polioli, possiamo evidenziare i picchi caratteristici di un poliolo poliестere che sono:

- A  $1167\text{ cm}^{-1}$  picco dovuto allo stretching antisimmetrico del legame C-O-C;
- A  $1727\text{ cm}^{-1}$  picco relativo al legame C=O estere;
- Intorno a  $2950\text{ cm}^{-1}$  picchi assegnabili allo stretching di CH e CH<sub>2</sub>;
- Tra  $3400$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$  è presente il picco associato alla vibrazione del legame O-H.

Il secondo componente chiamato C2, è differente in ogni poliolo ma risulta tuttavia costituito sempre da acqua (che è l'espandente chimico della reazione), catalizzatore amminico e *chain extender*. In Figura 5.3 vengono mostrati gli spettri IR per il C2(A), il C2(B) e il C2(C).



**Figura 5.3 – Spettri IR sovrapposti ottenuti dall'analisi di C2(A), C2(B) e C2(C)**

Come si può notare dall'immagine riportata sopra, gli spettri dei tre C2 mostrano molti picchi sovrapponibili, fanno eccezione quelli corrispondenti alla quantità di *chain extender* e di acqua.

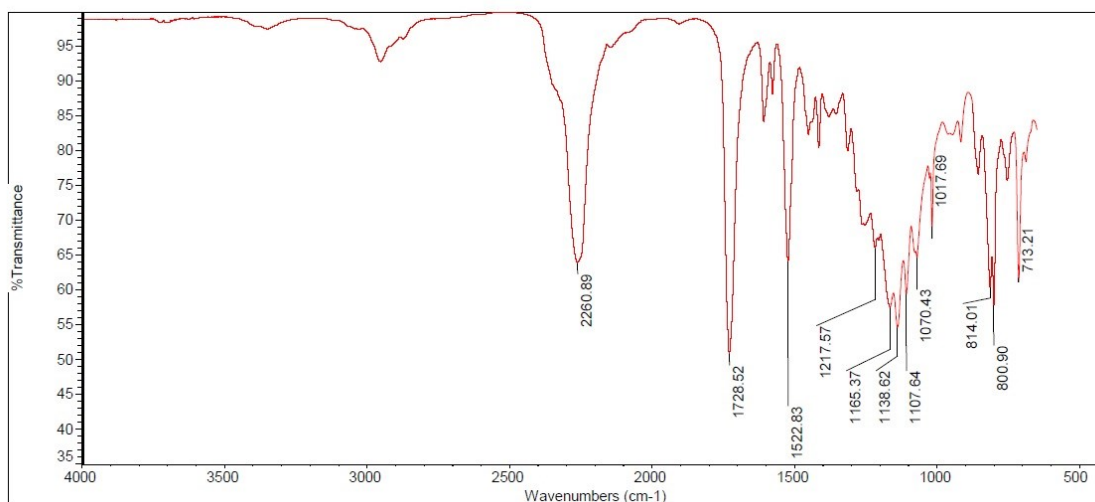
I tre polioli appena descritti vengono poi miscelati con un prepolimero a base isocianato e quello impiegato in questo lavoro deriva da oligomeri del difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI), ottenuti per reazione con polioli poliesteri.

In questo caso, l'isocianato utilizzato è uguale per il poliolo *A* e il poliolo *B* e differente invece per il poliolo *C*.

Si riportano in Tabella 4 le proprietà chimico-fisiche del prepolimero utilizzato per produrre il poliuretano elastomerico a partire dal poliolo *A* e dal poliolo *B* che chiameremo *prepolimero 1* e di seguito viene mostrato il suo spettro IR (Figura 5.4).

**Tabella 4 – Proprietà del prepolimero 1 utilizzato per il poliolo A e il poliolo B fornite da scheda tecnica**

Parametro	Valore tipico	Unità di misura
Aspetto a temperatura ambiente	Liquido	-
Punto di fusione	80	°C
Tempo di fusione del materiale semiliquido	12	hrs
Tempo di fusione del materiale solido	24	hrs
Viscosità a 35 °C	700 ± 50	mPa·s
Densità alla temperatura di lavoro	1,19	g/cm <sup>3</sup>
Temperatura di lavoro	30 - 35	°C
NCO	16	%

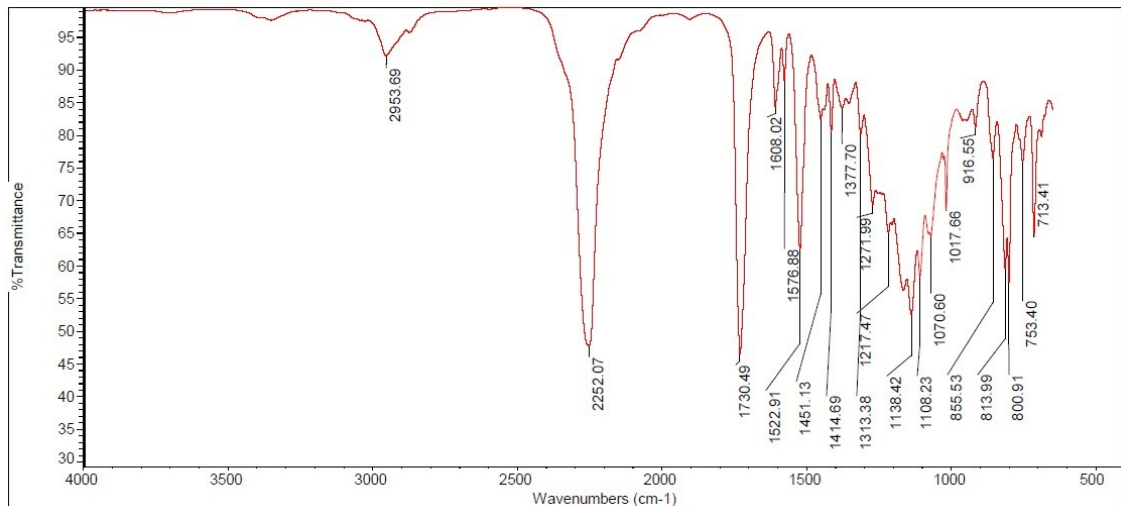


**Figura 5.4 – Spettro IR ottenuto dall’analisi del prepolimero 1**

Per quanto riguarda invece la miscela di prepolimero utilizzata con il poliolo C, in Tabella 5 vengono riportare le proprietà chimico-fisiche fornite da scheda tecnica, che chiameremo *prepolimero 2* e di seguito viene mostrato il suo spettro IR (Figura 5.5).

**Tabella 5 – Proprietà del prepolimero 2 utilizzato per il poliolo C fornite da scheda tecnica**

Parametro	Valore tipico	Unità di misura
Densità a 35 °C	1,18	Kg/m <sup>3</sup>
Viscosità a 35 °C	1,3	mPa·s
Temperatura di lavoro	35 - 40	°C
NCO	16,2	%



**Figura 5.5 – Spettro IR ottenuto dall’analisi del prepolimero 2**

Tra i picchi caratteristici dell’isocianato sono visibili:

- a 2252 cm-1 il picco relativo allo stretching di N=C=O del gruppo isocianico;
- a 1730 cm-1 il picco relativo allo stretching di C=O carbonile;
- a 1522 cm-1 il picco relativo allo stretching C=C dell’anello aromatico

Anche nel caso dei prepolimeri, come accadeva per i polioli C1 e i C2, gli spettri sono per lo più sovrapponibili e si differenziano per il diverso numero di NCO.

In entrambi i casi, la quantità di isocianato da aggiungere alla miscela di polioli è fornita da scheda tecnica del formulato.

Dalla miscela di polioli e isocianato descritti precedentemente, si ottengono tre diversi poliuretani elastomerici microcellulari che verranno chiamati:

- *Formulato A*
- *Formulato B*
- *Formulato C*

Per il dosaggio dei componenti che servono per la preparazione del *formulato A* si può seguire la seguente tabella:

**Tabella 6 – Dosaggio e mixing ratio per la formulazione di A**

Poliolo <i>A</i>	=	<i>CI</i> 100,00 p.b.w.	+	<i>C2 (A)</i> 11,10 p.b.w.
Mixing ratio Poliolo/Prepolimero Isocianico				100/109

Per il dosaggio dei componenti che servono per la preparazione del *formulato B* si può seguire la seguente tabella.

**Tabella 7 – Dosaggio e mixing ratio per la formulazione di B**

Poliolo <i>B</i>	=	<i>CI</i> 100,00 p.b.w.	+	<i>C2 (B)</i> 5,51 p.b.w.
Mixing ratio Poliolo/Prepolimero Isocianico				100/65

Per il dosaggio dei componenti che servono per la preparazione del *formulato C* si può seguire la seguente tabella.

**Tabella 8 – Dosaggio e mixing ratio per la formulazione di C**

Poliolo <i>C</i>	=	<i>CI (C)</i> 100,00 p.b.w.	+	<i>C2 (B)</i> 5,6 p.b.w.
Mixing ratio Poliolo/Prepolimero Isocianico				100/65

### **5.1.2 Poliuretani elastomerici fossil-based con aggiunta di poliolo da riciclo**

Per diminuire l'impatto ambientale delle formulazioni appena descritte, si è deciso di sostituire una parte di *poliolo CI* vergine con del poliolo proveniente da processi di riciclo che chiameremo *poliolo PR*. In questo modo si sono prodotti due formulati:

- *Formulato Ar*
- *Formulato Br*

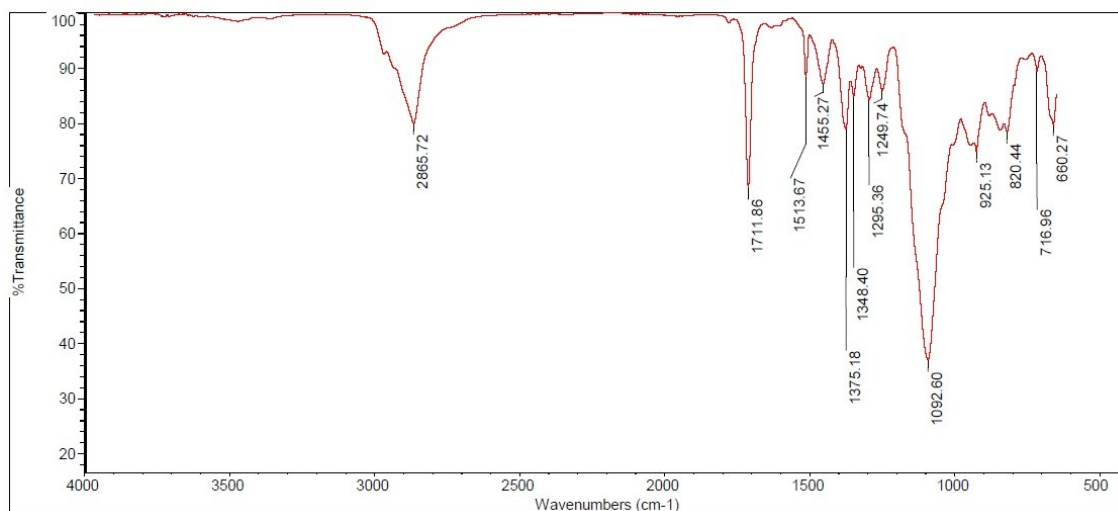


Questi due sono essenzialmente gli stessi formulati descritti nel sottoparagrafo precedente con l'unica differenza data dall'aggiunta del poliolo da riciclo a sostituire in parte il poliolo vergine C1. Quest'ultimo proviene dal processo di riciclo di poliuretano flessibile tramite acidolisi.

Di seguito si riportano in tabella le caratteristiche del poliolo da riciclo utilizzato e in Figura 5.6 il suo spettro IR.

**Tabella 9 – Caratteristiche del poliolo da riciclo utilizzato nei formulati Ar e Br**

Parametro	Valore	Unità di misura
Viscosità	8095	cP
NOH	44	mgKOH/g



**Figura 5.6 – Spettro IR ottenuto dall'analisi del poliolo da riciclo**

Per capire quale percentuale di poliolo da riciclo aggiungere per avere delle buone proprietà meccaniche, si sono effettuate diverse prove aumentando il contenuto di quest'ultimo fino a che nel campione non si notavano zone di smiscelamento (segnale che permetteva di capire di essere arrivati alla percentuale massima di poliolo da riciclo che poteva essere aggiunta). Le quantità considerate inoltre, sono state calcolate tenendo sempre conto del rapporto stechiometrico tra NOH e NCO di polioli e prepolimero isocianico. Dalle analisi dei primi campioni prodotti si è potuto valutare come l'aggiunta

di una parte di poliolo da riciclo facesse decadere tutte le proprietà meccaniche, rendendo i materiali inutilizzabili per gli scopi dello studio. Per questo motivo si è scelto di apportare un'aggiunta di MEG in diverse percentuali per ogni formulazione. Il MEG, essendo caratterizzato da un numero di ossidrilie elevato, permette di ottenere una matrice polimerica molto più reticolata, grazie agli innumerevoli legami tra i gruppi ossidrilie e i gruppi carbossilici dell'isocianato. Avere una matrice polimerica più rigida si traduce nell'ottenere delle proprietà meccaniche migliori, il che ci ha permesso di riottenere delle buone performance del materiale.

Da queste prove, che verranno descritte più nel dettaglio nei capitoli successivi, si sono individuate le formulazioni migliori che sono state poi successivamente additivate.

I range dei vari rapporti fra i componenti investigati durante la fase di studio dei *formulati Ar* e *Br* (Tabella 10 e Tabella 11) sono rispettivamente dal 15% fino al 50% di poliolo da riciclo e dal 15% fino al 35%, da cui di conseguenza si sono calcolate le quantità di C2, MEG e *mixing ratio*.

**Tabella 10 – Range di dosaggio e mixing ratio utilizzati per ottenere la formulazione Ar ottimizzata**

Poliolo <i>Ar</i>	=	<i>CI</i>	+	Poliolo <i>PR</i>	+	<i>C2 (A)</i>	+	MEG
		85-50 p.b.w.		15-50 p.b.w.		9,99 p.b.w.		3-4 p.b.w.
Mixing ratio Poliolo/Isocianato						100/109-100/137		

**Tabella 11 – Range di dosaggio e mixing ratio utilizzati per ottenere la formulazione Br ottimizzata**

Poliolo <i>Br</i>	=	<i>CI</i>	+	Poliolo <i>PR</i>	+	<i>C2 (B)</i>	+	MEG
		85-65 p.b.w.		15-35 p.b.w.		4,9 p.b.w.		3-4,5 p.b.w.
Mixing ratio Poliolo/Isocianato						100/64-100/98		

### 5.1.3 Poliuretani elastomerici bio-based

Per quanto riguarda questi formulati, quello che essenzialmente li distingue dai primi descritti sono le materie prime utilizzate per produrre i reagenti. Infatti, i PU elastomerici

*bio-based* sono prodotti utilizzando reagenti provenienti da materie prime rinnovabili che, nel nostro caso, sono essenzialmente olio di ricino e palma.

Per la produzione dei poliuretani elastomerici *bio-based* si utilizzano due diversi polioli che chiamiamo:

- *Poliolo Ab*;
- *Poliolo Bb*.

Questi sono composti da due componenti: il primo, chiamato *C1 RS*, è il poliolo a base poliestere mentre il secondo, chiamato *C2 RS* è una miscela acquosa. Per ogni poliolo elencato sopra, il componente *C1 RS* è uguale, mentre il componente *C2 RS* in entrambi i polioli.

Il poliolo *Ab* è così composto:

$$\text{Poliolo Ab} = \text{C1 RS} + \text{C2 RS (A)}$$

Il poliolo *Bb* è così composto:

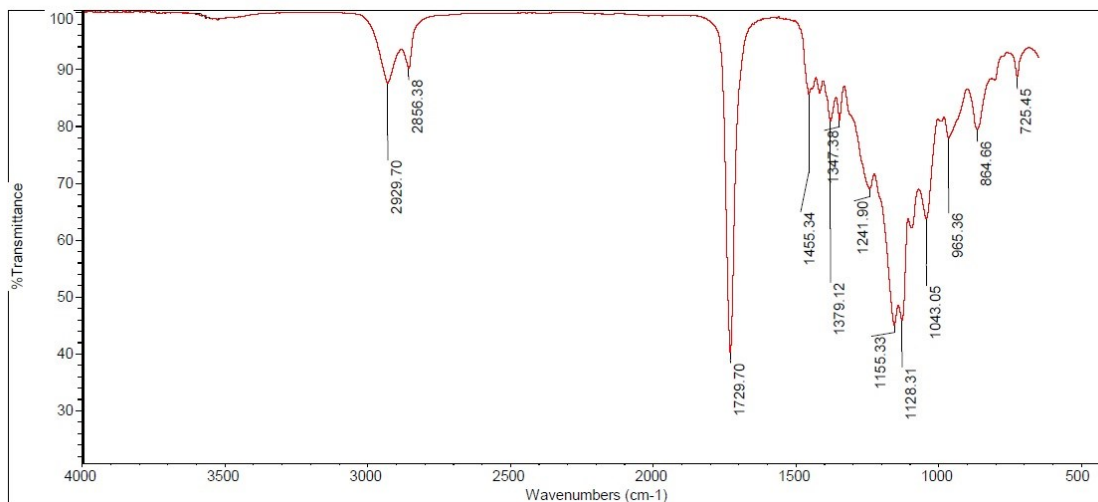
$$\text{Poliolo Bb} = \text{C1 RS} + \text{C2 RS (B)}$$

Di conseguenza, il prodotto *C1 RS* è in comune a entrambi i composti e le sue proprietà chimico-fisiche sono riportate in tabella.

**Tabella 12 - Proprietà del reagente C1 RS fornite da scheda tecnica**

Parametro	Valore tipico	Unità di misura
Aspetto a temperatura ambiente	Liquido viscoso	-
Colore	<1	Gardner
Acidità	<1	mg <sub>KOH</sub> /g
Viscosità a 35 °C	4800 ± 500	mPa·s
NOH	55 ± 3	mg <sub>KOH</sub> /g
Contenuto di acqua	<0,1	%

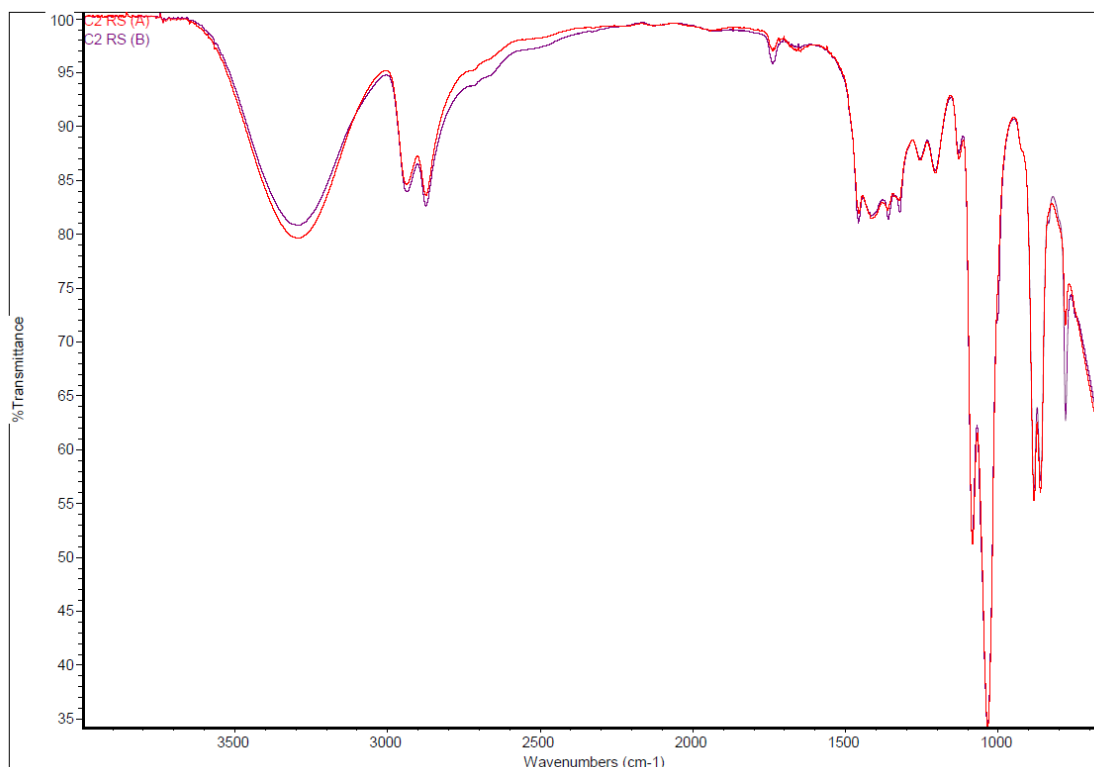
Di seguito, in Figura 5.7, viene riportato lo spettro IR del componente *C1 RS* comune a entrambi i polioli.



**Figura 5.7 – Spettro IR ottenuto dall'analisi di C1 RS**

Il secondo componente che va a formare i due polioli invece è differente ma risulta essere costituito per entrambi da acqua (espandente chimico della reazione del poliuretano), catalizzatore amminico e *chain extender*.

In Figura 5.8 vengono mostrati gli spettri IR per il composto *C2 RS (A)* e per il composto *C2 RS (B)*.

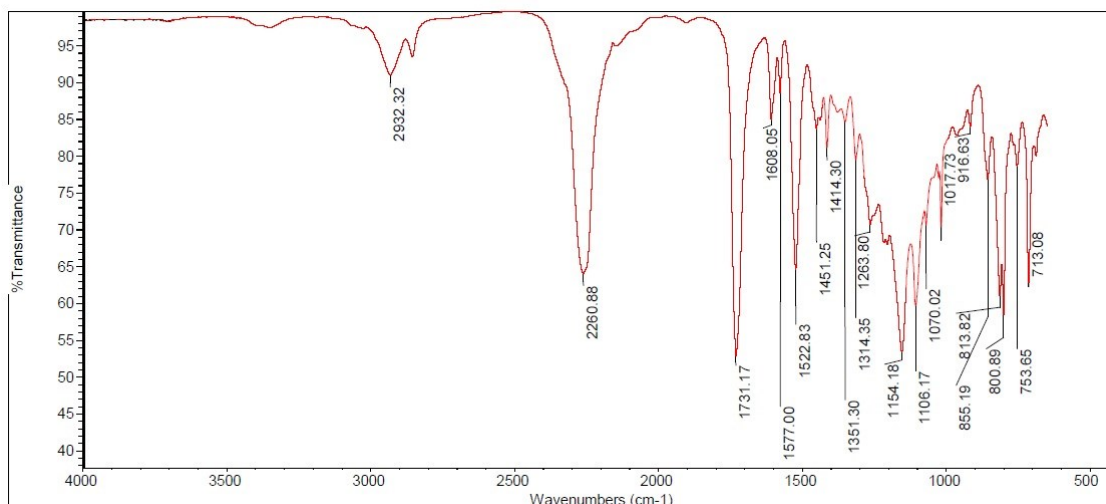


**Figura 5.8 – Spettri IR sovrapposti ottenuti dall’analisi di C2 RS (A) e C2 RS (B)**

Anche in questo caso la miscela di prepolimero a base isocianato deriva da oligomeri di difenilmetano-4,4’-diisocianato (MDI) ottenuti per reazione con polioli poliesteri e verrà chiamata *ISO RS*. L’isocianato, inoltre, è in comune ad entrambi i formulati prodotti per lo studio e le proprietà chimico-fisiche del prepolimero, che chiameremo *prepolimero RS*, sono riportate in Tabella 13 mentre in Figura 5.9 viene riportato il suo spettro IR.

**Tabella 13 – Proprietà del prepolimero fornite da scheda tecnica**

Parametro	Valore tipico	Unità di misura
Aspetto alla temperatura ambiente	Liquido viscoso	-
Colore	<1	Gardner
Acidità	<50	mgKOH/g
Viscosità a 35 °C	700 ± 50	mPa·s
Contenuto di NCO	16,0 ± 0,5	%
Densità a 35 °C	1,19	g/cm <sup>3</sup>



**Figura 5.9 – Spettro IR ottenuto dall’analisi del prepolimero RS**

Dalla miscela di polioli e isocianato descritti precedentemente, si ottengono tre diversi poliuretani elastomerici microcellulari che verranno chiamati:

- *Formulato Ab*
- *Formulato Bb*

Per il dosaggio dei componenti che servono per la preparazione del *formulato Ab* si può seguire la seguente tabella:

**Tabella 14 – Dosaggio e mixing ratio per la formulazione Ab**

Poliolo <i>Ab</i>	=	<i>CI RS</i> 100,00 p.b.w.	+	<i>C2 RS (A)</i> 11,10 p.b.w.
Mixing ratio Poliolo/Prepolimero Isocianico				100/105

Per il dosaggio dei componenti che servono per la preparazione del *formulato Bb* si può seguire la seguente tabella:

Tabella 15 – Dosaggio e mixing ratio per la formulazione Bb

Poliolo <i>Bb</i>	=	<i>C1 RS</i> 100,00 p.b.w.	+	<i>C2 RS (B)</i> 5,15 p.b.w.
Mixing ratio Poliolo/Prepolimero Isocianico				100/63

## 5.2 Cariche

Al fine di migliorare, come detto in precedenza, le proprietà meccaniche necessarie per ottenere una buona suola da montagna, vengono indagate 3 cariche differenti: cellulosa microcristallina, fibre di cellulosa e Zirconia e viene eseguita una additivazione al 2% e al 4%.

### 5.2.1 Cellulosa microcristallina e fibre di cellulosa

Sia la cellulosa microcristallina che le fibre di cellulosa derivano dalla cellulosa. La cellulosa è un polisaccaride filiforme costituito da un numero elevato di molecole di glucosio disposte in catene formate da legami  $\beta$ -glucosio (Figura 5.10).

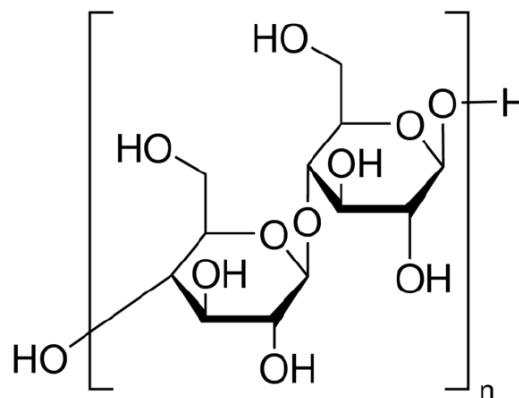


Figura 5.10 – Formula di struttura della cellulosa

È il biopolimero più abbondante nella biosfera ed è il principale costituente della parete cellulare delle piante superiori svolgendo la funzione di sostegno. Ha una notevole

importanza nella fabbricazione della carta e nella preparazione di derivati utilizzati nella produzione di fibre tessili e di materie plastiche.

Può essere ottenuta efficacemente dal trattamento meccanico o chimico di legno, cotone, piante annuali o altri residui ma anche dalla biosintetizzazione del glucosio utilizzando come fonte principale i batteri (ad esempio l'*Acetobacter Xylinam*)[15].

La cellulosa microcristallina è una sostanza naturale ottenuta dalla cellulosa purificata e parzialmente depolimerizzata [15] mentre le fibre di cellulosa vengono ottenute tramite sintesi batterica [16].

La cellulosa microcristallina presenta le caratteristiche esposte in Tabella 16.

**Tabella 16 – Caratteristiche della cellulosa microcristallina**

Colore	Bianco	-
Forma	Polvere	-
Perdita all'essiccamento	≤7	%
pH	5-7 (11 wt.%)	-
Densità apparente	0,5	g/cm <sup>3</sup> (25 °C)
Dimensione particelle	20	µm

Le fibre di cellulosa invece presentano le seguenti caratteristiche riportate in Tabella 17.

**Tabella 17 – Caratteristiche delle fibre di cellulosa**

Colore	Bianco	-
Forma	Polvere aghiforme	-
Dimensioni particelle	50	µm

### 5.2.2 Zirconia

La zirconia utilizzata in questo studio presenta le seguenti caratteristiche presentate in Tabella 18.

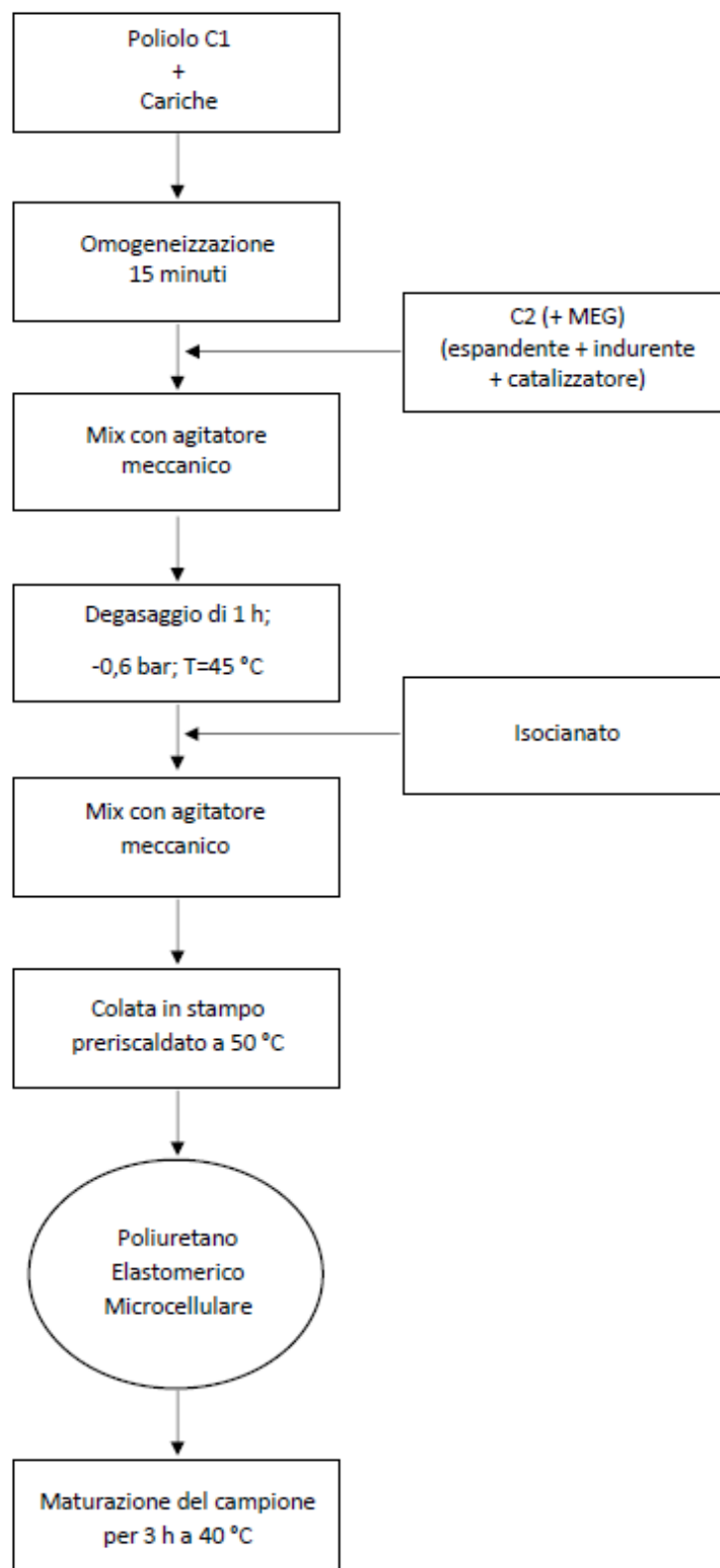


**Tabella 18 – Caratteristiche della polvere di zirconia fornite da scheda tecnica**

Colore	Bianco	-
Forma	Polvere	-
Purezza	99	%
Dimensioni particelle	≤5	μm
Densità (25 °C)	5,89	g/cm <sup>3</sup>

### **5.3 Step per l'ottenimento dei campioni definitivi**

Con l'obiettivo di ottenere i campioni di materiale utilizzati per i vari test, è stato necessario procedere con varie prove e metodi diversi di produzione delle miscele. Inoltre, al fine di ottimizzare la tecnologia RIM alle esigenze di laboratorio, sono state fatte diverse scelte in modo da ottimizzare il sistema di miscelazione e di colata nello stampo che sono stati poi adottati in questo studio. Grazie a questi studi, è stato possibile trovare un procedimento definitivo per l'ottenimento dei campioni che viene descritto di seguito con un diagramma di flusso che coinvolge tutti i passaggi previsti.



Per prima cosa si omogeneizzano il poliolo e le cariche tramite l'utilizzo di un omogeneizzatore con lo scopo di uniformare in maniera migliore la dispersione di

quest'ultima. Per disperdere la carica nel poliolo si è utilizzato l'omogeneizzatore Ultra-Turrax T-25 digitale, un'apparecchiatura per la dispersione di tipo statore-rotore (Figura 5.11).



**Figura 5.11 – Omogeneizzatore Ultra-Turrax T-25 digitale**

Essa permette di imporre elevate velocità circolari che richiamano materiale in corrispondenza dell'asse della testa di dispersione e successivamente forzarlo radialmente attraverso l'intercapedine tra rotore e statore. Questa configurazione permette di generare elevati sforzi di taglio che garantiscono una migliore dispersione della carica nella matrice.

La velocità scelta per il mescolamento è di 9800 rpm che rappresenta il giusto compromesso tra un buon mescolamento e un riscaldamento non eccessivo.

È infatti importante porre attenzione soprattutto al surriscaldamento del materiale durante questa fase causato dagli elevati sforzi di taglio messi in gioco. Per questa ragione la fase di omogeneizzazione viene eseguita per 15 minuti dividendo il tempo totale in tre step da 5 minuti l'uno, immergendo il composto lavorato in un bagno di acqua e ghiaccio. Durante l'intero processo viene poi monitorata la temperatura con l'ausilio di una termocoppia per assicurarsi che non si superassero gli 80 °C, temperatura alla quale il poliolo potrebbe iniziare a degradare.

Una volta completata l'omogeneizzazione, alla miscela poliolo e cariche vengono aggiunti espandenti, indurenti e catalizzatori che vengono mescolati tramite un agitatore meccanico.

A causa dell'aria inglobata durante queste due fasi, è risultato necessario procedere con una fase di degasaggio del composto, questo perché le fasi di omogeneizzazione e miscelamento non vengono effettuate in vuoto. Il poliuretano infatti mostra un forte inglobamento di aria che si traduce nella presenza di bolle nel campione prodotto. Essi rappresentano dei difetti strutturali che generano poi dei risultati non adeguati alle prove di caratterizzazione. La fase di degasaggio è realizzata con l'ausilio di una stufa a vuoto elettronica RYPA EV-50 (Figura 5.12), ad una temperatura di 45 °C, alla pressione di -0,6 bar e per un tempo di 1 ora.



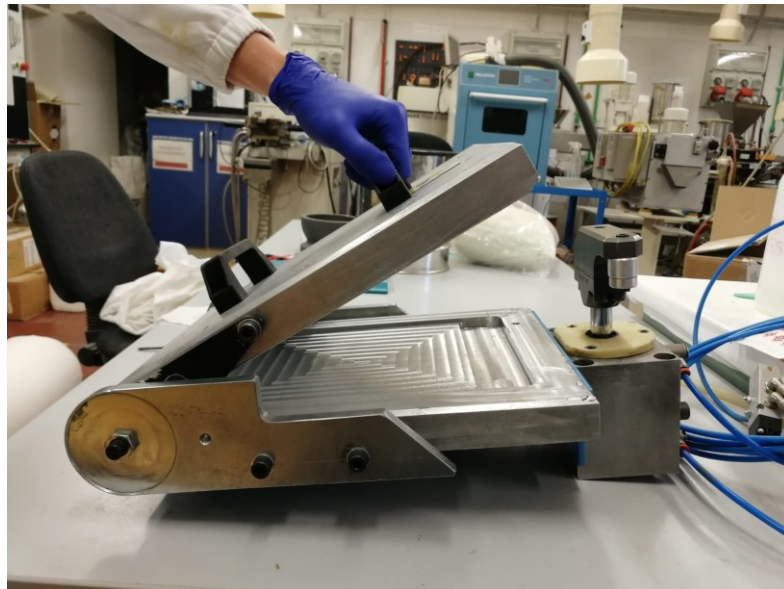
**Figura 5.12 – Stufa elettronica RYPA EV-50**

La permanenza in stufa della miscela non deve essere troppo prolungata per evitare l'evaporazione dell'acqua presente, che è il mezzo espandente che permette di ottenere la struttura microcellulare nel poliuretano.

Una volta conclusa la fase di degasaggio viene aggiunto l'isocianato e viene effettuata una miscelazione tramite agitatore meccanico. È di fondamentale importanza colare il composto ottenuto nello stampo prima che la reazione abbia inizio e bisogna evitare di

colare altro materiale sul composto già versato, per evitare la creazione di delaminazioni dovute ai tempi di reazione molto limitati. Nella reazione per l'ottenimento del poliuretano infatti, possiamo individuare due tempi caratteristici: il *cream time* (tempo di crema) e il *thread time* (tempo di filo). Il primo segna l'inizio della reazione e dell'espansione della schiuma e si identifica con un cambio di colore della miscela mentre il secondo segna la formazione della struttura polimerica e viene individuato quando, toccando il formulato con una bacchetta e allontanandola successivamente, si forma un filamento.

Viene riportato in Figura 5.13 lo stampo chiuso a destra mentre a sinistra lo stampo aperto utilizzato per la produzione dei campioni.



**Figura 5.13 – Stampo utilizzato per la produzione dei campioni**

Esso ha dimensioni 27 cm in lunghezza, 21 in larghezza e abbiamo due spessori: uno di 1 cm che ricopre un'area di 21x4,4 cm, mentre la restante ha uno spessore di 0,4 cm. La quantità totale di materiale colata nello stampo è di 350 g che garantisce un completo riempimento dello stampo. In Figura 5.14 viene mostrato un tipico campione prodotto con questo processo.

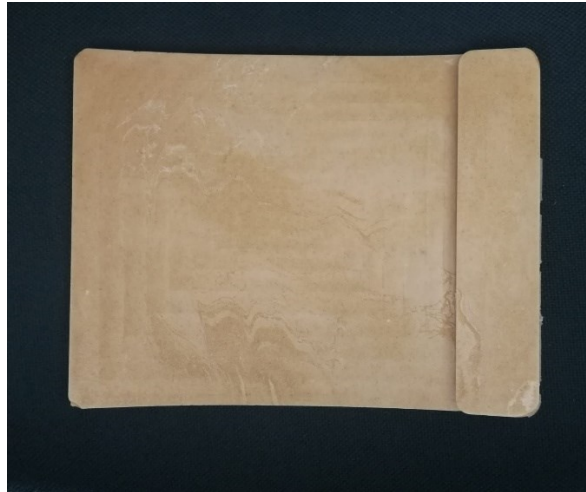


Figura 5.14 – Campioni prodotti in questo studio

## 5.4 Formulazioni dei poliuretani

In seguito si riportano le formulazioni prodotte durante lo studio dei poliuretani elastomerici microcellulari. Per ogni tipologia di carica diversa sono stati prodotti due campioni, uno caricato al 2% e uno al 4% e ogni formulato si è prodotto anche il campione “bianco”, ossia privo di carica.

### 5.4.1 Poliuretani elastomerici fossil-based

Per i poliuretani elastomerici *fossil-based* sono stati prodotti 18 tipi di campioni più i bianchi di ogni formulato che sono di preciso:

- Formulato A bianco;
- Formulato A caricato al 2% con cellulosa microcristallina;
- Formulato A caricato al 4% con cellulosa microcristallina;
- Formulato A caricato al 2% con fibre di cellulosa;
- Formulato A caricato al 4% con fibre di cellulosa;
- Formulato A caricato al 2% con zirconia;
- Formulato A caricato al 4% con zirconia
- Formulato B bianco;

- Formulato B caricato al 2% con cellulosa microcristallina;
- Formulato B caricato al 4% con cellulosa microcristallina;
- Formulato B caricato al 2% con fibre di cellulosa;
- Formulato B caricato al 4% con fibre di cellulosa;
- Formulato B caricato al 2% con zirconia;
- Formulato B caricato al 4% con zirconia
- Formulato C bianco;
- Formulato C caricato al 2% con cellulosa microcristallina;
- Formulato C caricato al 4% con cellulosa microcristallina;
- Formulato C caricato al 2% con fibre di cellulosa;
- Formulato C caricato al 4% con fibre di cellulosa;
- Formulato C caricato al 2% con zirconia;
- Formulato C caricato al 4% con zirconia.

Nelle tabelle seguenti vengono riportati i quantitativi di materiale utilizzati per produrre rispettivamente i campioni del *formulato A*, del *formulato B* e del *C*.

**Tabella 19 – Quantitativi di polioli, cariche e isocianato utilizzati per produrre i diversi campioni di formulato A**

Prodotto	Massa [g] per campione bianco	Massa [g] per campione caricato al 2%	Massa [g] per campione caricato al 4%
C1 (A)	150,47	150,47	150,47
C2 (A)	16,7	16,7	16,7
Carica	-	7	14
Isocianato	182,83	182,83	182,83

**Tabella 20 – Quantitativi di polioli, cariche e isocianato utilizzati per produrre i diversi campioni di formulato B**

Prodotto	Massa [g] per campione bianco	Massa [g] per campione caricato al 2%	Massa [g] per campione caricato al 4%
C1 (B)	202,36	202,36	202,36
C2 (B)	10,43	10,43	10,43
Carica	-	7	14

Isocianato	137,21	137,21	137,21
------------	--------	--------	--------

**Tabella 21 – Quantitativi di polioli, cariche e isocianato utilizzati per produrre i diversi campioni di formulato C**

Prodotto	Massa [g] per campione bianco	Massa [g] per campione caricato al 2%	Massa [g] per campione caricato al 4%
C1 (C)	197,25	197,25	197,25
C2 (C)	11,38	11,38	11,38
Carica	-	7	14
Isocianato	141,37	141,37	141,37

#### 5.4.2 Poliuretani elastomerici fossil-based con aggiunta di poliolo da riciclo

Per i poliuretani elastomerici *fossil-based* con aggiunta di poliolo da riciclo è stato necessario effettuare un'analisi preliminare per valutare in che modo le proprietà meccaniche variano al variare della percentuale di poliolo da riciclo aggiunto. Con questo obiettivo si sono prodotti diversi formulati, cercando di aumentare il più possibile la percentuale di poliolo da riciclo che permette di non avere problemi di smiscelamento nel prodotto finito.

Una volta fatto ciò, grazie alla valutazione LCA e all'analisi delle proprietà meccaniche, si è scelta la formulazione migliore da additivare sia per il sistema *A* che per il *B*. Le formulazioni prodotte sono state quindi:

- Formulato Ar bianco;
- Formulato Ar caricato al 2% con cellulosa microcristallina;
- Formulato Ar caricato al 4% con cellulosa microcristallina;
- Formulato Ar caricato al 2% con fibre di cellulosa;
- Formulato Ar caricato al 4% con fibre di cellulosa;
- Formulato Br bianco;
- Formulato Br caricato al 2% con cellulosa microcristallina;
- Formulato Br caricato al 4% con cellulosa microcristallina;



- Formulato Br caricato al 2% con fibre di cellulosa;
- Formulato Br caricato al 4% con fibre di cellulosa.

Nelle tabelle seguenti vengono riportati i quantitativi di materiale utilizzati per produrre rispettivamente i campioni del *formulato Ar* e del *formulato Br*.

**Tabella 22 - Quantitativi di polioli, cariche e isocianato utilizzati per produrre i diversi campioni di formulato Ar**

Prodotto	Massa [g] per campione bianco	Massa [g] per campione caricato al 2%	Massa [g] per campione caricato al 4%
C1	63,72	63,72	63,72
C2 (A)	14,14	14,14	14,14
MEG	5,9	5,9	5,9
Poliolo da riciclo	63,72	63,72	63,72
Carica	-	7	14
Isocianato	202,52	202,52	202,52

**Tabella 23 - Quantitativi di polioli, cariche e isocianato utilizzati per produrre i diversi campioni di formulato Br**

Prodotto	Massa [g] per campione bianco	Massa [g] per campione caricato al 2%	Massa [g] per campione caricato al 4%
C1	118,92	118,92	118,92
C2 (B)	9,43	9,43	9,43
MEG	9,06	9,06	9,06
Poliolo da riciclo	64,03	64,03	64,03
Carica	-	7	14
Isocianato	198,56	198,56	198,56

### 5.4.3 Poliuretani elastomerici bio-based

Per i poliuretani elastomerici *bio-based* sono stati prodotti 8 tipi di campioni più i bianchi di ogni formulato che sono di preciso:

- Formulato Ab bianco;
- Formulato Ab caricato al 2% con cellulosa microcristallina;
- Formulato Ab caricato al 4% con cellulosa microcristallina;
- Formulato Ab caricato al 2% con fibre di cellulosa;
- Formulato Ab caricato al 4% con fibre di cellulosa;
- Formulato Bb bianco;
- Formulato Bb caricato al 2% con cellulosa microcristallina;
- Formulato Bb caricato al 4% con cellulosa microcristallina;
- Formulato Bb caricato al 2% con fibre di cellulosa;
- Formulato Bb caricato al 4% con fibre di cellulosa.

Nelle tabelle seguenti vengono riportati i quantitativi di materiale utilizzati per produrre rispettivamente i campioni del *formulato Ab* e del *formulato Bb*.

**Tabella 24 - Quantitativi di polioli, cariche e isocianato utilizzati per produrre i diversi campioni di formulato Ab**

Prodotto	Massa [g] per campione bianco	Massa [g] per campione caricato al 2%	Massa [g] per campione caricato al 4%
C1 RS	131,98	131,98	131,98
C2 RS (Ab)	14,65	14,65	14,65
MEG	4,53	4,53	4,53
Carica	-	7	14
Isocianato RS	198,84	198,84	198,84

**Tabella 25 - Quantitativi di polioli, cariche e isocianato utilizzati per produrre i diversi campioni di formulato Bb**

Prodotto	Massa [g] per campione bianco	Massa [g] per campione caricato al 2%	Massa [g] per campione caricato al 4%
C1 RS	171,74	171,74	171,74
C2 RS(Bb)	8,85	8,85	8,85
MEG	5,59	5,59	5,59
Carica	-	7	14
Isocianato RS	163,83	163,83	163,83

# Capitolo 6

## Risultati

I poliuretani microcellulari prodotti per questo studio sono stati sottoposti ad una serie di analisi con lo scopo di caratterizzarli chimicamente, fisicamente, termicamente e meccanicamente. A questo tipo di analisi è stata associata anche una analisi LCA che ha permesso di selezionare le formulazioni migliori.

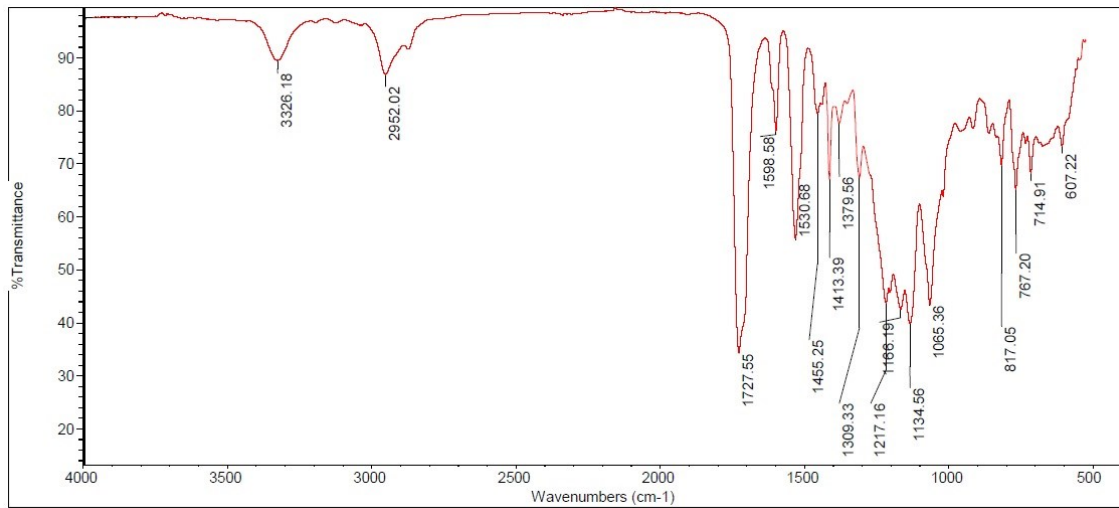
### 6.1 Caratterizzazione dei poliuretani elastomerici fossil-based

#### 6.1.1 Caratterizzazione chimica

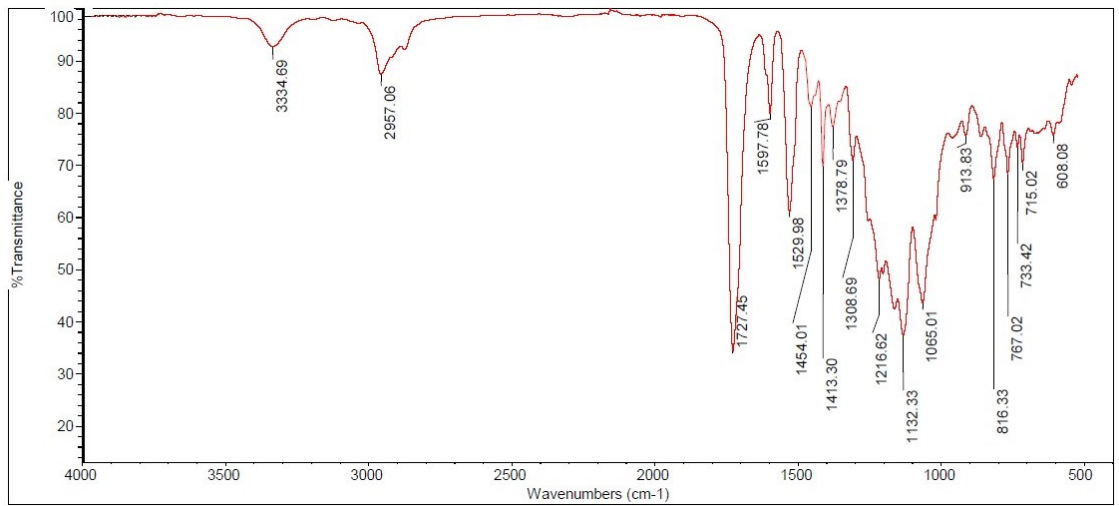
##### 6.1.1.1 Analisi FT-IR

Le analisi FT-IR sono state condotte con uno spettrofotometro modello *Nicolet IS50 Thermoscientific* in ATR con cristallo in diamante. Gli spettri ottenuti per ogni campione sono stati acquisiti in 64 scansioni tra 4000 e 650  $\text{cm}^{-1}$  con una risoluzione di 4  $\text{cm}^{-1}$  e i dati sono stati raccolti in trasmittanza.

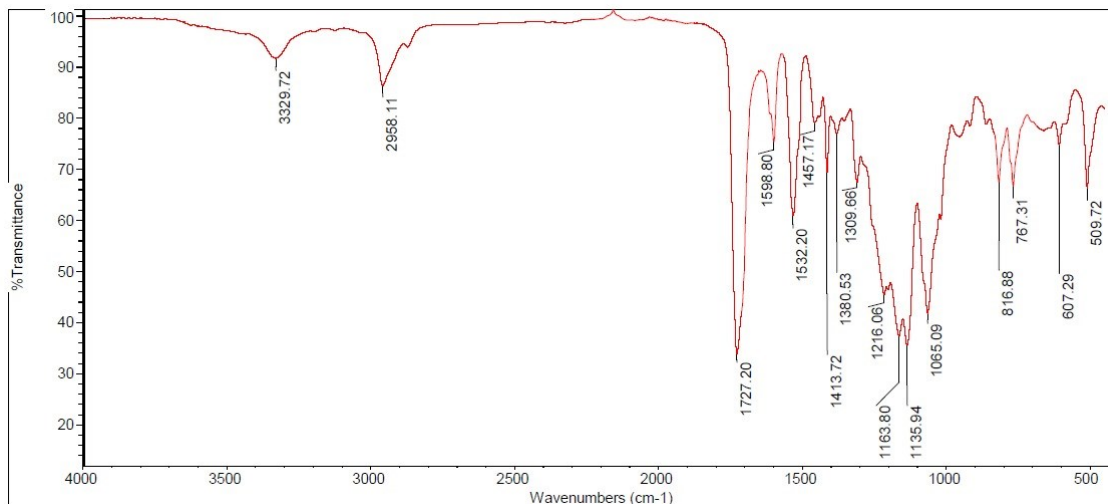
Di seguito vengono riportati gli spettri FT-IR ricavati dall'analisi del *formulato A* bianco (Figura 6.1), del *formulato B* bianco (Figura 6.2) e del *formulato C* bianco (Figura 6.3).



**Figura 6.1 – Spettro FT-IR del formulato A**



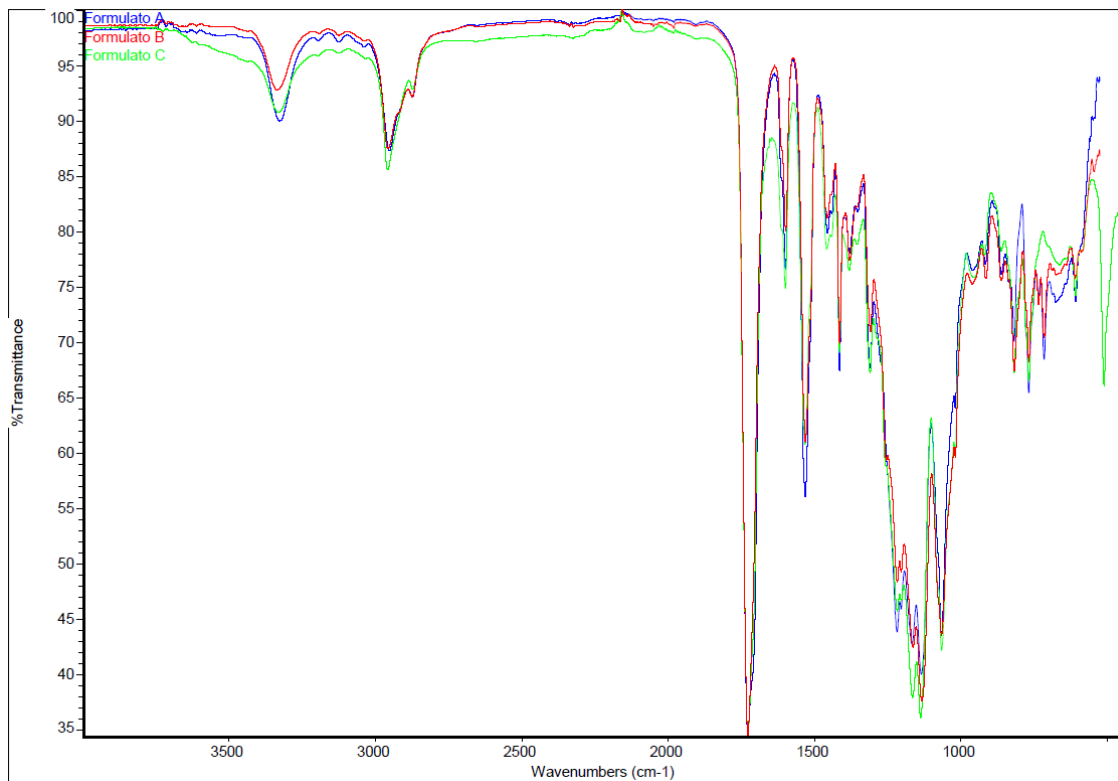
**Figura 6.2 – Spettro FT-IR del formulato B**



**Figura 6.3 – Spettro FT-IR del formulato C**

Dagli spettri sovrapposti dei tre formulati in Figura 6.4, possiamo dedurre che i poliuretani ottenuti sono simili tra di loro, ma come già detto nel paragrafo 5.1.1, essi differiscono per il rapporto poliolo/isocianato e per la quantità di catalizzatore, *chain extender* e espandente.

Si può notare inoltre che tra 3300 e 3400 cm<sup>-1</sup> il picco corrispondente alla vibrazione del legame NH del gruppo uretano è più pronunciato per il *formulato A* rispetto ai *formulati B* e *C*; questo può essere legato al maggior quantitativo di acqua in esso presente.



**Figura 6.4 – Spettri FT-IR sovrapposti del formulato A, del formulato B e del formulato C**

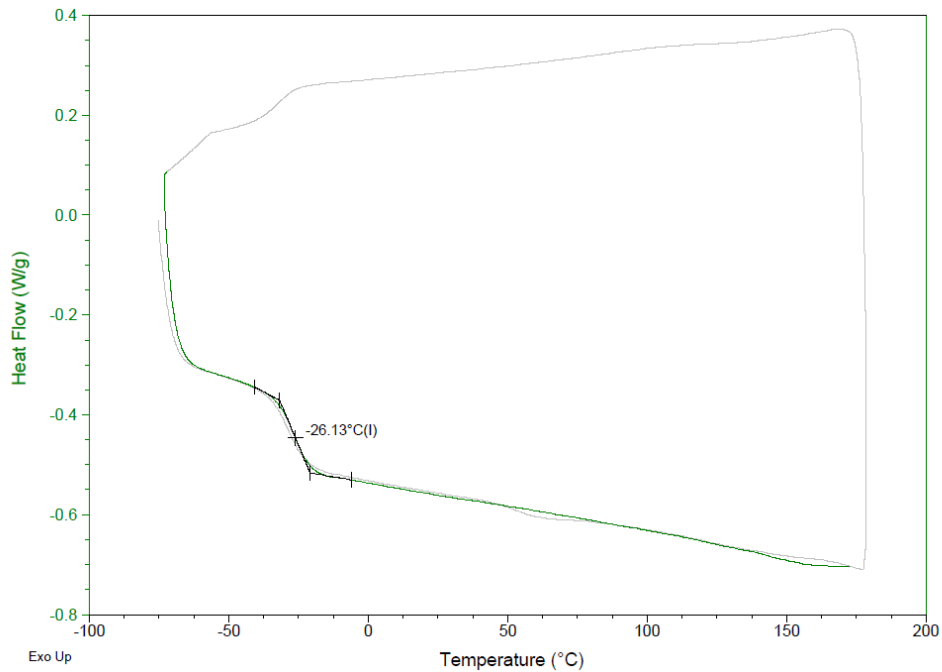
### 6.1.2 Caratterizzazione termica

Tramite la calorimetria a scansione differenziale (DSC) e l'analisi dinamico-meccanica (DMA) si è valutato l'eventuale spostamento della temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) a causa della presenza degli additivi utilizzati.

#### 6.1.2.1 DSC

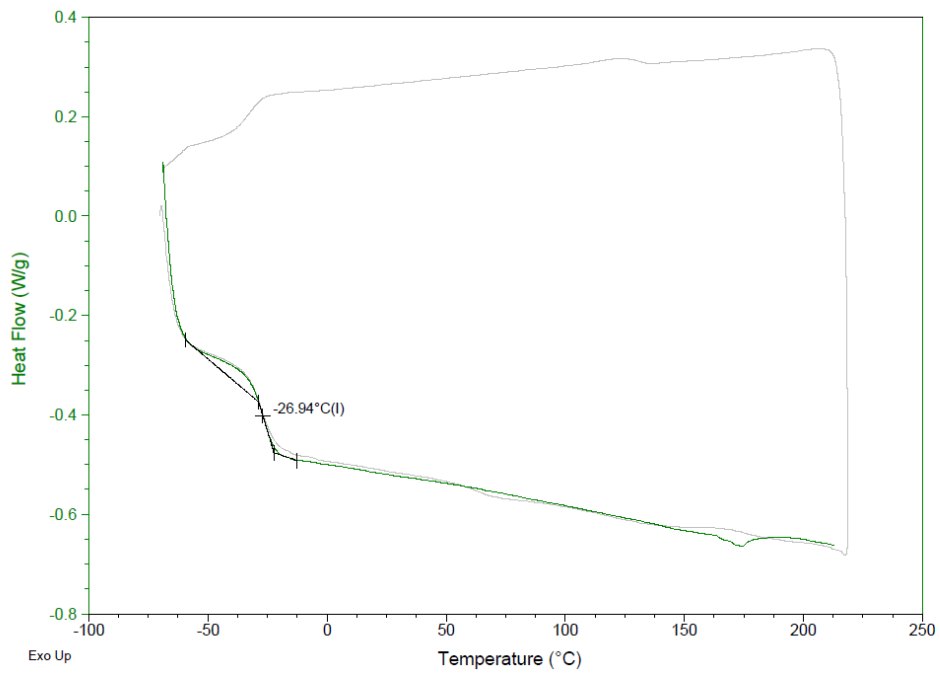
I vari campioni sono stati sottoposti a cicli di heat/cool/heat (riscaldamento/raffreddamento/riscaldamento). Nella prima fase il provino subisce un primo raffreddamento fino a  $-70\text{ °C}$  con un riscaldamento successivo di  $20\text{ °C}$  al minuto fino a  $220\text{ °C}$ ; successivamente è previsto un raffreddamento alla velocità di  $10\text{ °C}$  al minuto fino a  $-70\text{ °C}$  e un ulteriore riscaldamento fino a  $220\text{ °C}$  ad una velocità di  $20\text{ °C}$  al minuto. La rilevazione della temperatura di transizione vetrosa viene effettuata durante il secondo e ultimo ciclo di riscaldamento.

Per prima cosa è necessario effettuare l'analisi DSC sui campioni bianchi, ossia non caricati, di tutti e tre i formulati, in modo tale da avere una indicazione della  $T_g$  del materiale base. In Figura 6.5, Figura 6.6 e Figura 6.7 vengono riportati i grafici ottenuti.

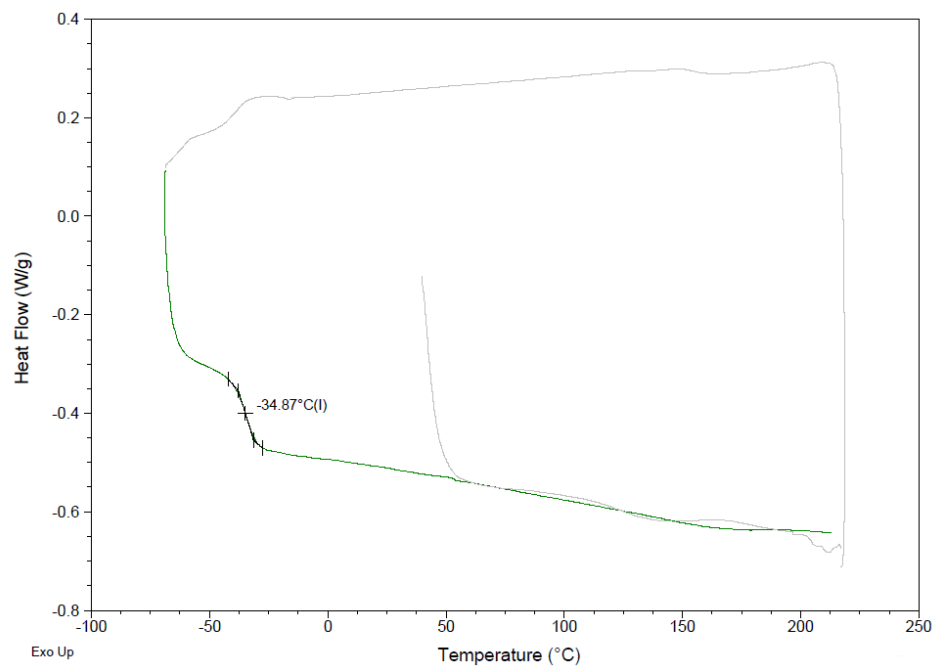


**Figura 6.5 – Grafico ottenuto dall'analisi DSC eseguita sul campione bianco del formulato A**





**Figura 6.6 - Grafico ottenuto dall'analisi DSC eseguita sul campione bianco del formulato B**



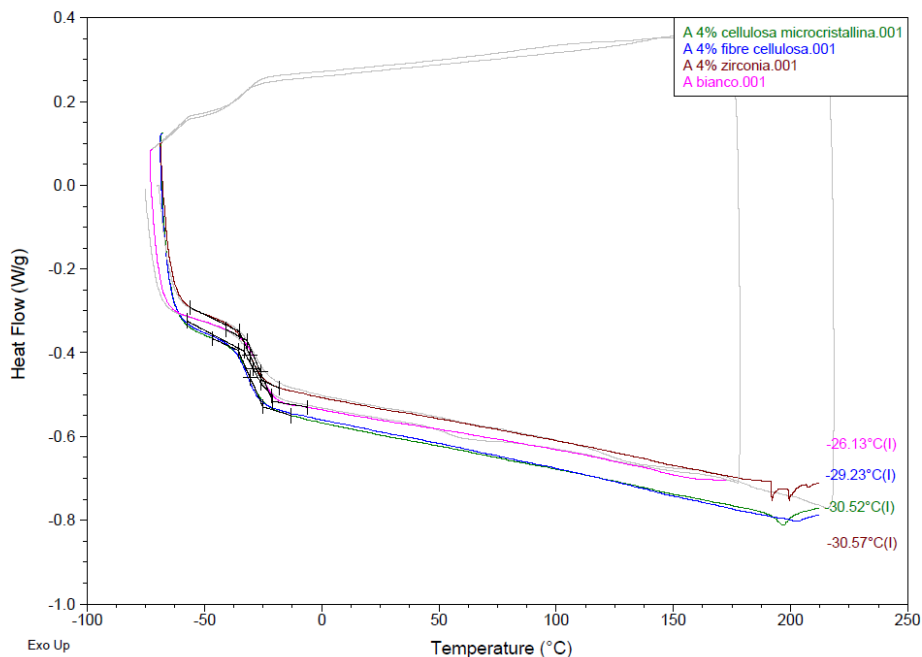
**Figura 6.7 - Grafico ottenuto dall'analisi DSC eseguita sul campione bianco del formulato C**

Come si può notare dai grafici appena mostrati, la  $T_g$  dei tre formulati non caricati si attesta a circa  $-26\text{ °C}$  per il formulato A,  $-27\text{ °C}$  per il formulato B e  $-34,5\text{ °C}$  per il formulato C.

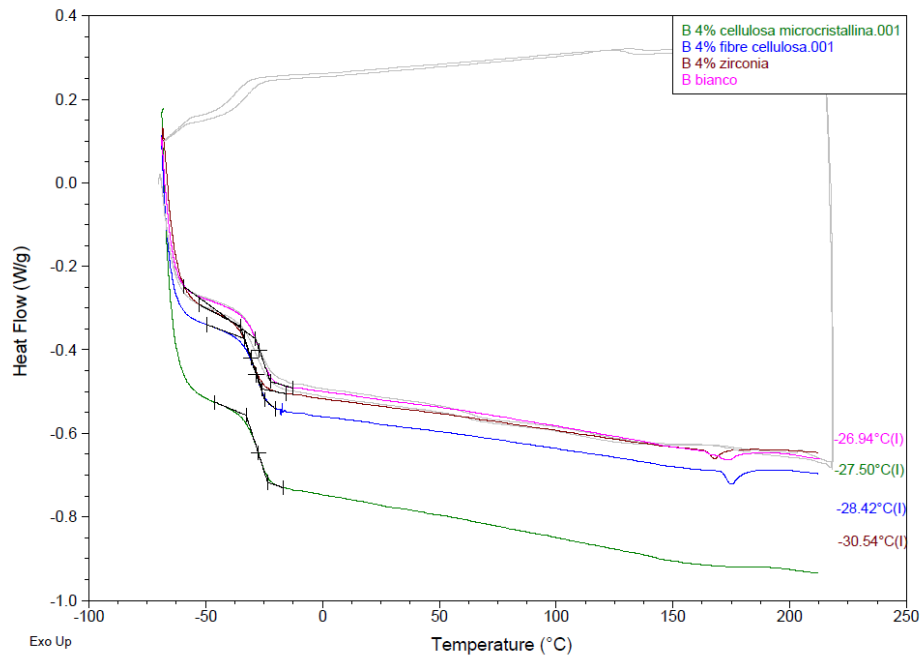
Non essendo presenti picchi associabili alla fusione del materiale si può dedurre che i campioni analizzati siano completamente amorfi.

In Figura 6.8, Figura 6.9 e Figura 6.10 vengono riportate le curve ottenute nell'ultimo ciclo di riscaldamento che si effettua durante l'analisi DSC dei formulati caricati al 4% con le cariche utilizzate nello studio insieme ai rispettivi bianchi.

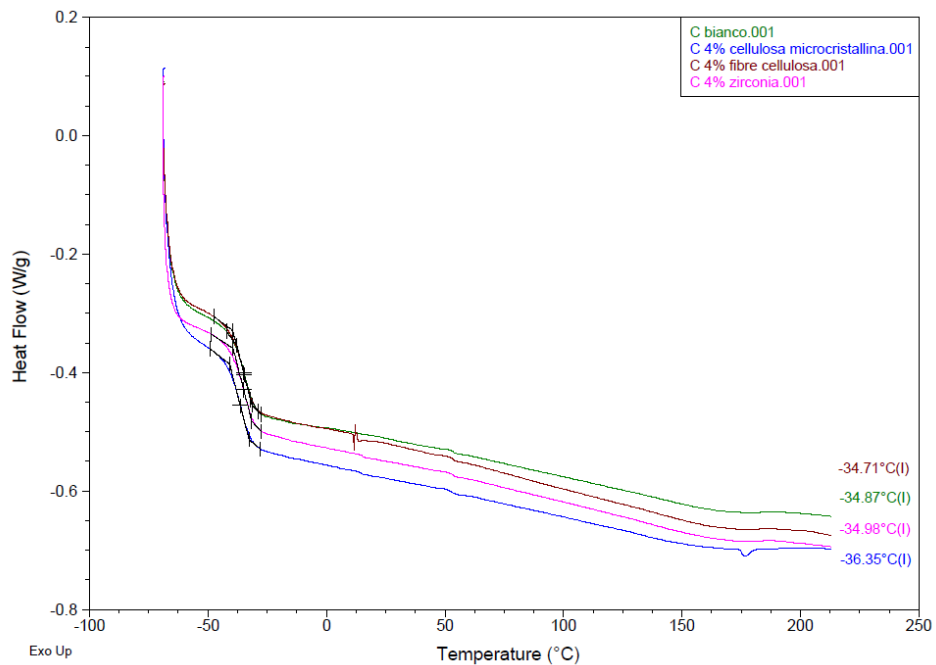
Come si può vedere, le temperature di transizione vetrosa dei vari campioni caricati non sono particolarmente diverse dai campioni bianchi utilizzati come riferimento perché la differenza fra i valori ottenuti rientra nell'errore di misura dello strumento. Tuttavia, si può notare in generale un diminuzione di quest'ultima a seguito dell'addizione delle cariche, ma poiché siamo all'interno dell'errore di misura possiamo dire di non avere una variazione statisticamente significativa.



**Figura 6.8 – Curve ottenute dall'analisi DSC dei campioni del formulato A con relativo flesso corrispondente alla temperatura di transizione vetrosa**



**Figura 6.9 - Curve ottenute dall'analisi DSC dei campioni del formulato B con relativo flesso corrispondente alla temperatura di transizione vetrosa**



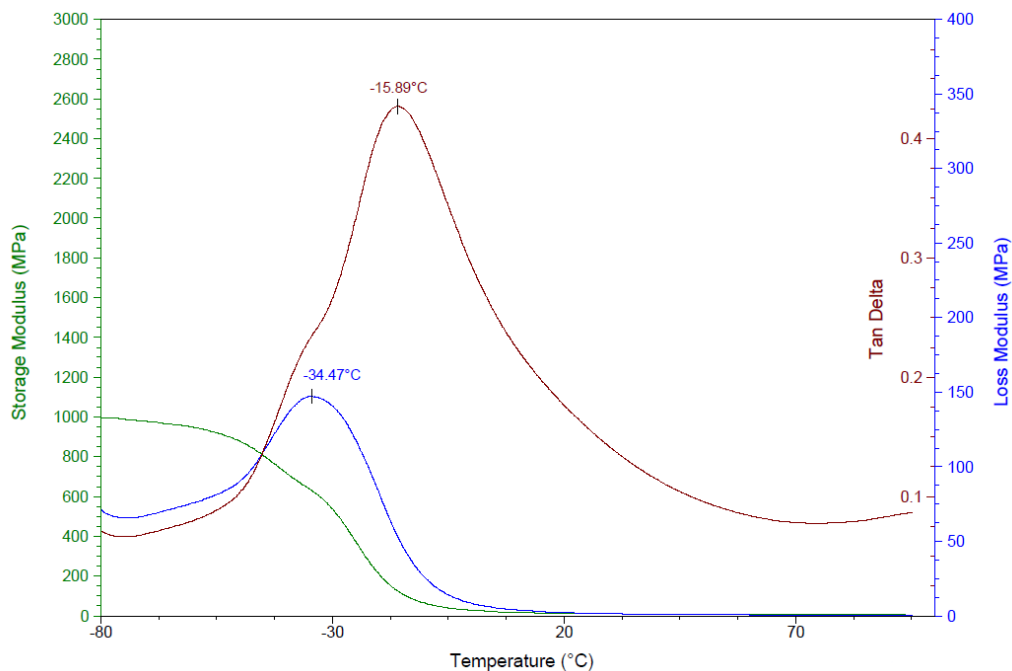
**Figura 6.10 - Curve ottenute dall'analisi DSC dei campioni del formulato C con relativo flesso corrispondente alla temperatura di transizione vetrosa**

### 6.1.2.2 DMA

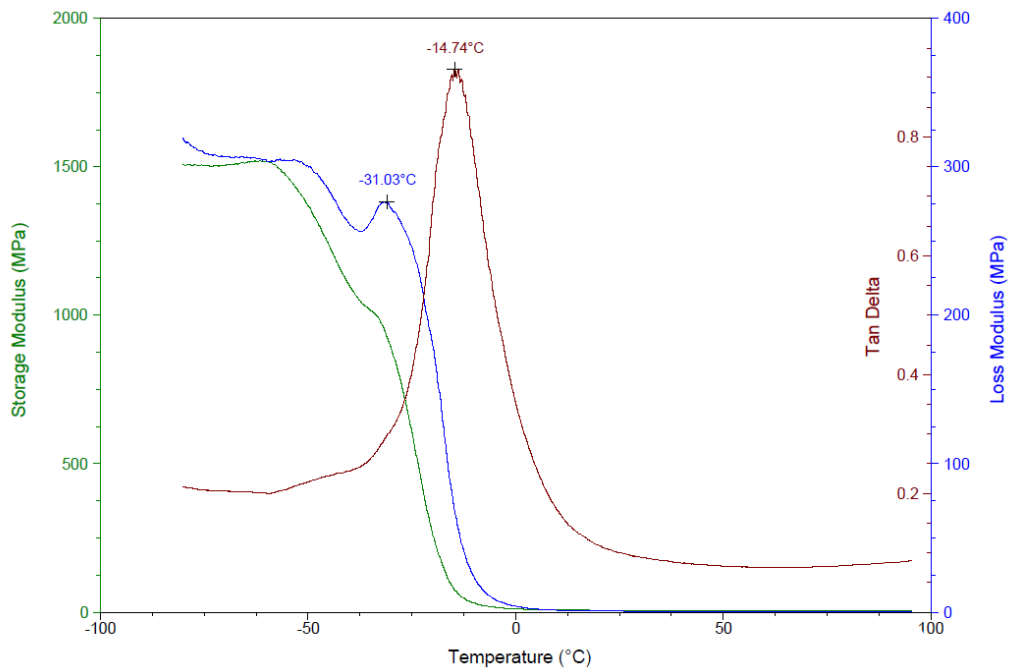
Nell'analisi dinamico-meccanica, il provino è stato portato dalla temperatura ambiente a  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  mantenendolo a tale temperatura per 5 minuti. Successivamente ha luogo l'analisi vera e propria con il campione che viene riscaldato ad una velocità di  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  al minuto fino ad una temperatura di  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La prova è eseguita a trazione con un'ampiezza di oscillazione di  $4\text{ }\mu\text{m}$ .

Anche questa analisi, come la precedente, viene eseguita con lo scopo di valutare un'eventuale variazione della temperatura di transizione vetrosa nei campioni caricati rispetto ai campioni bianchi. In figura, figura e figura vengono riportati rispettivamente i grafici ottenuti per il *formulato A*, per il *formulato B* e il *formulato C*.

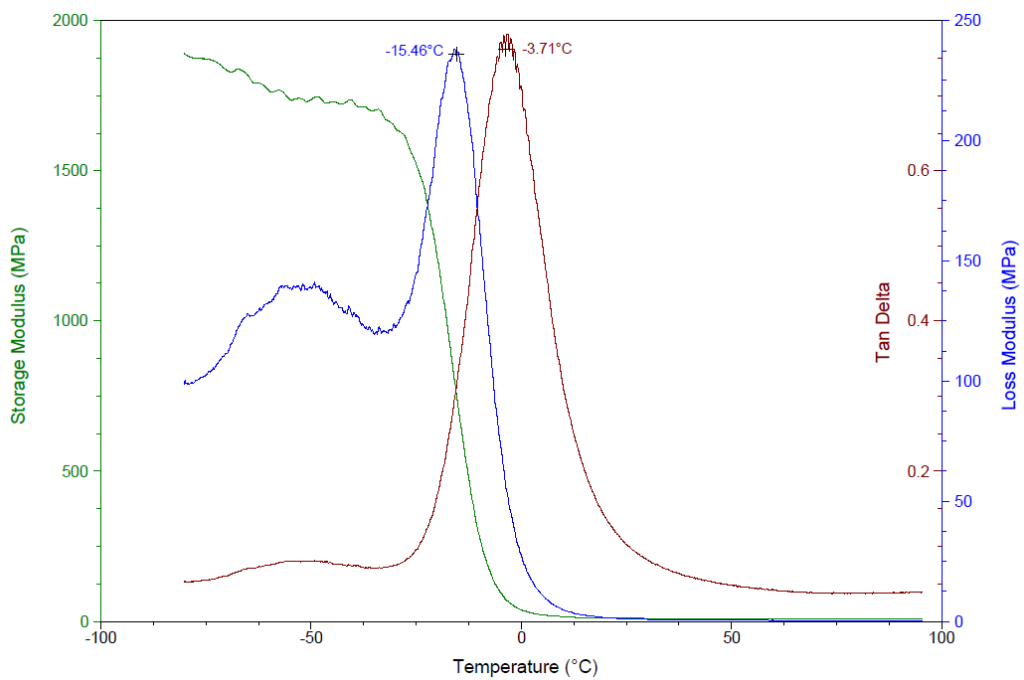
Nei grafici ottenuti si può evidenziare la presenza di due picchi, il primo a sinistra che corrisponde al *Loss Modulus* e il secondo a destra che corrisponde invece al *Tan Delta*, e da entrambi è possibile ricavare un valore di  $T_g$ .



**Figura 6.11 – Grafico ottenuto dall'analisi DMA del campione di formulato A bianco**



**Figura 6.12 – Grafico ottenuto dall’analisi DMA del campione di formulato B bianco**

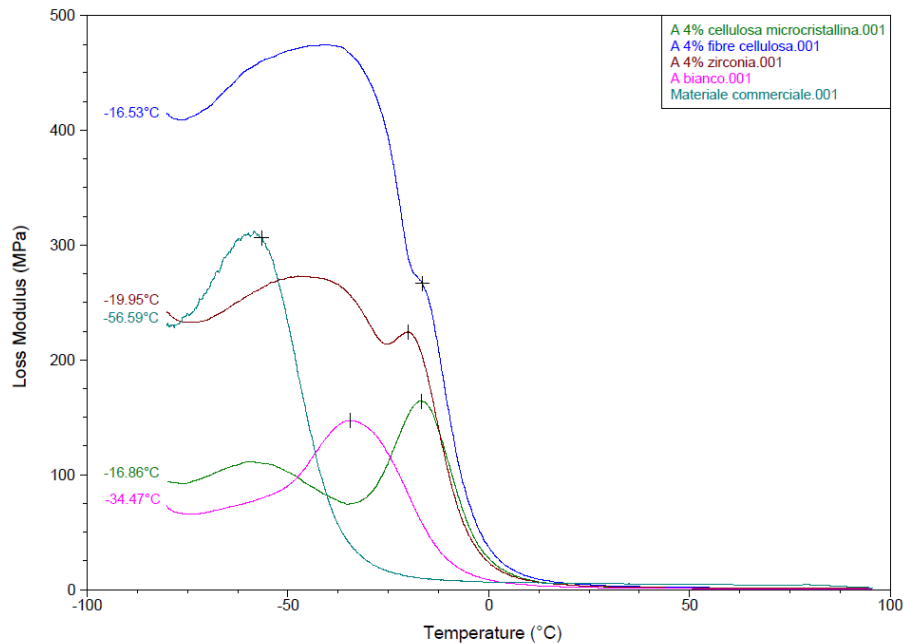


**Figura 6.13 – Grafico ottenuto dall’analisi DMA del campione di formulato C bianco**

Il valore della temperatura di transizione vetrosa è stato ricavato dalla curva corrispondente al Loss Modulus.

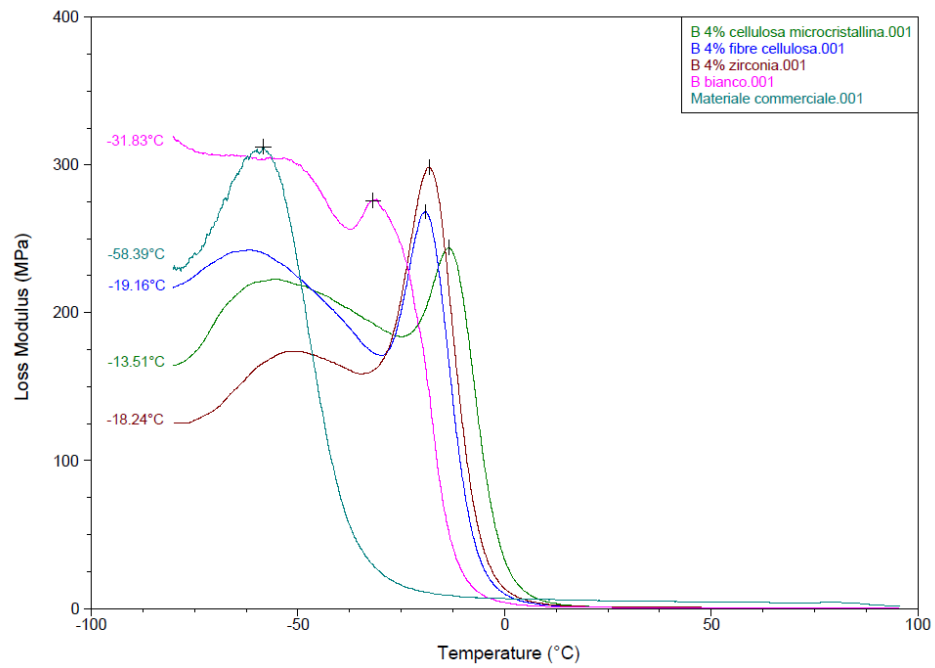
L'analisi si esegue poi sui campioni di formulato A, B e C additivati al 4% con le cariche utilizzate nello studio e i grafici.

In Figura 6.14 sono rappresentate le curve di *Loss Modulus* ricavate dalle analisi sui campioni di *formulato A* caricati, non caricati e sul materiale commerciale di riferimento per la produzione di scarpe da montagna.



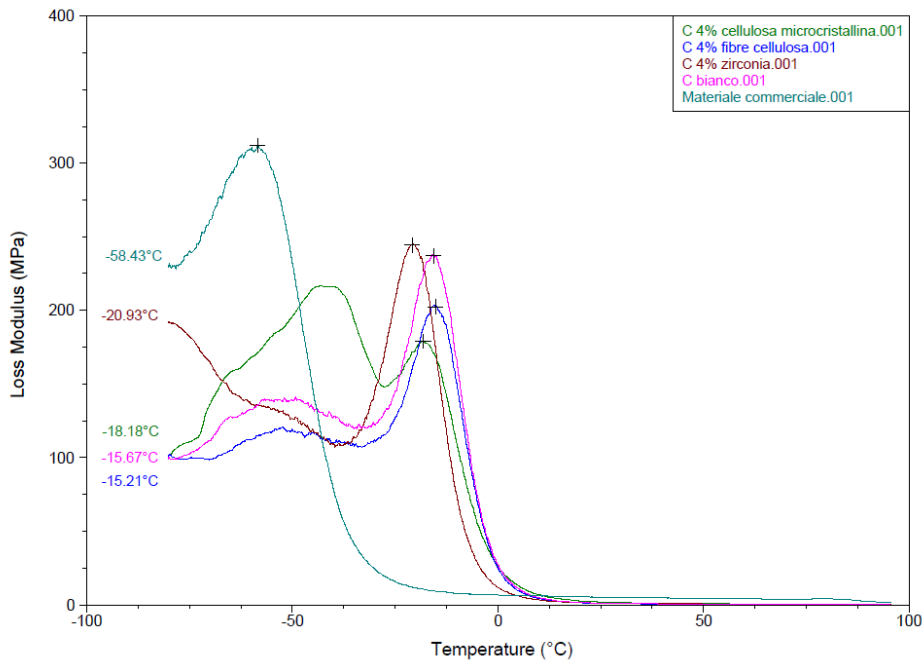
**Figura 6.14 – Curve di Loss Modulus ricavate dalle analisi DMA dei provini di formulato A caricati, del bianco e del materiale commerciale di riferimento**

In Figura 6.15 sono rappresentate le curve di *Loss Modulus* ricavate dalle analisi sui campioni di *formulato B* caricati, non caricati e sul materiale commerciale di riferimento per la produzione di scarpe da montagna.



**Figura 6.15 - Curve di Loss Modulus ricavate dalle analisi DMA dei provini di formulato B caricati, del bianco e del materiale commerciale di riferimento**

In Figura 6.16 sono rappresentate le curve di *Loss Modulus* ricavate dalle analisi sui campioni di *formulato C* caricati, non caricati e sul materiale commerciale di riferimento per la produzione di scarpe da montagna.



**Figura 6.16 - Curve di Loss Modulus ricavate dalle analisi DMA dei provini di formulato C caricati, del bianco e del materiale commerciale di riferimento**

Dai grafici si può notare come il materiale commerciale di riferimento presenti una temperatura di transizione vetrosa molto inferiore rispetto a tutti e tre i formulati.

È inoltre visibile come, in generale, l'additivazione dei campioni con le cariche prese in considerazione nello studio porti ad un aumento della  $T_g$ , tranne per il *formulato C* in cui notiamo il comportamento opposto.

Questo risultato è in pieno accordo con la letteratura ed il comportamento è dovuto all'interazione tra le cariche e la matrice polimerica, che si traduce in una riduzione della mobilità molecolare e della flessibilità delle catene polimeriche in vicinanza delle cariche stesse.

Come si può notare, i risultati ottenuti dall'analisi DSC e dall'analisi DMA mostrano delle differenze, il che è dovuto dal fatto che si tratta di due metodi di analisi differenti.



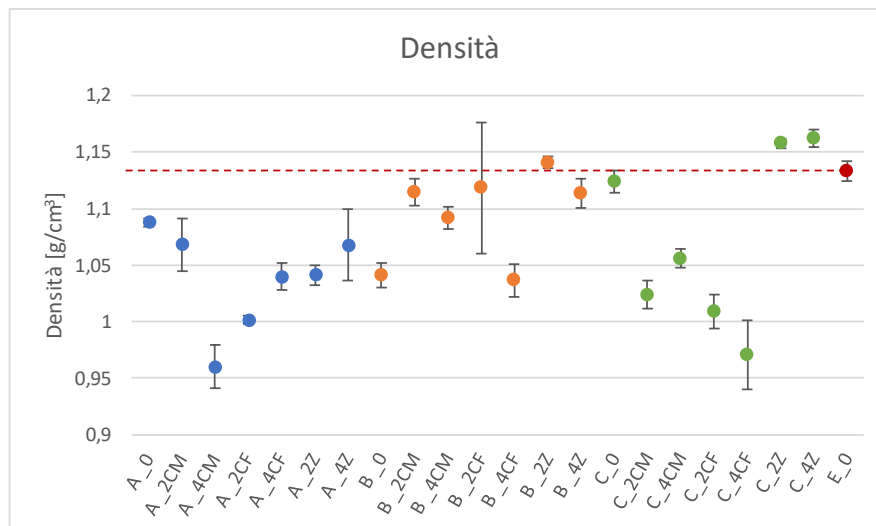
### 6.1.3 Caratterizzazione fisica

#### 6.1.3.1 Misure di densità

Le misure di densità sono state svolte utilizzando la bilancia idrostatica descritta nel paragrafo 3.2.1.

Dalle analisi effettuate si è potuto ricavare il grafico mostrato in Figura 6.17 dove vengono rappresentate le densità medie dei vari formulati caricati al 2% e al 4% con le diverse cariche e i rispettivi bianchi messe a confronto con la densità media del materiale commerciale di riferimento (in rosso). In blu vengono riportati i valori dei campioni prodotti mediante il formulato A, in arancione quelli prodotti mediante il formulato B mentre in verde quelli prodotti mediante formulato C. La linea di riferimento rossa corrisponde al valore di densità del materiale commerciale di riferimento.

Dall'analisi del grafico possiamo notare come quasi tutti i formulati abbiano una densità inferiore al materiale commerciale di riferimento fatta eccezione per le formulazioni C caricate rispettivamente al 2 e al 4% di zirconia. Altro dato importante è la densità dei formulati B che risulta superiore alle densità degli altri due formulati che può essere facilmente spiegato dal maggior quantitativo di acqua presente dei rispettivi C2. Un maggior quantitativo di acqua infatti corrisponde ad una espansione maggiore del materiale che di conseguenza risulterà meno denso.



**Figura 6.17 – Grafico rappresentante la densità media dei campioni prodotti con il formulato A (blu), il formulato B (arancione), il formulato C (verde) e in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento**

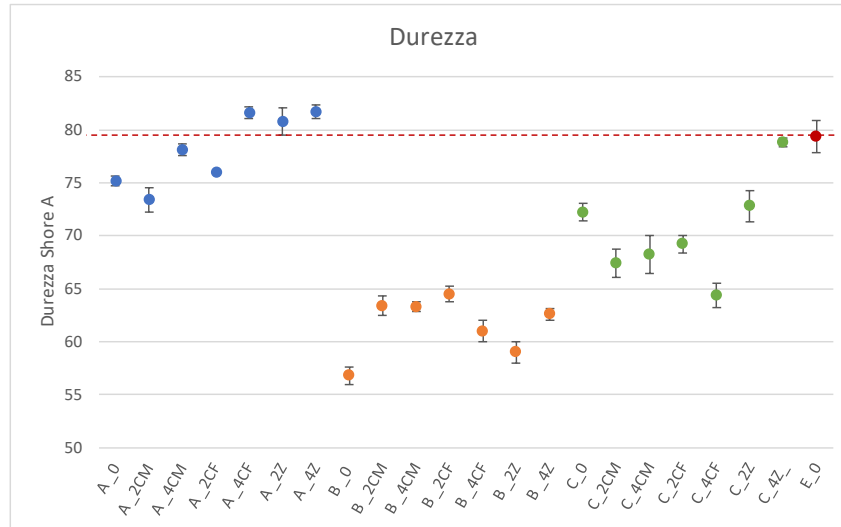
### 6.1.3.2 Misure di durezza

Dalle analisi di durezza eseguite sui campioni prodotti, riportate in Figura 6.18, si possono trarre conclusioni interessanti.

I campioni prodotti con il formulato A (blu) presentano una durezza quasi confrontabile con quella del materiale commerciale di riferimento (rosso). Il formulato B è quello che presenta la durezza più bassa, pari a circa 20 punti shore A in meno rispetto al formulato A, mentre il formulato C si colloca in mezzo tra i due formulati, presentando una durezza di circa 10 punti shore A in meno rispetto al primo formulato. Il fatto che ci siano delle differenze tra le durezze dei vari formulati può essere spiegato da due fattori importanti:

- Il formulato A contiene più chain extender rispetto agli altri due formulati e questo fa sì che il primo sia più ramificato degli altri;
- Il formulato B ha un numero di ossidrilie minore rispetto agli altri due formulati; il numero di ossidrilie e il peso molecolare delle catene sono inversamente proporzionali, dunque bassi numeri di ossidrilie corrispondono a catene di poliolo più lunghe che rendono il materiale più flessibile con una struttura della matrice meno rigida.

I formulati possono essere analizzati anche in base all'azione degli additivi aggiunti. Come si può notare dal grafico, un aumento della carica (di qualsiasi tipo essa sia) permette di ottenere delle durezze di qualche punto shore A maggiori e la carica che performa meglio risulta essere la zirconia, che in tutti i formulati permette di ottenere delle durezze molto più alte rispetto al bianco.



**Figura 6.18 – Grafico rappresentante la durezza media dei campioni prodotti con i formulati A (blu), con i formulati B (arancione), con i formulati C (verde) e in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento**

Se si analizza la durezza media della suola di una scarpa da avvicinamento, ossia calzature che possono essere utilizzate sia per il normale trekking sia in scrambling, troveremo che questa si aggira intorno ai  $65 \pm 5$  punti shore A. Per gli scarponi da alpinismo invece la durezza si aggira intorno ai  $75 \pm 5$  punti shore A.

Queste misurazioni sui prodotti finiti dimostrano che i materiali ottenuti possono essere considerati adeguati alle finalità del progetto.

#### 6.1.4 Caratterizzazione meccanica

Per valutare le proprietà meccaniche dei poliuretani prodotti si sono effettuate tre diverse prove:

- Prova di resistenza alla lacerazione;
- Prova di resistenza all'abrasione;
- Prova di resistenza allo scivolamento.

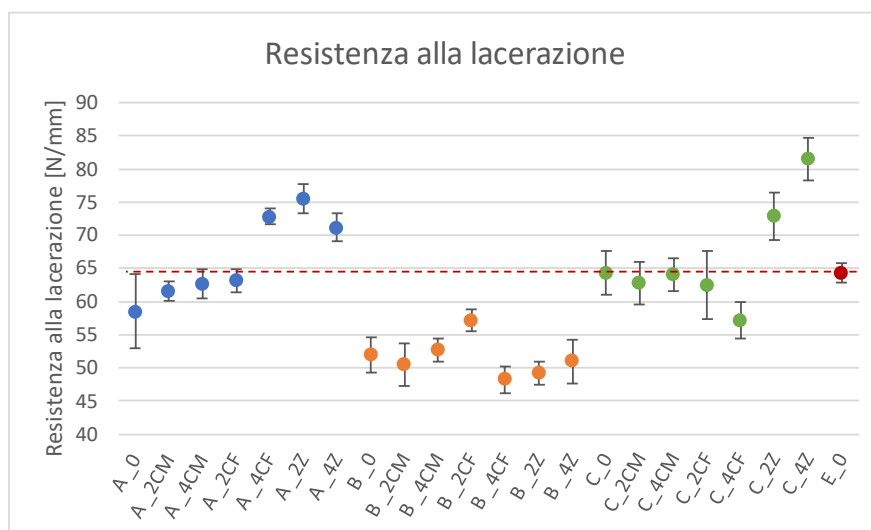
### 6.1.4.1 Resistenza alla lacerazione

Per valutare la resistenza alla lacerazione ( $T_s$ ) si mette a rapporto la forza esercitata dal dinamometro per porre in trazione il campione testato e lo spessore del campione stesso.

Dall'analisi del grafico di Figura 6.19 possiamo riscontrare le seguenti evidenze:

- I campioni derivanti dal formulato A (blu) e dal formulato C (verde), sia caricati che non caricati, mostrano una maggiore resistenza alla lacerazione rispetto ai campioni prodotti con il formulato B (arancione);
- Il materiale commerciale di riferimento (rosso) risulta avere una resistenza alla lacerazione paragonabile ai campioni ottenuti dal formulato A e il formulato C, fatta eccezione per i campioni del formulato A e del formulato C caricati al 2% e al 4% con zirconia, che presentano una resistenza alla lacerazione migliore.

Durante i test si è potuto notare come i campioni del materiale B presentassero un allungamento maggiore rispetto ai campioni ottenuti dagli altri formulati. Questo maggiore allungamento corrisponde ad una minor forza opposta all'allungamento imposto dal dinamometro e quindi una corrispondente resistenza alla lacerazione minore. Il materiale ottenuto dal formulato B quindi può essere considerato più deformabile rispetto agli altri due formulati.



**Figura 6.19 – Grafico rappresentante la resistenza alla lacerazione dei campioni prodotti con il formulato A (blu), il formulato B (arancione), il formulato C (verde) e in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento.**

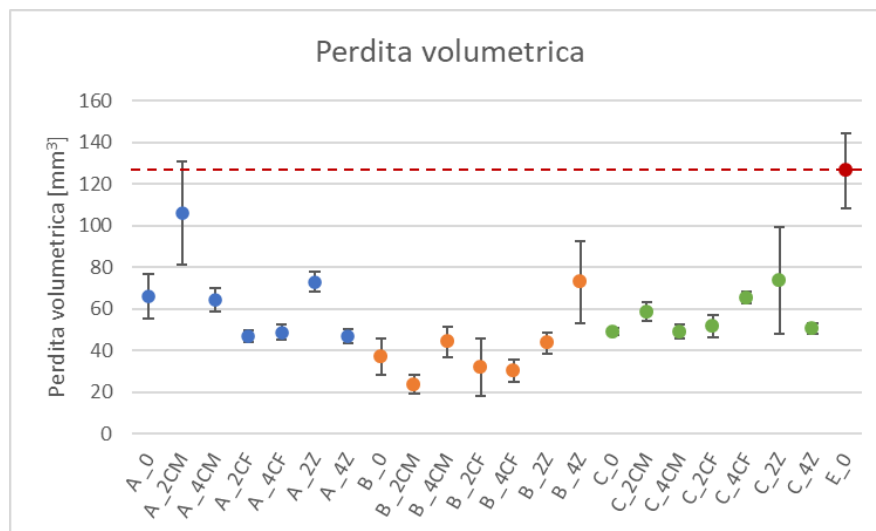
### 6.1.4.2 Resistenza all'abrasione

Per la resistenza all'abrasione si è seguita la normativa ISO 4649.

Per valutare questa proprietà si fa riferimento sia alla perdita volumetrica che alla perdita in massa. La prima permette di valutare lo stato di usura del materiale, minore quindi è la perdita volumetrica maggiore è la sua resistenza all'abrasione; la seconda invece permette di valutare la quantità di microplastiche prodotte durante l'usura, minore è quindi la perdita in massa minore sarà la quantità di microplastiche generata durante l'utilizzo.

Nel grafico riportato in Figura 6.20 si evince che:

- Il materiale di riferimento (rosso) presenta una perdita volumetrica molto maggiore rispetto ai formulati poliuretanici prodotti;
- Il campione bianco del formulato A presenta una perdita volumetrica maggiore rispetto al campione bianco del formulato B e del formulato C;
- In generale, in tutti i formulati caricati con cellulosa dimostrano una perdita volumetrica leggermente minore rispetto ai rispettivi campioni di riferimento bianchi.



**Figura 6.20 – Grafico rappresentante la perdita volumetrica dei campioni prodotti con il formulato A (blu), con il formulato B (arancione), il formulato C (verde) e in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento.**

Il fatto che il materiale B presenti una perdita volumetrica minore rispetto agli altri due formulati può essere spiegata dal fatto che essendo questo materiale più deformabile rispetto agli altri due formulati risente meno delle sollecitazioni provocate dalla frizione. Per quanto riguarda le migliori performance ottenute dall'addizionamento con la cellulosa, questo può essere spiegato dalla maggiore compatibilità che si ha tra la matrice poliuretanicca e la cellulosa stessa. La cellulosa infatti è caratterizzata da un elevato numero di gruppi ossidrilici che potrebbero portare ad una riduzione dei legami poliuretanicci più rigidi, garantendo così maggior capacità di deformazione ai campioni additivati. Il leggero aumento di abrasione che si riscontra invece nei campioni caricati al 4% rispetto a quelli caricati al 2% potrebbe essere dovuto alla saturazione del riempitivo[17].

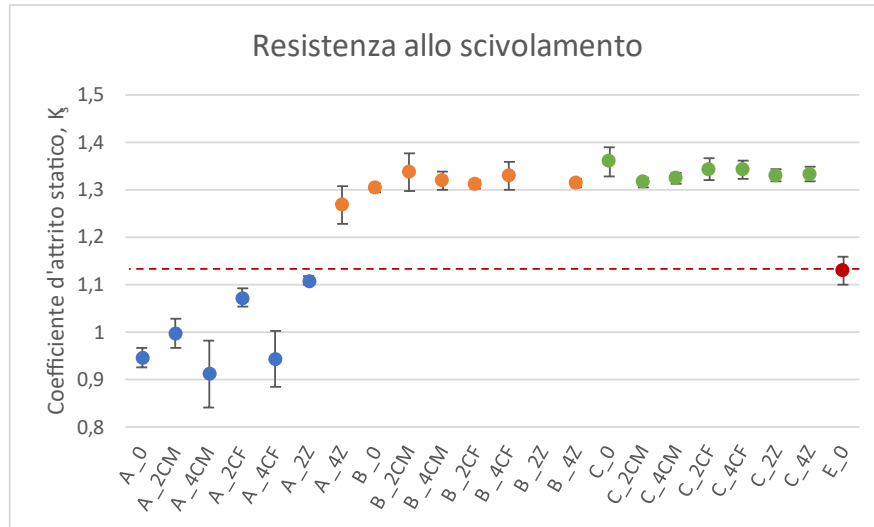
Confrontando i risultati ottenuti con i test sopra citati, si può evidenziare una resistenza all'abrasione dei formulati poliuretanicci migliore rispetto al materiale commerciale di riferimento. Questo potrebbe garantire dei buoni sviluppi dal punto di vista di rilascio di microplastiche.

#### 6.1.4.3 Resistenza allo scivolamento

La prova di resistenza allo scivolamento è stata effettuata adattando la strumentazione solitamente utilizzata per suole di scarpe, come spiegato nel paragrafo 3.4.3.

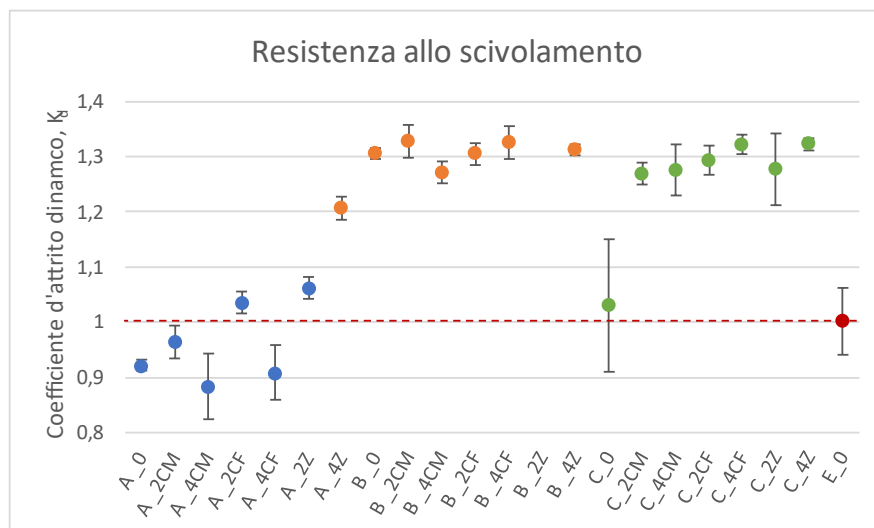
Dalla prova si ottengono due parametri per ogni campione: il coefficiente di attrito statico,  $K_s$ , che nei grafici verrà rappresentato da una forma piena e il coefficiente di attrito dinamico,  $K_d$ , che nei grafici verrà riportato con una forma vuota. In genere il primo risulta avere un valore maggiore rispetto al secondo e in generale maggiori sono entrambi i coefficienti maggiore sarà la resistenza allo scivolamento del materiale.

Nel grafico riportato in Figura 6.21 vengono riportati i valori del coefficiente di attrito statico,  $K_s$ , per ogni campione prodotto e in rosso il valore del materiale commerciale di riferimento.



**Figura 6.21 – Grafico rappresentante il coefficiente di attrito statico,  $K_s$ , utile per valutare la resistenza allo scivolamento. Vengono rappresentati in blu i dati relativi al formulato A, in arancione i dati relativi al formulato B, in verde i dati relativi al formulato C e in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento.**

Nel grafico di Figura 6.22 vengono invece riportati i valori del coefficiente di attrito dinamico,  $K_d$ , per ogni campione prodotto e in rosso il valore del materiale commerciale di riferimento.



**Figura 6.22 - Grafico rappresentante il coefficiente di attrito dinamico,  $K_d$ , utile per valutare la resistenza allo scivolamento. Vengono rappresentati in blu i dati relativi al formulato A, in arancione i dati relativi al formulato B, in verde i dati relativi al formulato C e in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento.**

In generale, dall'analisi dei grafici si può dedurre che:

- I campioni prodotti con il formulato B e con il formulato C presentano dei valori di coefficiente di attrito statico e coefficiente di attrito dinamico maggiori rispetto a quelli riferiti ai campioni prodotti con il formulato A;
- I campioni caricati tendono ad avere quasi sempre una resistenza allo scivolamento migliore rispetto ai rispettivi riferimenti bianchi;
- Il materiale di riferimento presenta una resistenza allo scivolamento peggiore rispetto ai campioni prodotti con il formulato B e con il formulato B ma migliori rispetto ai campioni ottenuti con il formulato A.

Ancora una volta, il formulato B grazie alla sua capacità di deformazione presenta dei buoni risultati. La minor durezza infatti fa sì che il materiale si deformi maggiormente quando si applica un carico verticale, permettendo di avere una maggior superficie esposta e quindi una maggiore area di contatto tra le asperità del campione e la superficie di prova, con conseguente aumento della forza di attrito.

### 6.1.5 Relazione tra proprietà

Per valutare al meglio le proprietà dei campioni ottenuti è utile mettere in luce alcune relazioni tra proprietà precedentemente descritte.

Si analizzano nello specifico le seguenti relazioni:

- Perdita volumetrica vs durezza;
- Durezza vs resistenza alla lacerazione;
- Coefficiente di attrito dinamico vs durezza;
- Coefficiente di attrito statico vs durezza.

Dall'analisi del grafico di Figura 6.23 possiamo notare come i campioni caratterizzati da una durezza più elevata presentino una perdita volumetrica maggiore e questo vale soprattutto per i campioni prodotti con il *formulato A*. Al contrario invece il *formulato B* è quello che, presentando una durezza più bassa, mostrano una minore perdita



volumetrica. Per i campioni di *formulato C* si può invece evidenziare un comportamento intermedio tra gli altri due formulati.

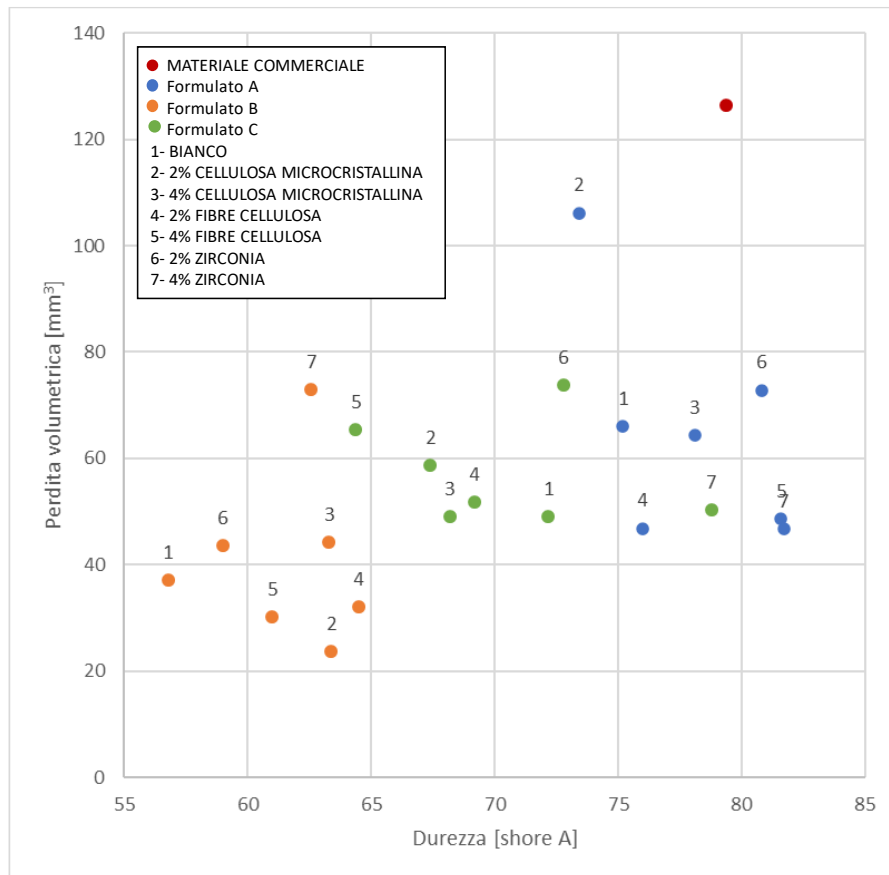
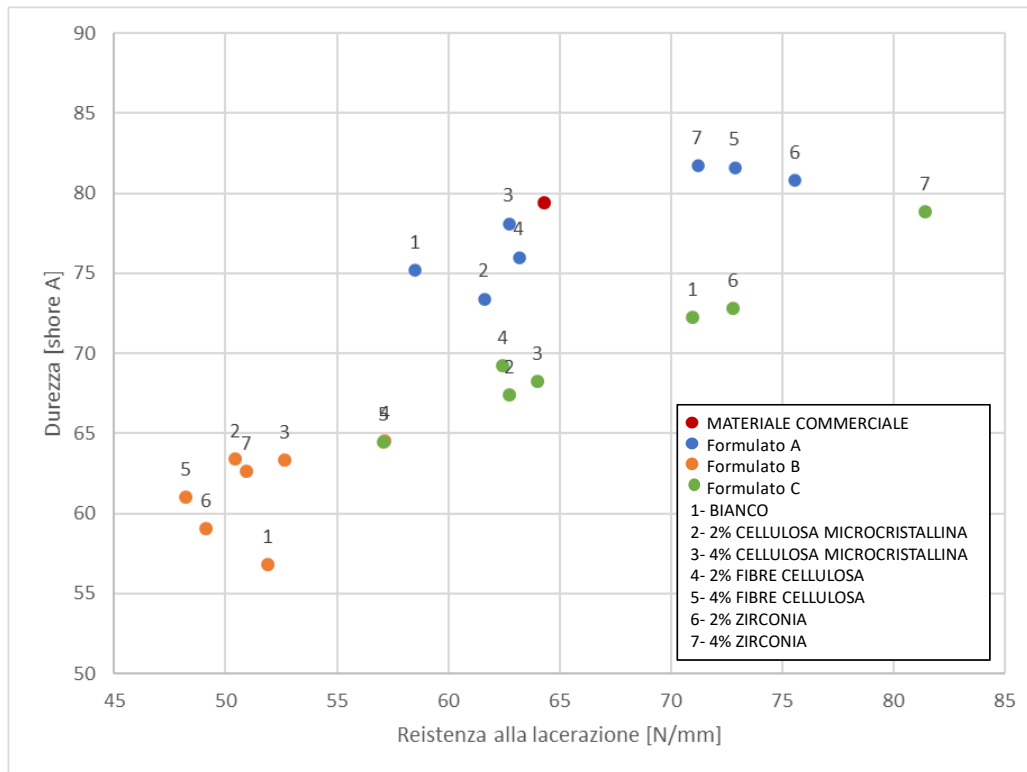


Figura 6.23 – Perdita volumetrica vs durezza.

Anche nel grafico di Figura 6.24 possiamo evidenziare come per maggiori durezza corrisponda una resistenza alla lacerazione migliore e questo può essere spiegato analizzando la quantità di *chain extender* nei vari formulati.

Il *formulato A* infatti, che contiene una quantità di *chain extender* maggiore, reticola di più e di conseguenza la struttura formatasi opporrà una maggiore resistenza alla lacerazione. Riducendo la quantità di *chain extender*, come accade nel *formulato C* e in maniera più accentuata nel *formulato B*, si genererà una matrice meno reticolata e più flessibile che porterà conseguentemente ad avere resistenze alla lacerazione più basse.



**Figura 6.24 – Durezza vs resistenza alla lacerazione.**

Nei grafici di Figura 6.25 e di Figura 6.26, che mostrano rispettivamente l'andamento del coefficiente di attrito statico e del coefficiente di attrito dinamico entrambi in funzione della durezza, possiamo notare che i due coefficienti analizzati per valutare la resistenza allo scivolamento abbiano lo stesso andamento.

Infatti è possibile notare come per maggiori durezza in entrambi i casi abbiano dei coefficienti di attrito più bassi e, al contrario, per basse durezza abbiamo dei coefficienti di attrito elevati e superiori a quelli del materiale commerciale di riferimento.

Come già detto in precedenza, questo comportamento può essere attribuito alla maggiore deformabilità dei materiali che presentano basse durezza, che permette loro di raggiungere una maggior area di contatto tra la superficie del campione stesso e quella di scivolamento quando viene applicato un carico verticale.

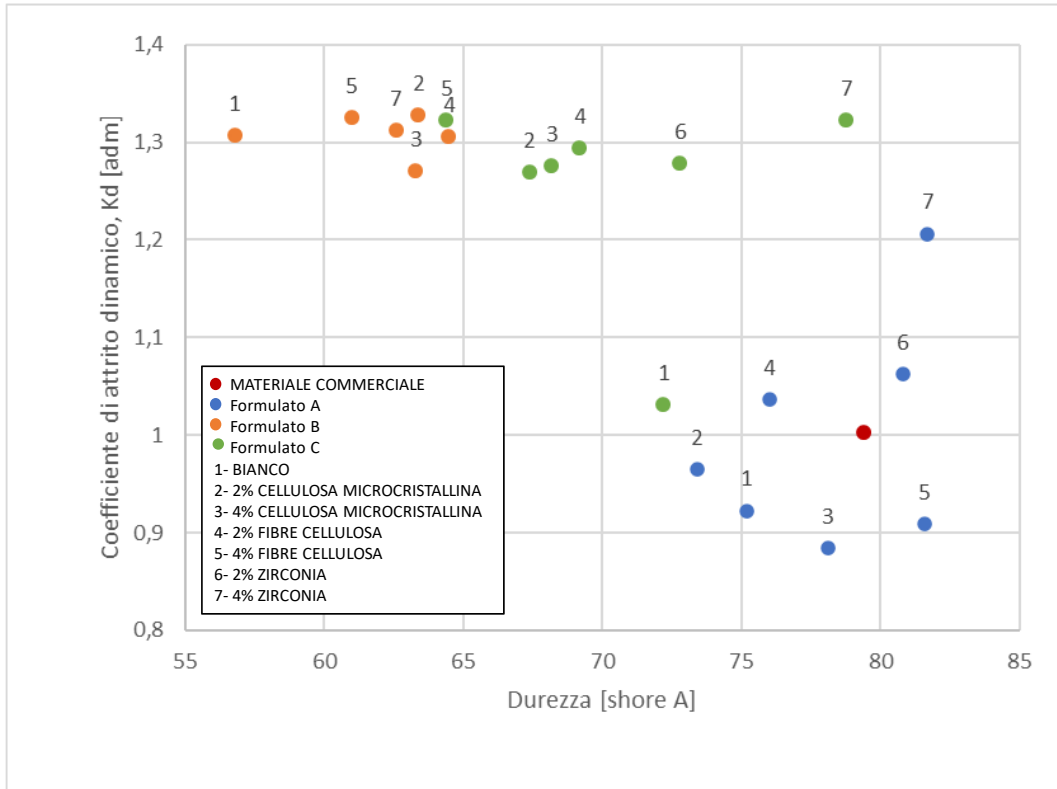


Figura 6.25 – Coefficiente di attrito statico vs durezza.

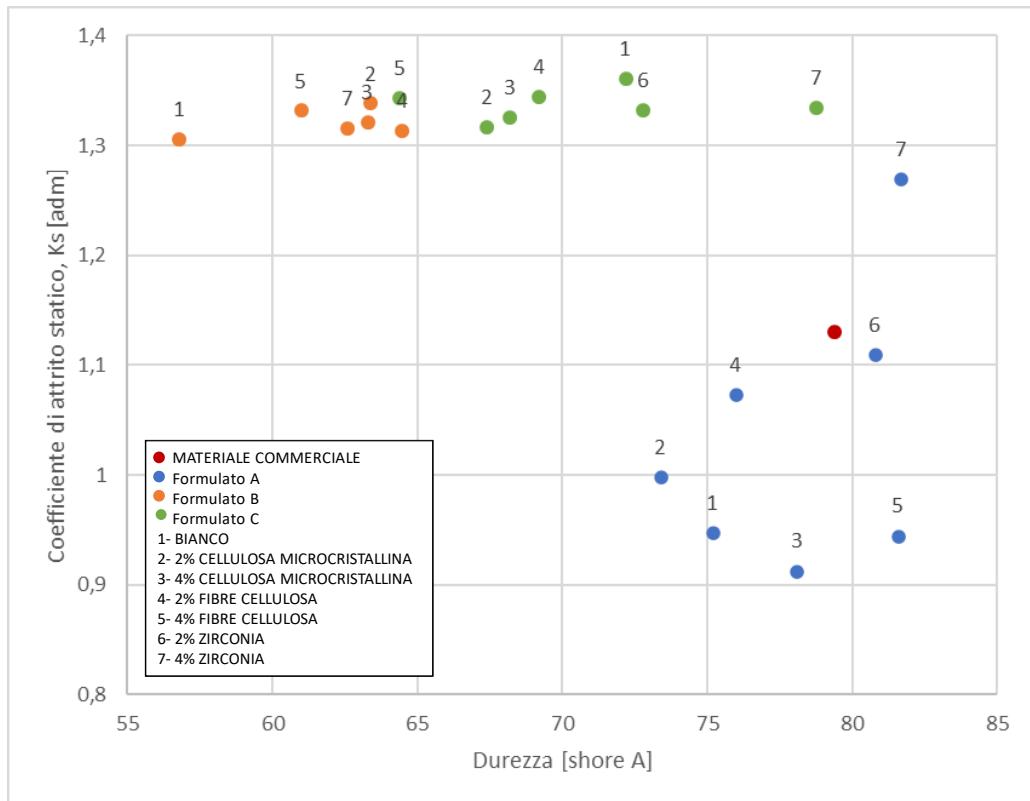


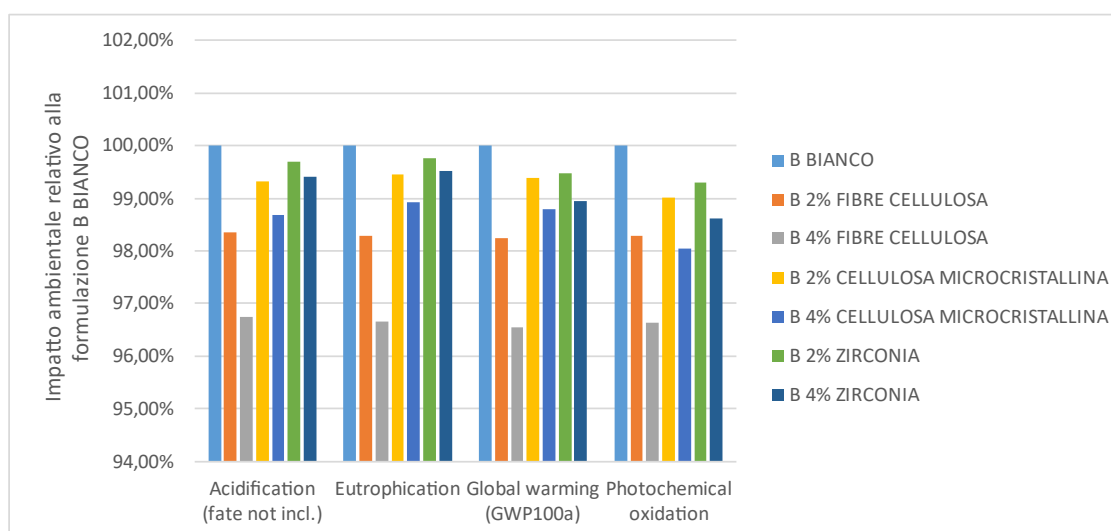
Figura 6.26 – Coefficiente di attrito dinamico vs durezza.

### 6.1.6 Analisi LCA

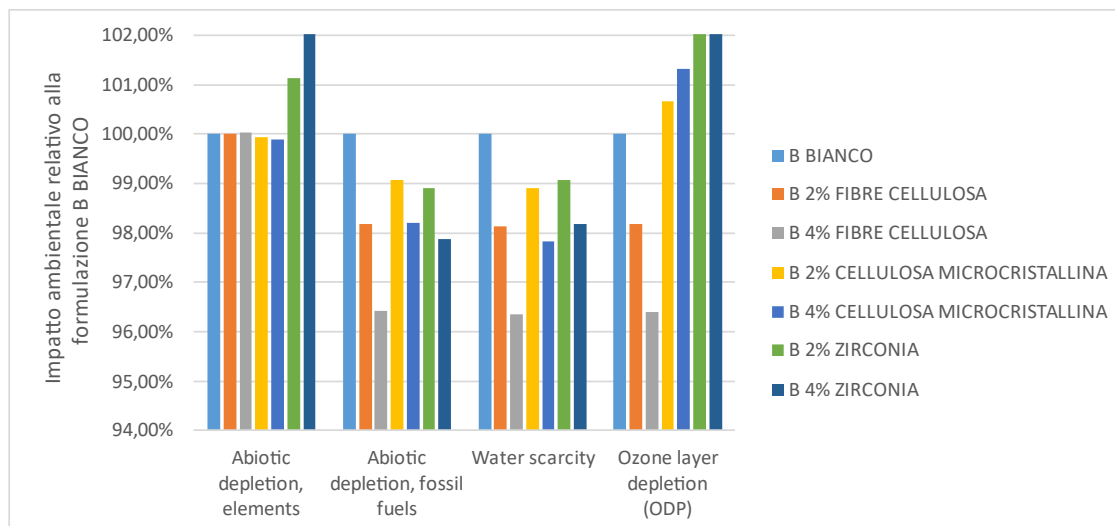
Da un'attenta analisi delle proprietà meccaniche dei formulati *fossil-based* si può concludere che il *formulato B* risulta il vincente soprattutto per quanto riguarda la perdita volumetrica e la resistenza allo scivolamento.

È necessario ora eseguire un'analisi LCA per valutare quali formulazioni risultano vincenti per la riduzione dell'impatto ambientale.

In Figura 6.27 e in Figura 6.28 viene mostrata l'analisi LCA ottenuta per i poliuretani elastomerici ottenuti dal *formulato B* e caricati con le diverse tipologie di cariche utilizzate nello studio. Per una migliore lettura dei risultati, i valori assoluti trovati vengono riportati solo in Appendice.



**Figura 6.27 – Analisi LCA dei formulati B relativa alla formulazione B senza cariche con focus sugli indici di impatto di acidificazione, eutrofizzazione, riscaldamento globale e ossidazione fotochimica.**



**Figura 6.28 – Analisi LCA dei formulati B relativa alla formulazione B senza cariche con focus sugli indici di impatto di esaurimento abiotico (elementi), esaurimento abiotico (combustibili fossili), scarsità d’acqua e esaurimento dello strato d’ozono.**

Dall’analisi delle varie categorie di impatto possiamo subito notare come il formulato privo di cariche presenti dei risultati peggiori per quanto riguarda l’acidificazione, l’eutrofizzazione, il riscaldamento globale, l’ossidazione fotochimica, l’esaurimento abiotico dei combustibili fossili e la scarsità d’acqua. Possiamo in generale dire quindi che l’aggiunta delle cariche produce un miglioramento dell’impatto ambientale del materiale.

Se analizziamo invece le singole cariche possiamo affermare che le fibre di cellulosa permettono di ottenere una diminuzione dell’impatto ambientale e questa riduzione è ancora più marcata all’aumentare della percentuale di carica aggiunta.

### 6.1.7 Tabella riassuntiva dei dati

Di seguito viene riportata la tabella riassuntiva delle proprietà fisiche e meccaniche ricavate dalle prove effettuate nel corso di questo studio di tutti i campioni analizzati.

Campioni	Densità		Abrasione		Durezza		Lacerazione	
	Densità media [g/cm <sup>3</sup> ]	Dev. Std.	Media perdita peso [g]	Perdita volumetrica [mm <sup>3</sup> ]	Durezza [shore A]	Dev. Std.	T <sub>s</sub> medio [N/mm]	Dev. Std.
	A-BIANCO	1,0878	0,0033	0,0603	65,9744	75,20	0,45	58,52
A-2% CELLULOSA MICROCRISTALLINA	1,0683	0,0230	0,2012	106,1291	74,40	0,89	61,64	1,43
A-4% CELLULOSA MICROCRISTALLINA	0,9603	0,0190	0,1101	64,3105	78,10	0,55	62,73	2,17
A-2% FIBRE CELLULOSA	1,0017	0,0038	0,0836	46,8673	76,00	0,00	63,18	1,79
A-4% FIBRE CELLULOSA	1,0401	0,0116	0,0908	48,6498	81,60	0,55	72,88	1,27
A-2% ZIRCONIA	1,04126	0,0090	0,0740	72,8379	80,80	1,30	75,59	2,22
A-4% ZIRCONIA	1,0678	0,0315	0,0896	46,7186	81,70	0,67	71,22	2,04
B-BIANCO	1,0408	0,0110	0,0326	37,0936	56,80	0,84	51,94	2,69
B-2% CELLULOSA MICROCRISTALLINA	1,1148	0,0119	0,0245	23,6012	63,40	0,89	50,45	3,18
B-4% CELLULOSA MICROCRISTALLINA	1,0921	0,0097	0,0451	44,1669	63,30	0,45	52,69	1,74
B-2% FIBRE CELLULOSA	1,1184	0,0581	0,0293	31,9097	64,50	0,71	57,19	1,59
B-4% FIBRE CELLULOSA	1,0366	0,0143	0,0259	30,1354	63,30	0,45	48,22	2,01
B-2% ZIRCONIA	1,1411	0,0049	0,0478	43,4917	59,00	1,00	49,15	1,75
B-4% ZIRCONIA	1,114	0,0130	0,0783	72,8949	62,60	0,55	50,98	3,27
C-BIANCO	1,1242	0,0099	0,0515	48,9933	72,20	0,84	71,02	3,25
C-2% CELLULOSA MICROCRISTALLINA	1,02391	0,0122	0,0541	58,5461	67,40	1,34	62,78	3,21
C-4% CELLULOSA MICROCRISTALLINA	1,0561	0,0082	0,0506	48,9364	68,20	1,79	64,04	2,45
C-2% FIBRE CELLULOSA	1,0091	0,0148	0,0520	51,6866	69,20	0,84	62,48	5,11
C-4% FIBRE CELLULOSA	0,9707	0,0306	0,0617	65,3195	64,40	1,14	57,12	2,75
C-2% ZIRCONIA	1,158	0,0039	0,0780	73,6723	72,80	1,48	72,82	3,56
C-4% ZIRCONIA	1,1624	0,0075	0,0542	50,2961	78,80	0,45	81,48	3,24
MATERIALE COMMERCIALE	1,1331	0,0090	0,1362	126,3668	79,40	1,52	64,35	1,45

Campioni	Scivolamento			
	Coefficiente di attrito statico medio, Ks [adm]	Dev. Std.	Coefficiente di attrito dinamico medio, Kd [adm]	Dev. Std.
A-BIANCO	0,9467	0,0200	0,9225	0,0100
A-2% CELLULOSA MICROCRISTALLINA	0,9978	0,0300	0,9649	0,0300
A-4% CELLULOSA MICROCRISTALLINA	0,9121	0,0700	0,8843	0,0600
A-2% FIBRE CELLULOSA	1,0728	0,0200	1,0360	0,0200
A-4% FIBRE CELLULOSA	0,9438	0,0600	0,9091	0,0500
A-2% ZIRCONIA	1,109	0,0100	1,0621	0,0200
A-4% ZIRCONIA	1,2688	0,0400	1,2064	0,0200
B-BIANCO	1,3046	0,0100	1,3062	0,0100
B-2% CELLULOSA MICROCRISTALLINA	1,3375	0,0400	1,3279	0,0300
B-4% CELLULOSA MICROCRISTALLINA	1,3201	0,0200	1,2708	0,0200
B-2% FIBRE CELLULOSA	1,3123	0,0100	1,3050	0,0200
B-4% FIBRE CELLULOSA	1,3309	0,0300	1,3250	0,0300
B-2% ZIRCONIA	1,3149	0,0100	1,3120	0,0100
B-4% ZIRCONIA	1,3597	0,0300	1,0307	0,1200
C-BIANCO	1,3164	0,0102	1,2685	0,0198
C-2% CELLULOSA MICROCRISTALLINA	1,3248	0,0123	1,2753	0,0462
C-4% CELLULOSA MICROCRISTALLINA	1,3437	0,0231	1,2935	0,0255
C-2% FIBRE CELLULOSA	1,3421	0,0189	1,3220	0,0181
C-4% FIBRE CELLULOSA	1,3314	0,0126	1,2775	0,0648
C-2% ZIRCONIA	1,3333	0,0152	1,3222	0,0120
C-4% ZIRCONIA	1,1297	0,0300	1,0022	0,0600
MATERIALE COMMERCIALE				

## 6.2 Caratterizzazione dei poliuretani elastomerici fossil-based con aggiunta di poliolo da riciclo

### 6.2.1 Scelta della formulazione migliore

Al fine di scegliere la percentuale migliore di poliolo da riciclo che permette di ottenere delle buone proprietà meccaniche, sono stati prodotti diversi campioni per formulato facendo variare la percentuale di poliolo da riciclo aggiunta. Per il *formulato Br* si è partiti aggiungendo il 15% di poliolo da riciclo fino al 35%, percentuale massima che garantisce di non avere zone di smiscelamento nel campione. Per il *formulato Ar* invece si è partiti dal 15% di poliolo da riciclo aggiunto fino al 50%. In entrambi i formulati inoltre, è stato aggiunto MEG in varie percentuali a causa della natura del poliolo da riciclo. Esso infatti è caratterizzato da catene molto lunghe e questo influenza negativamente le proprietà meccaniche. L'aggiunta di MEG permette di riportare i valori di queste proprietà quasi a quelli iniziali.

#### 6.2.1.1 Analisi delle proprietà meccaniche

I campioni prodotti sono stati caratterizzati meccanicamente con l'obiettivo di scegliere la formulazione più adatta per il nostro scopo che verrà successivamente additivata con le cariche prese scelte per questo studio.

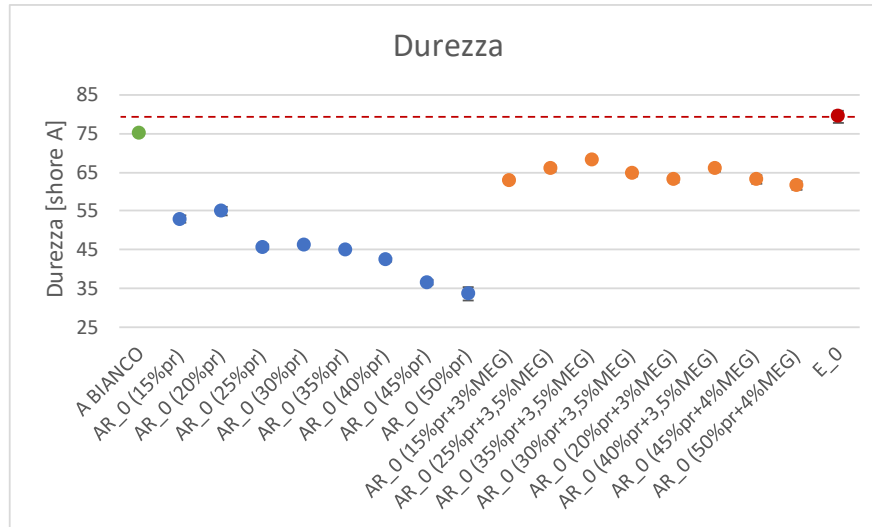
Sono state quindi effettuate le seguenti prove:

- Misure di durezza;
- Prove di resistenza alla lacerazione;
- Prove di resistenza all'abrasione.

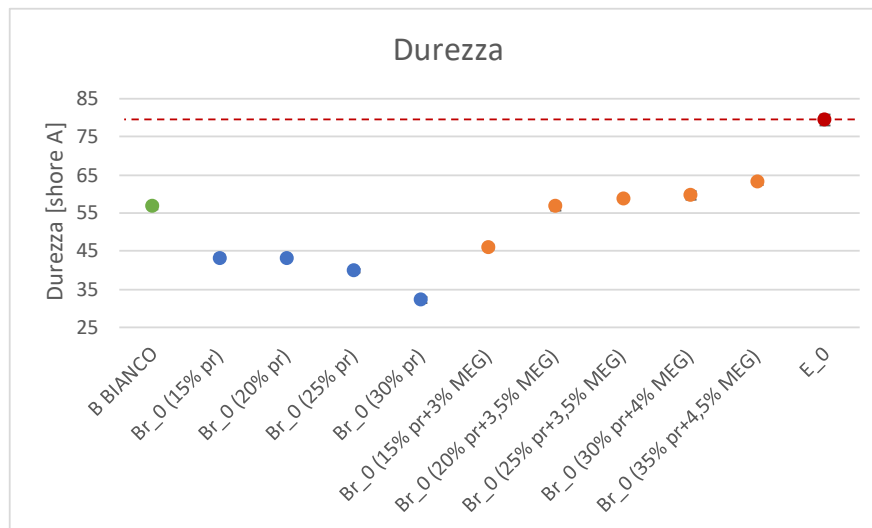
La prova di resistenza allo scivolamento non è stata inclusa per la scelta del formulato in quanto il metodo di prova utilizzato non è normato.

In Figura 6.29 e Figura 6.30 vengono riportati i dati ottenuti dalle prove di durezza rispettivamente dei *formulati Ar* e dei *formulati Br* e in entrambi i casi si è riportata la durezza del materiale commerciale di riferimento (in rosso).





**Figura 6.29 - Grafico rappresentante la durezza media dei campioni prodotti con i formulati Ar senza aggiunta di MEG (blu) e con i formulati Ar con aggiunta di MEG (arancione); in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento e in verde il valore del campione A privo di cariche.**



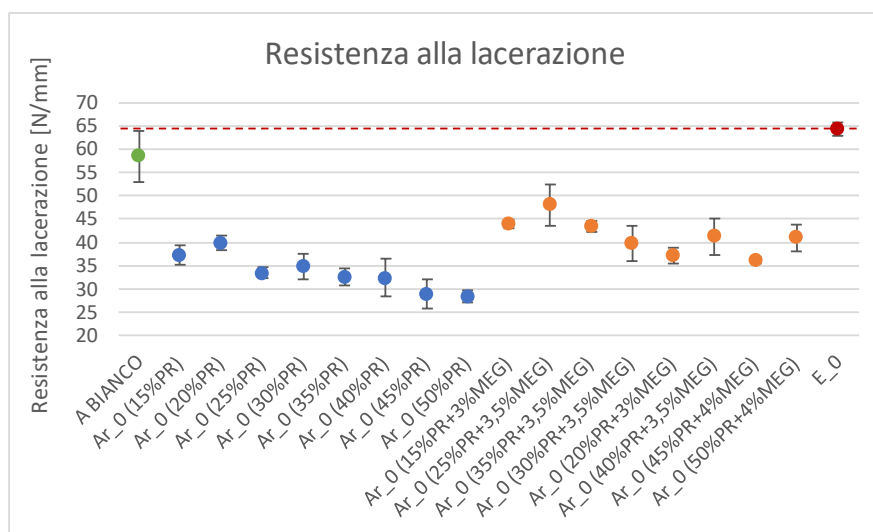
**Figura 6.30 - Grafico rappresentante la durezza media dei campioni prodotti con i formulati Br senza aggiunta di MEG (blu) e i formulati Br con aggiunta di MEG (arancione); in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento e in verde il valore del campione B privo di cariche.**

Dalle prime analisi dei formulati con l'aggiunta di poliolo da riciclo si è potuto riscontrare come questo portasse ad una diminuzione della durezza sia nel *formulato Ar* che nel *formulato Br*.

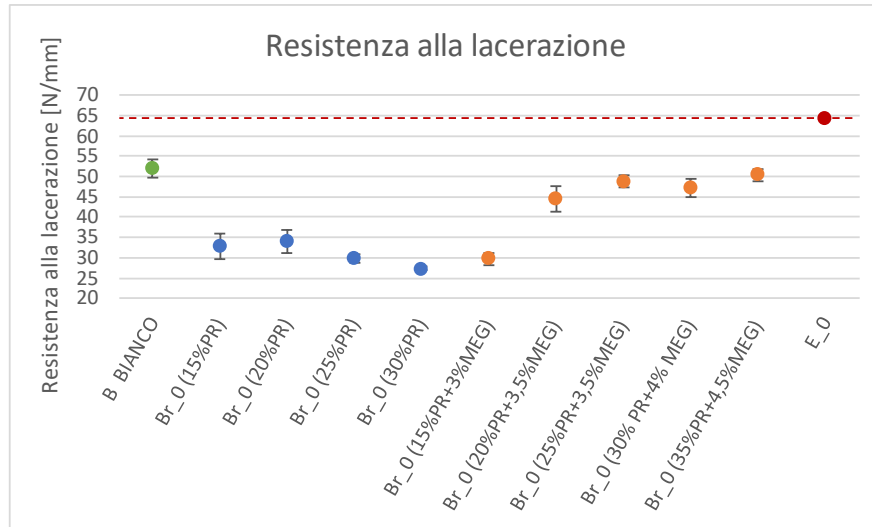
Questo comportamento è dovuto alla natura del poliolo da riciclo in quanto, essendo derivato da poliuretani flessibili, è caratterizzato da catene polimeriche più lunghe rispetto al poliolo C1 utilizzato nei poliuretani *fossil-based*. Dai grafici infatti si può notare come all'aumentare della percentuale di poliolo da riciclo aggiunta si ha una diminuzione della durezza. È stato quindi necessario aggiungere una percentuale di MEG in ogni formulazione per riportarsi ai valori nominali di durezza.

Dall'analisi dei grafici è evidente come la durezza dei *formulati Ar* e *Br* ottenuti apportando un'aggiunta di MEG (risultati arancioni) sia molto superiore rispetto alla durezza dei *formulati Ar* e *Br* senza MEG (risultati blu).

In Figura 6.31 e Figura 6.32 sono riportati i grafici ottenuti dalle prove di lacerazione rispettivamente del *formato Ar* e del *formato Br* e in entrambi viene riportato il valore medio di resistenza alla lacerazione del materiale commerciale di riferimento.



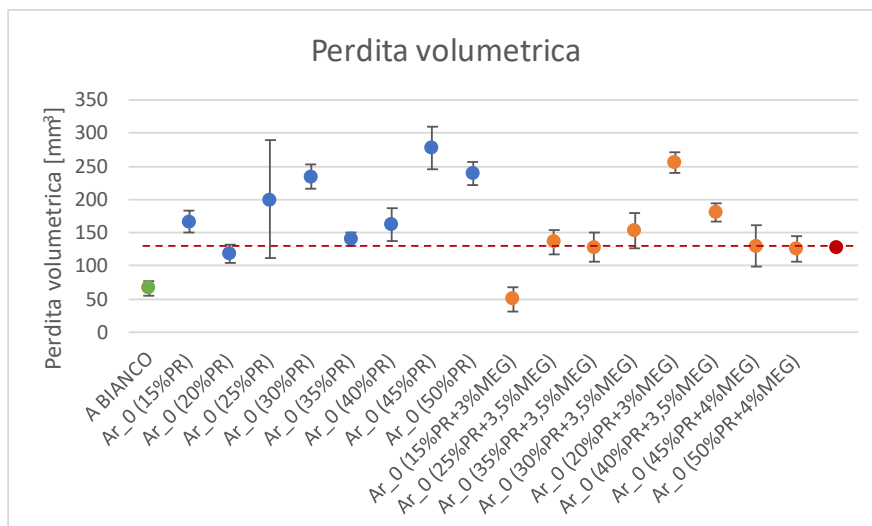
**Figura 6.31 - Grafico rappresentante la resistenza alla lacerazione dei campioni prodotti con il formato Ar senza aggiunta di MEG (blu) e il formato Ar con aggiunta di MEG (arancione); in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento e in verde il valore del campione A privo di carica.**



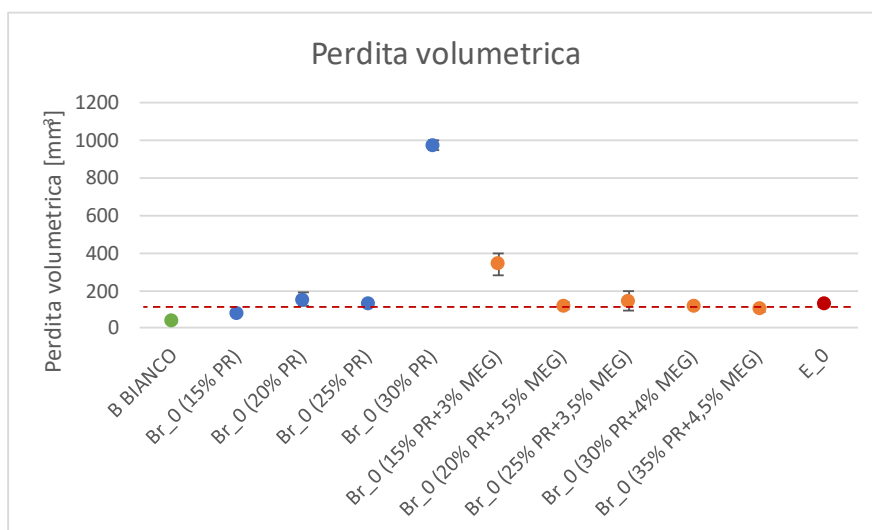
**Figura 6.32 - Grafico rappresentante la resistenza alla lacerazione dei campioni prodotti con il formulato Br senza aggiunta di MEG (blu) e il formulato Br con aggiunta di MEG (arancione); in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento e in verde il valore del campione B privo di carica.**

Anche in questo caso, come per la durezza, l'aggiunta di MEG produce dei miglioramenti per la resistenza alla lacerazione sia per il *formulato Ar* sia per il *formulato Br*.

Lo stesso effetto dell'aggiunta del MEG lo possiamo riscontrare nell'analisi della resistenza all'abrasione, come è possibile notare dalla Figura 6.33, per il formulato Ar mentre per il formulato Br, come mostrano nella Figura 6.34, non notiamo una grossa variazione tra i formulati con il MEG e senza.



**Figura 6.33 - Grafico rappresentante la perdita volumetrica dei campioni prodotti con il formulato Ar senza l'aggiunta di MEG (blu) e il formulato Ar con l'aggiunta di MEG (arancione); in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento e in verde il valore del campione A privo di carica.**



**Figura 6.34 - Grafico rappresentante la perdita volumetrica dei campioni prodotti con il formulato Ar senza l'aggiunta di MEG (blu) e il formulato Ar con l'aggiunta di MEG (arancione); in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento e in verde il valore del campione B privo di carica.**

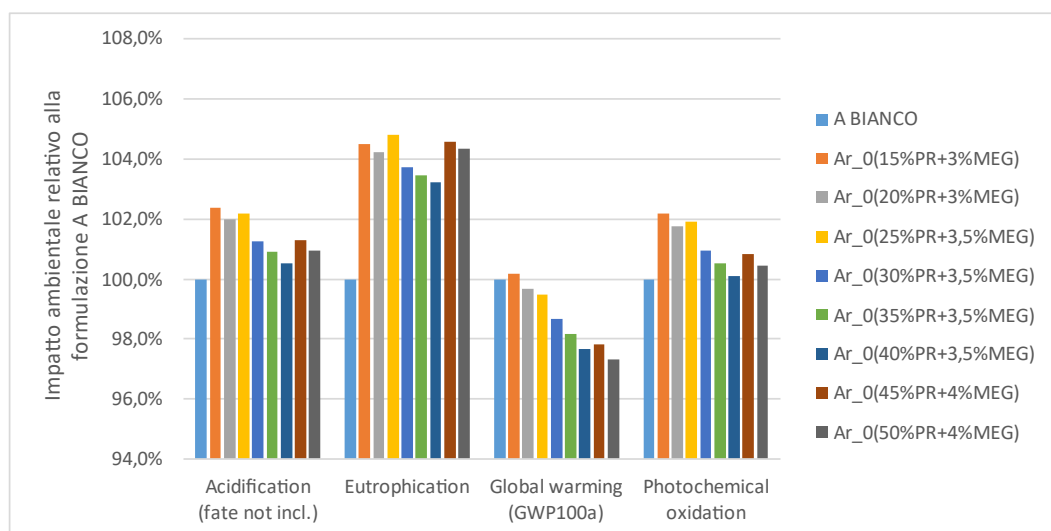
Dall'analisi delle proprietà meccaniche è stato possibile escludere le formulazioni senza MEG in quanto caratterizzate da scarse performance focalizzando la selezione sulle formulazioni con l'aggiunta di MEG.

Basandosi principalmente sulla durezza e sulla resistenza alla lacerazione, si è deciso di portare avanti nello studio i formulati contenenti la massima percentuale di poliolo da riciclo consentita, ossia il *formato Ar\_0 (50%PR+4%MEG)* e il *formato Br\_0 (35%PR+4,5%MEG)*, che d'ora in avanti verranno identificati rispettivamente con *formato Ar* e *formato Br*.

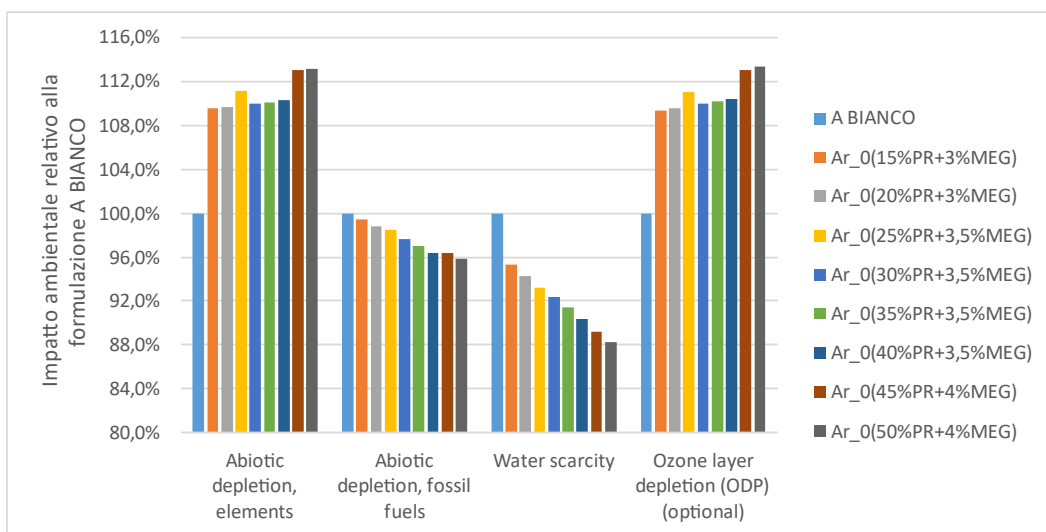
### 6.2.1.2 Analisi LCA

In aggiunta all'analisi delle proprietà meccaniche si è deciso di effettuare una scelta basandosi anche sull'analisi LCA delle varie composizioni.

In Figura 6.35 e in Figura 6.36 vengono presentati i risultati dell'analisi LCA fatta sulle *formulazioni Ar* con diverse percentuali di poliolo da riciclo e MEG.



**Figura 6.35 - Analisi LCA dei formulati Ar con diverse percentuali di poliolo da riciclo relativa alla formulazione A senza cariche con focus sugli indici di impatto di acidificazione, eutrofizzazione, riscaldamento globale e ossidazione fotochimica.**



**Figura 6.36 - Analisi LCA dei formulati Ar con diverse percentuali di poliolo da riciclo relativa alla formulazione A senza cariche con focus sugli indici di impatto di esaurimento abiotico (elementi), esaurimento abiotico (combustibili fossili), scarsità d'acqua e esaurimento dello strato d'ozono.**

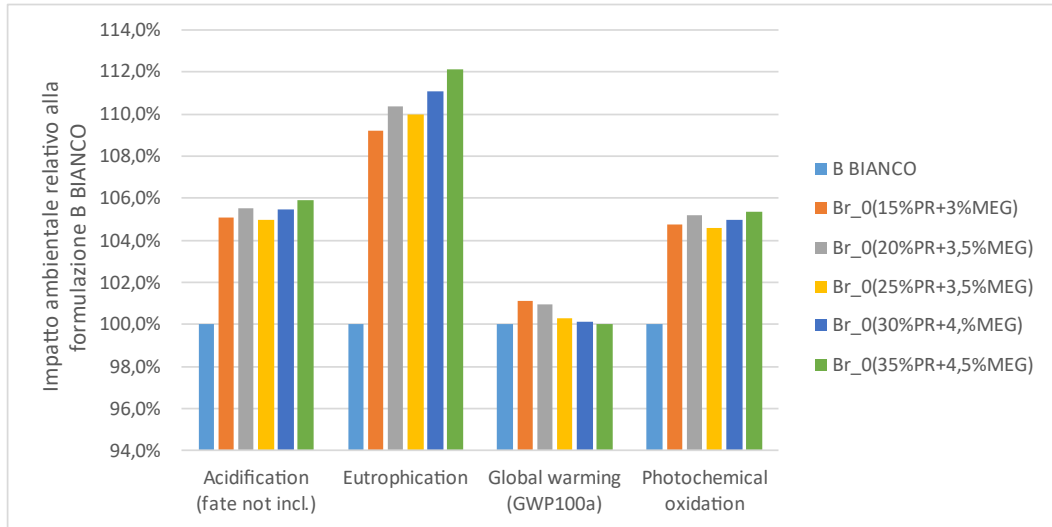
Dall'analisi possiamo notare come solo per quanto riguarda l'esaurimento abiotico dei combustibili fossili, il riscaldamento globale e la scarsità d'acqua abbiamo un miglioramento dell'impatto ambientale all'aumentare della percentuale di poliolo da riciclo. In tutte le altre categorie i risultati mostrano un peggioramento dell'impatto e questo è da imputare alla quantità di MEG aggiunta che aumenta all'aumentare del poliolo da riciclo.

Un aumento della quantità di MEG infatti si traduce in un aumento della quantità di prepolimero isocianico che serve a sopperire l'aumento dei gruppi ossidrilici che prendono parte alla reazione per la produzione del poliuretano.

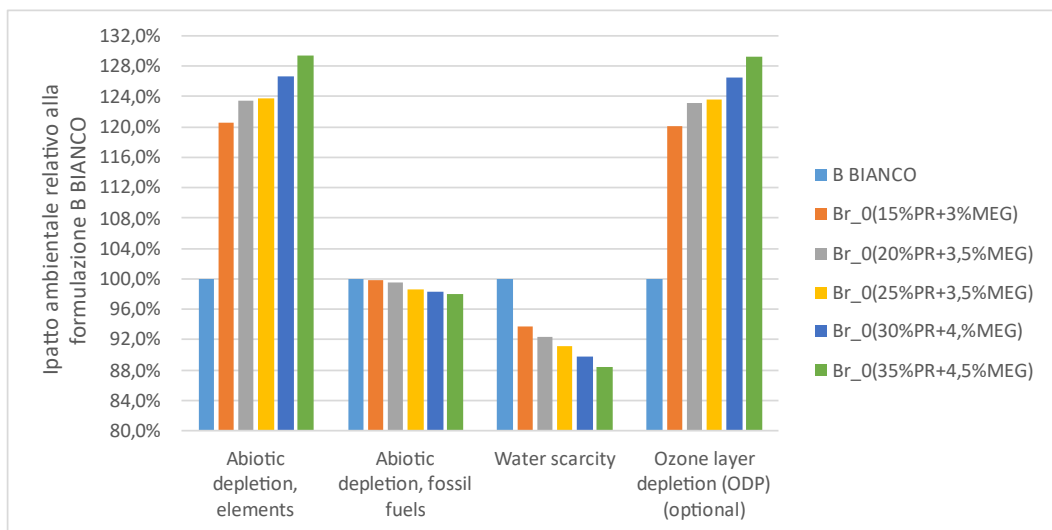
Quindi la causa principale dell'aumento dell'impatto ambientale per le formulazioni con un maggior quantitativo di poliolo da riciclo è indirettamente il MEG, in quanto è l'isocianato il reagente più impattante tra tutti.

La scelta effettuata sulla base delle proprietà meccaniche viene comunque confermata in quanto le differenze degli indici di impatto delle diverse formulazioni sono minime.

In Figura 6.37 e in Figura 6.38 vengono presentati i risultati dell'analisi LCA fatta sulle formulazioni Br con diverse percentuali di poliolo da riciclo e MEG



**Figura 6.37 - Analisi LCA dei formulati Br con diverse percentuali di poliolo da riciclo relativa alla formulazione B senza cariche con focus sugli indici di impatto di acidificazione, eutrofizzazione, riscaldamento globale e ossidazione fotochimica.**



**Figura 6.38 - Analisi LCA dei formulati Br con diverse percentuali di poliolo da riciclo relativa alla formulazione B senza cariche con focus sugli indici di impatto di esaurimento abiotico (elementi), esaurimento abiotico (combustibili fossili), scarsità d'acqua e esaurimento dello strato d'ozono.**

Le conclusioni riportate per il formulato Ar possono essere trasposte anche per il formulato Br, quindi la scelta effettuata sulla base delle proprietà meccaniche viene confermata dalle analisi LCA.

## 6.2.2 Caratterizzazione chimica

### 6.2.2.1 Analisi FT-IR

Di seguito vengono riportati gli spettri FT-IR ricavati dall'analisi del *formato Ar* bianco (Figura 6.39) e del *formato Br* bianco (Figura 6.40).

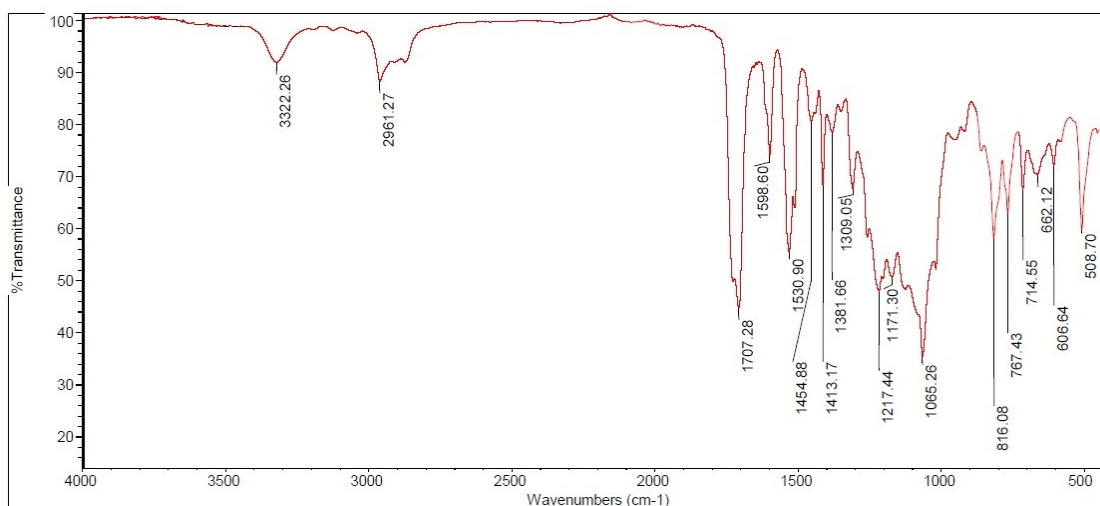


Figura 6.39 – Spettro FT-IR del formato Ar

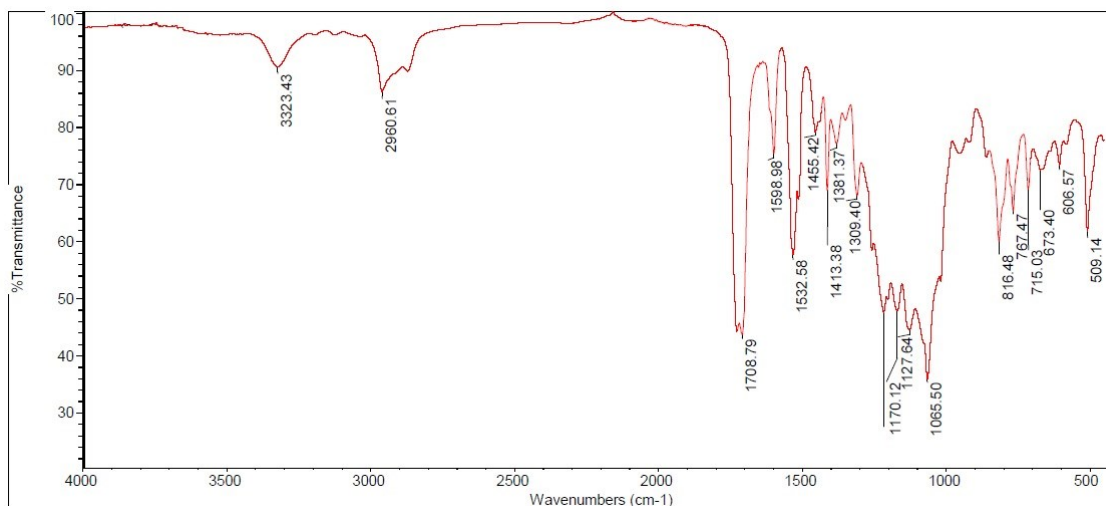
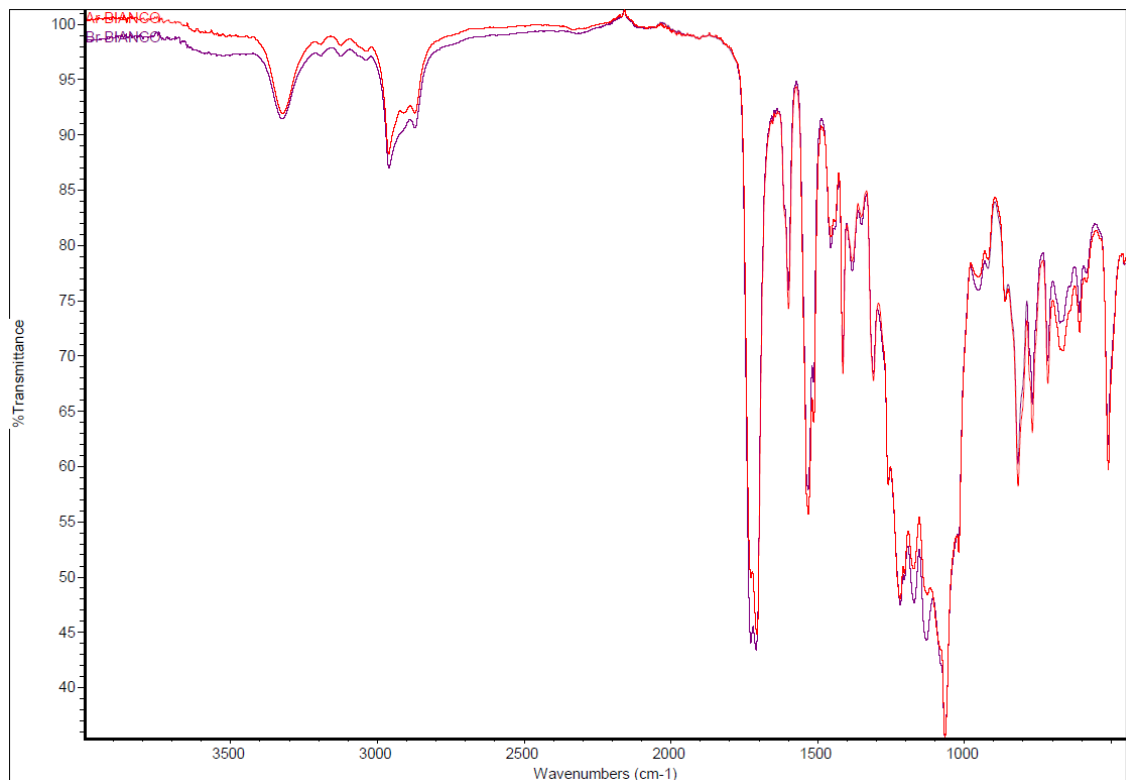


Figura 6.40 - Spettro FT-IR del formato Br

Dagli spettri sovrapposti dei due formulati in Figura 6.41, possiamo dedurre che i poliuretani ottenuti sono simili tra di loro, e questo è prevedibile in quanto i *formati Ar*



e *Br* derivano direttamente dai *formulati A* e *B*. L'unica differenza essenziale tra i due è che nei primi il *poliolo CI* è costituito da una percentuale di poliolo vergine una percentuale di poliolo da riciclo. Come già detto nel paragrafo 5.1.1, i *formulati A* e *B* differiscono tra di loro per il rapporto poliolo/isocianato e per la quantità di catalizzatore, *chain extender* e espandente, differenza che si trasporta anche sui formulati contenenti una percentuale di poliolo da riciclo.



**Figura 6.41 - Spettri FT-IR sovrapposti del formulato Ar e del formulato Br**

### 6.2.3 Caratterizzazione fisica e meccanica

Le proprietà fisiche che sono state analizzate sono la densità e la durezza mentre per valutare le proprietà meccaniche dei poliuretani prodotti si sono effettuate tre diverse prove:

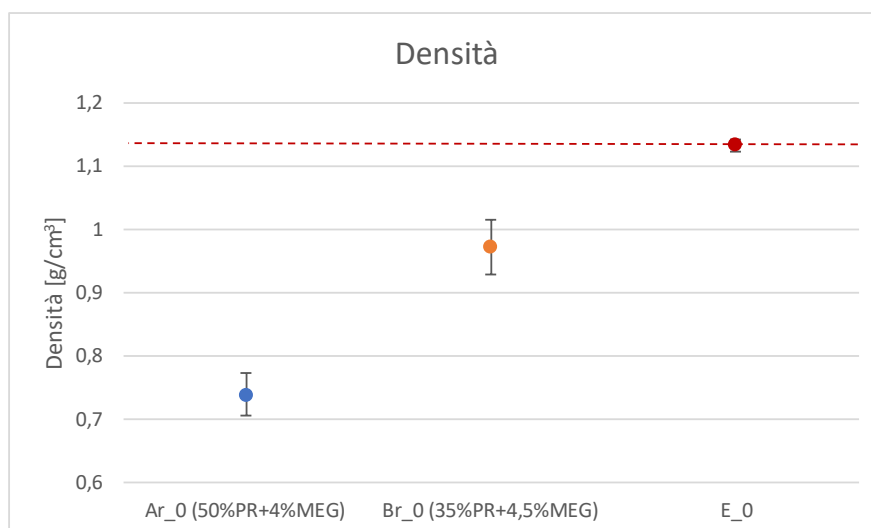
- Prova di resistenza alla lacerazione;
- Prova di resistenza all'abrasione;

- Prova di resistenza allo scivolamento.

Non essendo stato possibile produrre i campioni additivati con le cariche di cellulosa, verranno analizzati di seguito solo i bianchi del *formulato Ar* e del *formulato Br*.

### 6.2.3.1 Misure di densità

Dalle analisi effettuate si è potuto ricavare il grafico mostrato in Figura 6.42 dove vengono rappresentate le densità medie dei *formulati Ar* (blu) e *Br* (arancio) messi a confronto con la densità media del materiale commerciale di riferimento (rosso), il cui valore viene evidenziato da una linea rossa.



**Figura 6.42 - Grafico rappresentante la densità media dei campioni prodotti con il formulato Ar (blu), il formulato Br (arancio) e in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento.**

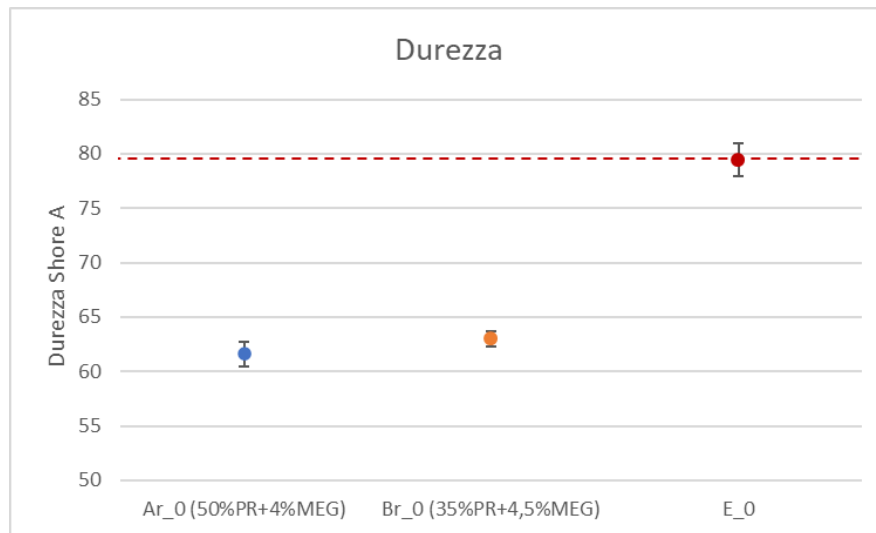
Un dato importante che si può dedurre dall'analisi di questo grafico è la densità dei *formulato Br* che risulta superiore alle densità del *formulato Ar* che può essere facilmente spiegato dal maggior quantitativo di acqua presente in C2(A), che ricordiamo essere lo stesso per il *formulato A fossil-based*.

Possiamo dedurre che, per quanto riguarda la densità, le proprietà del poliolo da riciclo modifica i risultati già ottenuti per i poliuretani ottenuti da materie prime derivate da fonti fossili.

### 6.2.3.2 Misure di durezza

In Figura 6.43/ Figura 6.18 vengono riportati i dati ottenuti dall'analisi di durezza effettuata sul *formato Ar* bianco, il *formato Br* bianco e i risultati vengono messi a confronto con la durezza media del materiale commerciale di riferimento.

I campioni prodotti con il *formato Ar* (blu) presentano una durezza molto più bassa rispetto a quella del materiale commerciale di riferimento (rosso), quando invece il *formato A* ha una durezza quasi confrontabile a quest'ultimo. Il *formato Br* presenta una durezza più alta rispetto al *formato Ar* ed è confrontabile con la durezza ottenuta nella corrispettiva formulazione *fossil-based*.



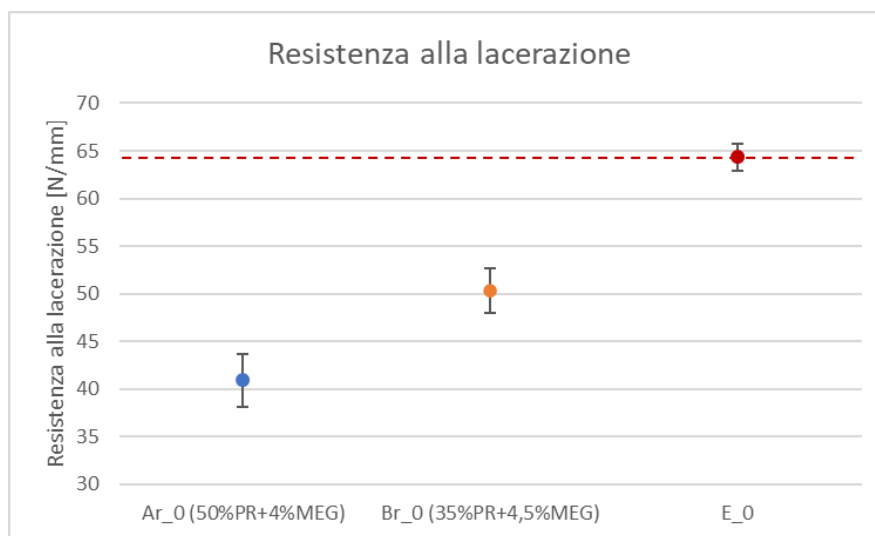
**Figura 6.43 - Grafico rappresentante la durezza media dei campioni prodotti con i formati Ar (blu), con i formati Br (arancione) e in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento.**

Da questa analisi si può concludere che il poliolo da riciclo ha un elevato impatto sulla durezza. Infatti, come possiamo notare dai risultati ottenuti, avendo il *formato Ar* una quantità di poliolo da riciclo maggiore rispetto al *formato Br*, la sua durezza si riduce notevolmente. Questo è dovuto al basso numero di ossidrilie che caratterizza il poliolo da riciclo usato. Come già detto nel paragrafo 6.1.3.2 infatti, numero di ossidrilie e lunghezza delle catene polimeriche sono inversamente proporzionali e lunghe catene polimeriche generano una struttura più flessibile con una struttura della matrice meno rigida.

### 6.2.3.3 Resistenza alla lacerazione

Dall'analisi del grafico di Figura 6.44 possiamo mettere in evidenza come il *formato Ar*, caratterizzato da una quantità di poliolo da riciclo maggiore, abbia una resistenza alla lacerazione molto inferiore rispetto al materiale commerciale di riferimento (rosso) e del *formato Br* (arancione).

Durante i test si è potuto notare entrambi i formati presentassero un allungamento maggiore rispetto ai campioni ottenuti con materie prime da fonti fossili. Questo maggiore allungamento corrisponde ad una minor forza opposta all'allungamento imposto dal dinamometro e quindi una corrispondente resistenza alla lacerazione minore. Le catene molto lunghe del poliolo da riciclo quando sottoposte a trazione hanno modo di rispondere alla sollecitazione con uno stiramento prima della rottura. Questo allungamento si traduce nei materiali in una maggiore deformabilità e a una minore resistenza alla lacerazione.



**Figura 6.44 - Grafico rappresentante la resistenza alla lacerazione dei campioni prodotti con il formato Ar (blu), il formato Br (arancione) e in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento.**

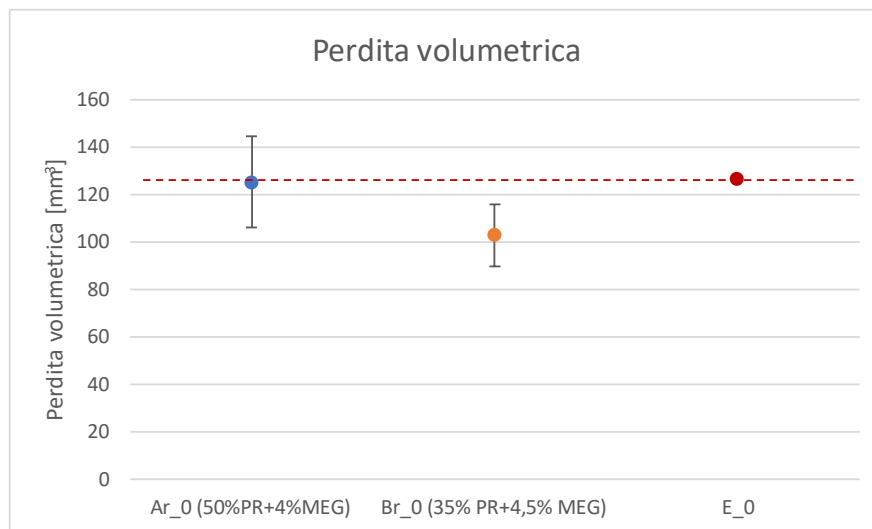
### 6.2.3.4 Resistenza all'abrasione

Nel grafico riportato in Figura 6.45 si evince che:

- Il materiale di riferimento (rosso) presenta una perdita volumetrica maggiore rispetto ai formati poliuretanicici prodotti;

- Contrariamente a quanto riscontrato con i materiali *fossil based*, il campione bianco del *formato Ar* presenta una perdita volumetrica minore rispetto al campione bianco del *formato Br*.

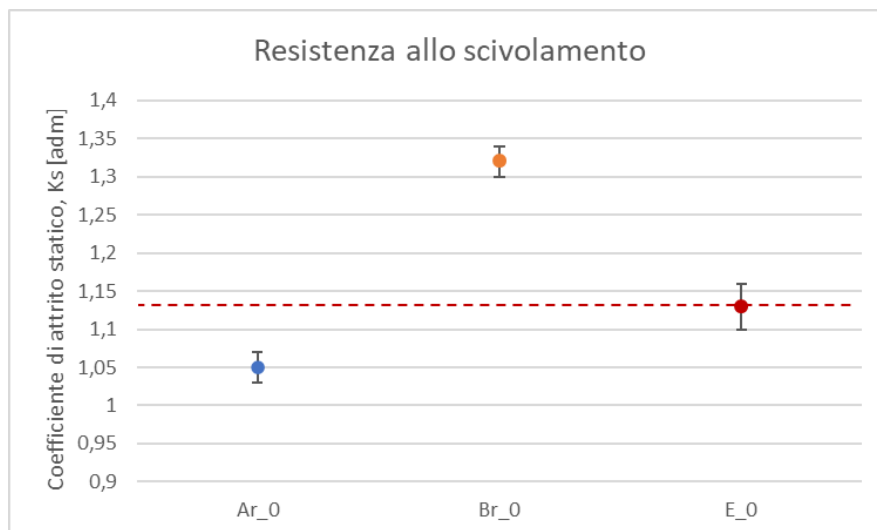
Il fatto che il materiale *Ar* presenti una perdita volumetrica minore rispetto agli altri due formulati può essere spiegata dal fatto che essendo questo materiale più deformabile, a causa della maggior quantità di poliolo da riciclo, risente meno delle sollecitazioni provocate dalla frizione.



**Figura 6.45 - Grafico rappresentante la perdita volumetrica dei campioni prodotti con il formato Ar (blu), con il formato Br (arancione) e in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento.**

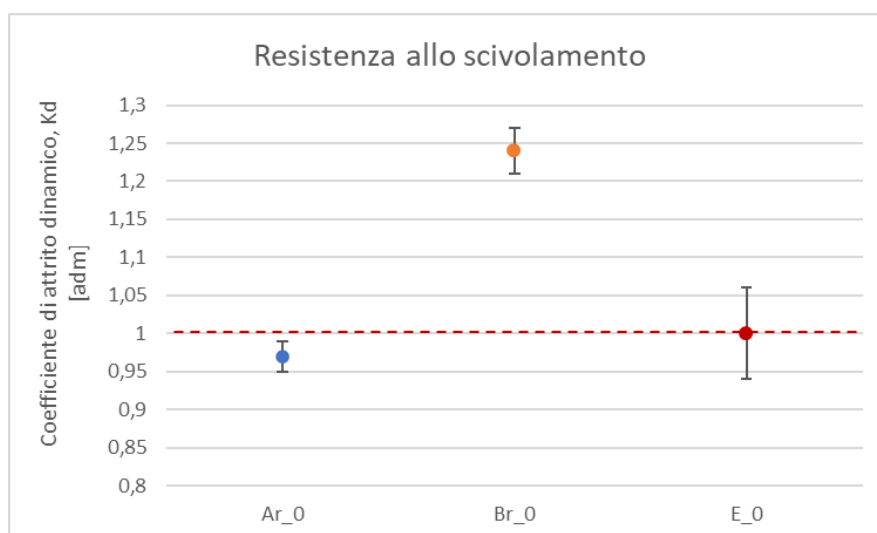
### 6.2.3.5 Resistenza allo scivolamento

Nel grafico riportato in Figura 6.21 vengono riportati i valori del coefficiente di attrito statico,  $K_s$ , per ogni campione prodotto e in rosso il valore del materiale commerciale di riferimento.



**Figura 6.46 - Grafico rappresentante il coefficiente di attrito statico,  $K_s$ , utile per valutare la resistenza allo scivolamento. Vengono rappresentati in blu i dati relativi al formulato Ar, in arancione i dati relativi al formulato Br e in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento.**

Nel grafico di Figura 6.22 vengono invece riportati i valori del coefficiente di attrito dinamico,  $K_d$ , per ogni campione prodotto e in rosso il valore del materiale commerciale di riferimento.



**Figura 6.47 - Grafico rappresentante il coefficiente di attrito dinamico,  $K_d$ , utile per valutare la resistenza allo scivolamento. Vengono rappresentati in blu i dati relativi al formulato Ar, in arancione i dati relativi al formulato Br e in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento.**

In generale, dall'analisi dei grafici si può dedurre che:

- Il campione prodotto con il *formulato Br* presenta coefficiente di attrito statico e coefficiente di attrito dinamico maggiori rispetto al campione prodotto con il *formulato Ar*;
- Il materiale di riferimento presenta una resistenza allo scivolamento peggiore rispetto al *formulato Bb* ma migliore rispetto al *formulato Ab*, proprio come accade nei poliuretani *fossil-based*.

Ancora una volta, il *formulato Br* grazie alla sua capacità di deformazione presenta dei buoni risultati. La minor durezza infatti fa sì che il materiale si deformi maggiormente quando si applica un carico verticale, permettendo di avere una maggior superficie esposta e quindi una maggiore area di contatto tra le asperità del campione e la superficie di prova, con conseguente aumento della forza di attrito.

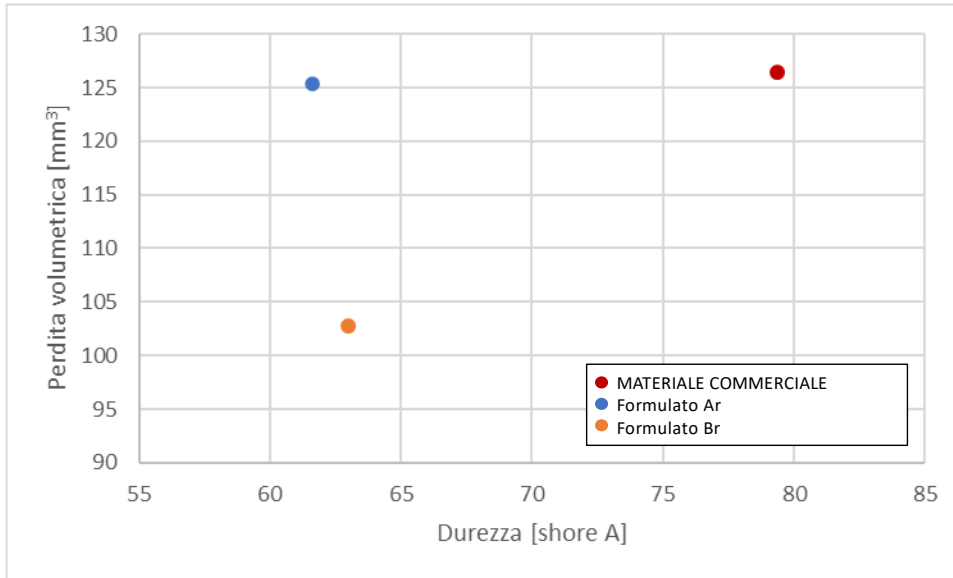
#### 6.2.4 Relazione tra proprietà

Per valutare al meglio le proprietà dei campioni ottenuti è utile mettere in luce alcune relazioni tra proprietà precedentemente descritte.

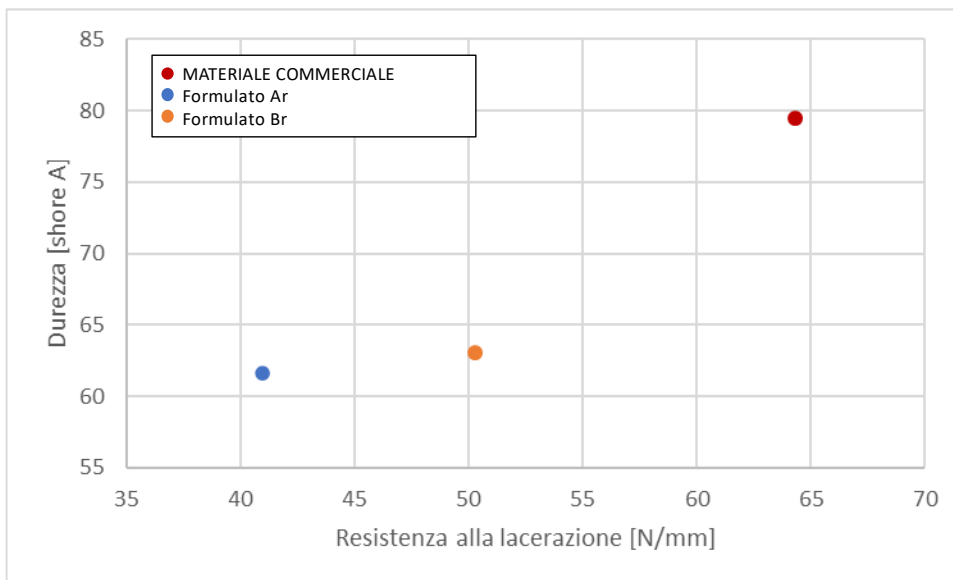
Si analizzano nello specifico le seguenti relazioni:

- Perdita volumetrica vs durezza;
- Durezza vs resistenza alla lacerazione;
- Coefficiente di attrito dinamico vs durezza;
- Coefficiente di attrito statico vs durezza.

Le relazioni tra le varie proprietà già analizzate nel paragrafo 6.1.5 rimangono valide anche per questi formulati, ossia per maggiori durezza i materiali presentano una maggior resistenza alla lacerazione e minor perdita volumetrica e coefficienti di attrito statico e dinamico.



**Figura 6.48 – Perdita volumetrica vs durezza.**



**Figura 6.49 – Durezza vs resistenza alla lacerazione.**

Nel caso specifico della relazione esistente tra perdita volumetrica e durezza e tra durezza e resistenza alla lacerazione, mostrate rispettivamente in Figura 6.48 e in Figura 6.49, notiamo che il *formulato Ar*, pur presentando una durezza relativamente bassa, mostra una perdita volumetrica confrontabile con il materiale commerciale di riferimento e una resistenza alla lacerazione molto bassa. Questo può essere associato al fatto che il



materiale ha un maggior quantitativo di poliolo da riciclo in formulazione che lo rende particolarmente vulnerabile all'abrasione e mostra una scarsa resistenza alla lacerazione. Per quanto riguarda la resistenza allo scivolamento invece, il *formulato Br* mostra sempre una buona resistenza come accadeva nel caso del corrispettivo formulato *fossil-based*.

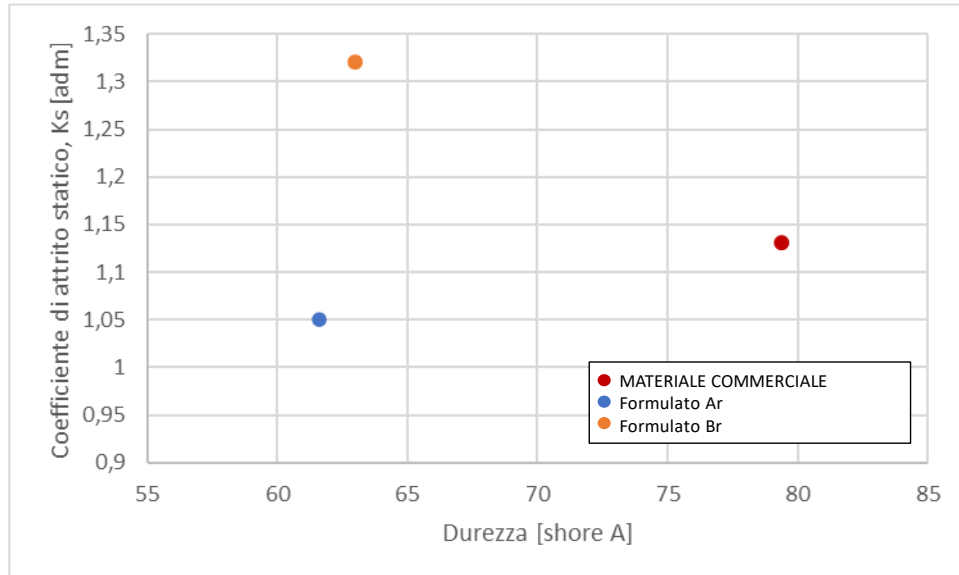


Figura 6.50 – Coefficiente di attrito statico vs durezza.

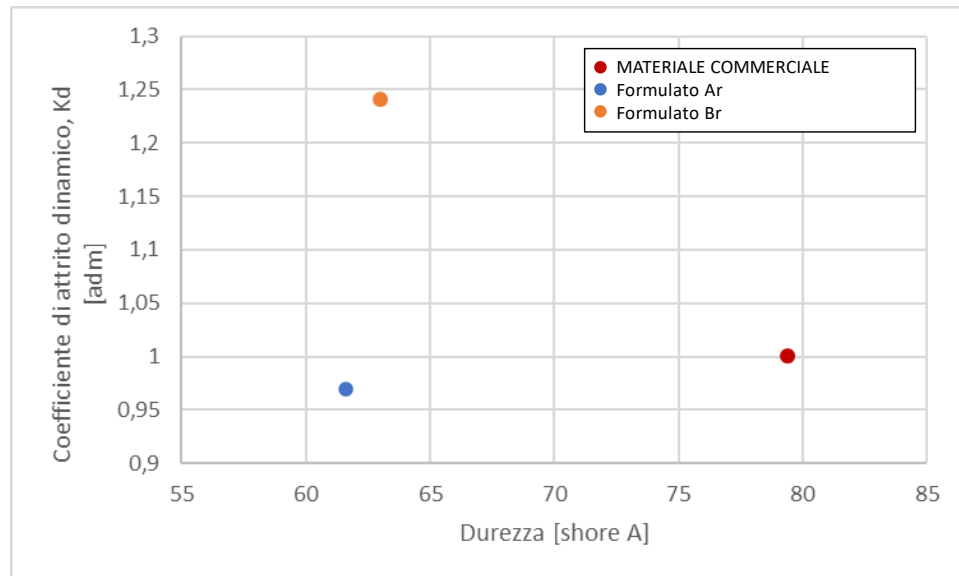


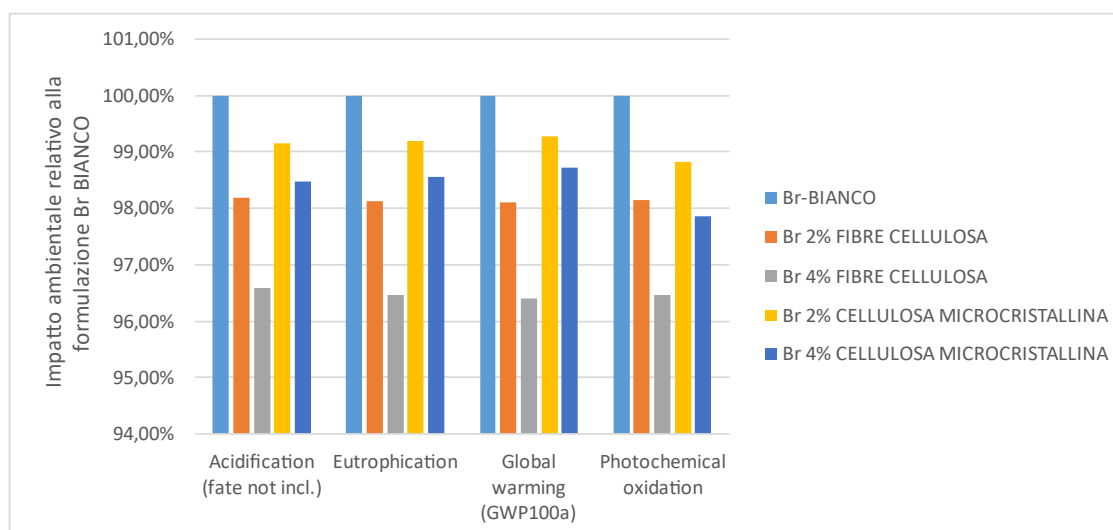
Figura 6.51 – Coefficiente di attrito dinamico vs durezza.

### 6.2.5 Analisi LCA

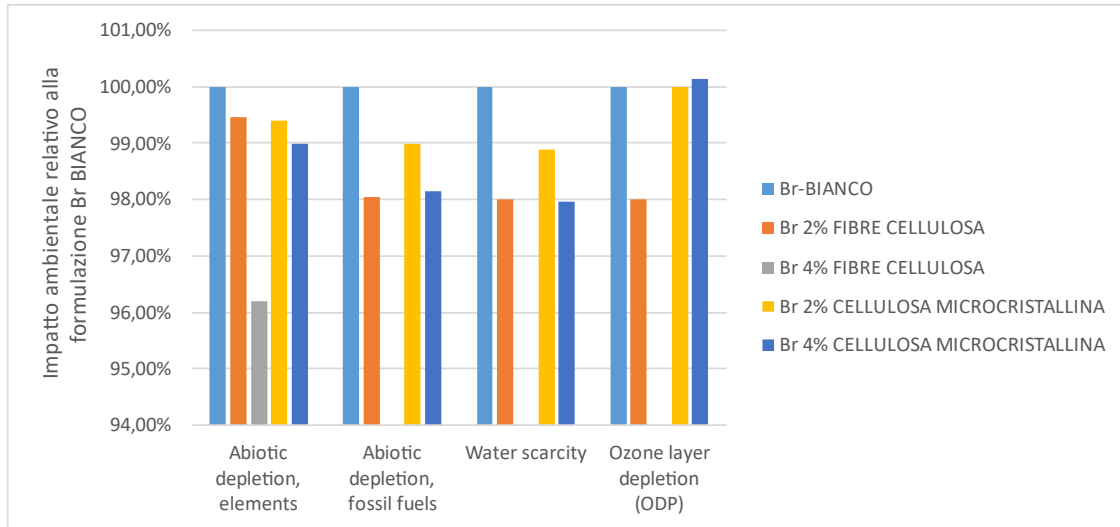
Da un'attenta analisi delle proprietà meccaniche dei formulati *fossil-based* con aggiunta di poliolo da riciclo si può concludere che il *formulato Br* risulta il vincente soprattutto per quanto riguarda la perdita volumetrica e la resistenza allo scivolamento.

Non essendo stato però possibile produrre i formulati caricati, l'analisi LCA viene utilizzata come mezzo per valutare a priori per quale delle formulazioni si otterrebbe un minor impatto ambientale.

In Figura 6.52 e in Figura 6.53/6.27 viene mostrata l'analisi LCA ottenuta per i poliuretani elastomerici ottenuti dal *formulato Br* e caricati con le diverse tipologie di cariche utilizzate nello studio (la zirconia non viene analizzata in quanto si è deciso di portare avanti per questi formulati solo cariche più *eco-friendly*). Per una migliore lettura dei risultati, i valori assoluti trovati vengono riportati solo in Appendice.



**Figura 6.52 - Analisi LCA dei formulati Br relativo alla formulazione Br senza cariche con focus sugli indici di impatto di acidificazione, eutrofizzazione, riscaldamento globale e ossidazione fotochimica.**



**Figura 6.53 - Analisi LCA dei formulati Br relativo alla formulazione Br senza cariche con focus sugli indici di impatto di esaurimento abiotico (elementi), esaurimento abiotico (combustibili fossili), scarsità d'acqua e esaurimento dello strato d'ozono.**

Dall'analisi delle varie categorie di impatto possiamo subito notare come il formulato privo di cariche presenti dei risultati peggiori per quanto riguarda l'acidificazione, l'eutrofizzazione, il riscaldamento globale, l'ossidazione fotochimica, l'esaurimento abiotico dei combustibili fossili e la scarsità d'acqua. Possiamo in generale dire quindi che l'aggiornamento delle cariche produce, anche nel caso dei poliuretani *fossil-based* con aggiunta di poliolo da riciclo, un miglioramento dell'impatto ambientale del materiale.

Se analizziamo invece le singole cariche possiamo affermare ancora una volta che le fibre di cellulosa permettono di ottenere una diminuzione dell'impatto ambientale e questa riduzione è ancora più marcata all'aumentare della percentuale di carica aggiunta.

### 6.2.6 Tabella riassuntiva dei dati

Di seguito viene riportata la tabella riassuntiva delle proprietà fisiche e meccaniche ricavate dalle prove effettuate nel corso di questo studio di tutti i campioni analizzati.

Campioni	Densità		Abrasione		Durezza		Lacerazione	
	Densità media [g/cm <sup>3</sup> ]	Dev. Std.	Media perdita peso [g]	Perdita volumetrica [mm <sup>3</sup> ]	Durezza [shore A]	Dev. Std.	Ts medio [N/mm]	Dev. Std.
Ar-BIANCO	0,7388	0,0335	0,0894	125,3254	61,60	1,14	40,94	2,78
Br-BIANCO	0,9723	0,0430	0,0963	102,70	63,0	0,71	50,32	2,34
MATERIALE COMMERCIALE	1,1331	0,0090	0,1362	126,3200	79,40	1,52	64,35	1,45

Campioni	Scivolamento		
	Coefficiente di attrito statico medio, Ks [adm]	Dev. Std.	Coefficiente di attrito dinamico medio, Kd [adm]
Ar-BIANCO	1,05	0,02	0,97
Br-BIANCO	1,32	0,02	1,24
MATERIALE COMMERCIALE	1,1297	0,03	1,00

## 6.3 Caratterizzazione dei poliuretani elastomerici bio-based

### 6.3.1 Caratterizzazione chimica

#### 6.3.1.1 Analisi FT-IR

Di seguito vengono riportati gli spettri FT-IR ricavati dall'analisi del *formulato Ab* bianco (Figura 6.54) e del *formulato Bb* bianco (Figura 6.40).

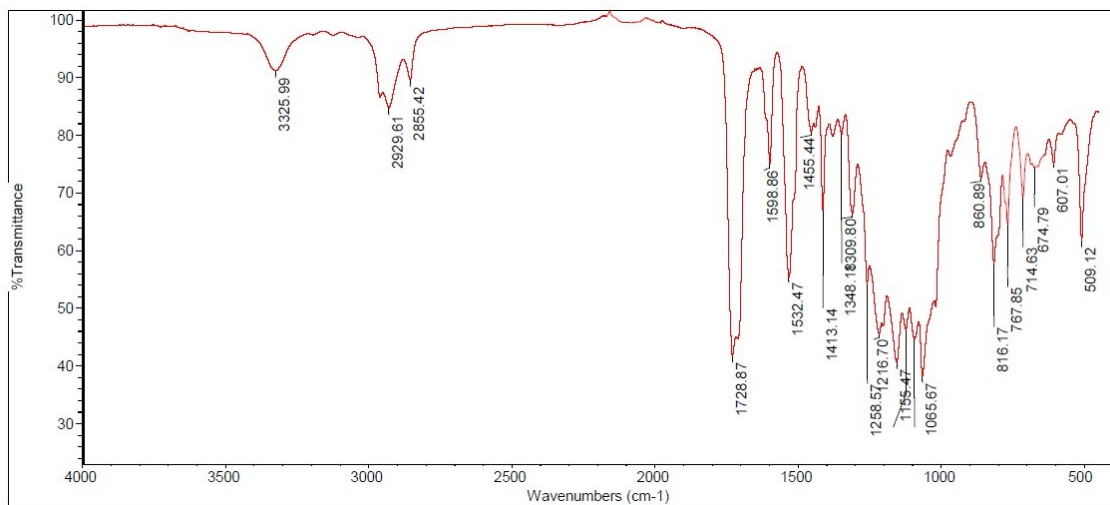


Figura 6.54 - Spettro FT-IR del formulato Ab

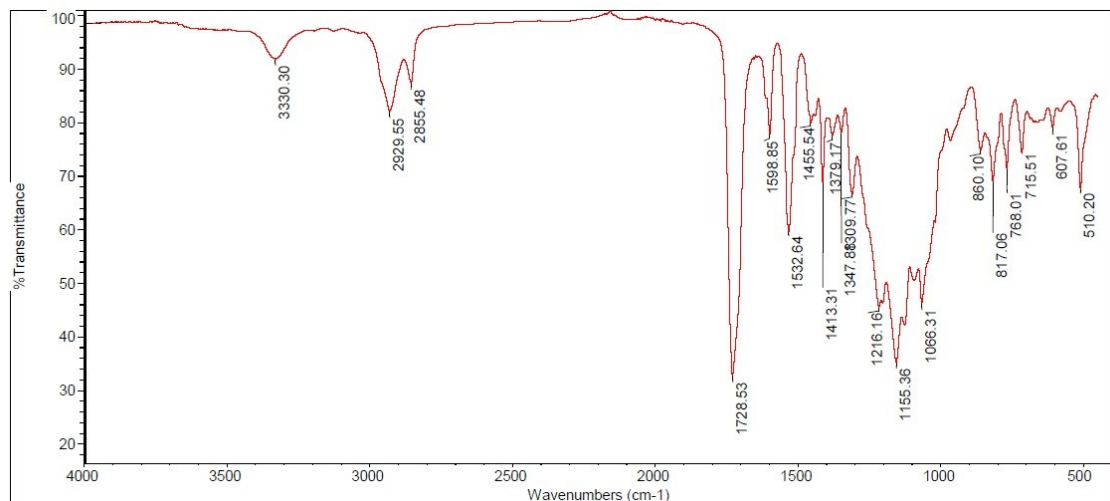
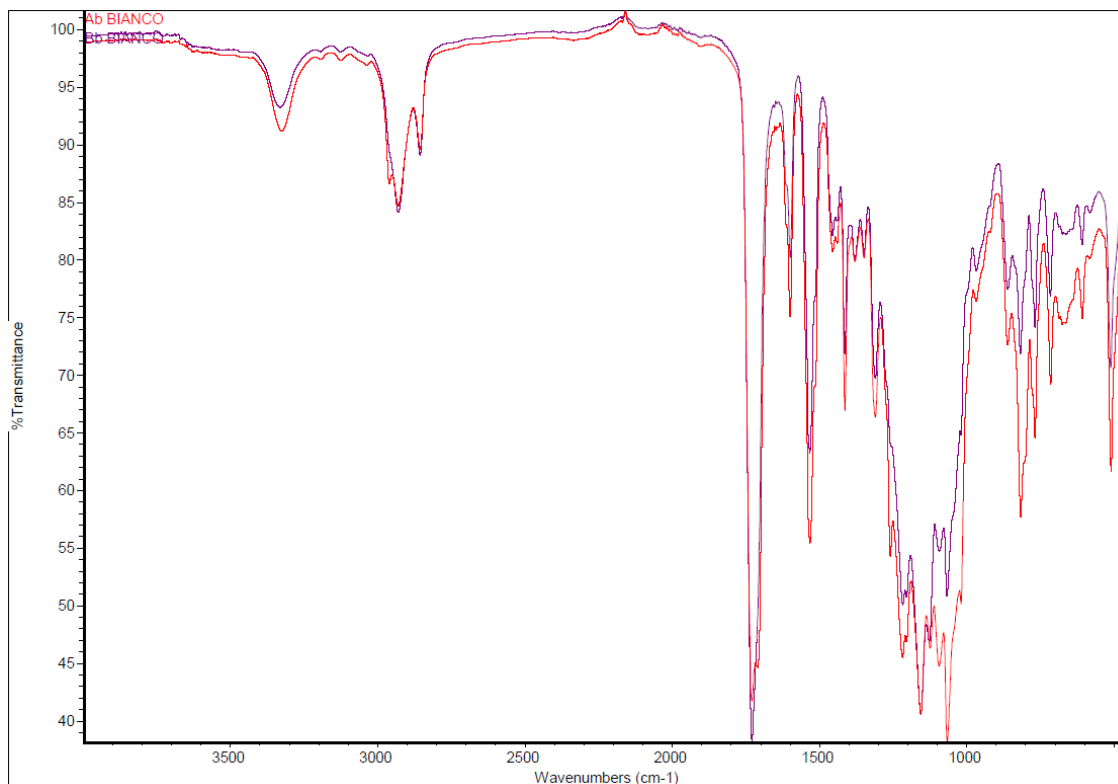


Figura 6.55 - Spettro FT-IR del formulato Bb

Dagli spettri sovrapposti dei tre formulati in Figura 6.56, possiamo dedurre che i poliuretani ottenuti sono simili tra di loro, ma come già detto nel paragrafo 5.1.1, essi differiscono per il rapporto poliolo/isocianato e per la quantità di catalizzatore, *chain extender* e espandente.

Si può notare inoltre che tra 3300 e 3400  $\text{cm}^{-1}$  il picco corrispondente alla vibrazione del legame NH del gruppo uretano è più pronunciato per il *formulato Ab* rispetto al *formulato Bb*; questo può essere legato al maggior quantitativo di acqua in esso presente.



**Figura 6.56 - Spettri FT-IR sovrapposti del formulato Ab e del formulato Bb**

### 6.3.2 Caratterizzazione fisica e meccanica

Le proprietà fisiche che sono state analizzate sono la densità e la durezza mentre per valutare le proprietà meccaniche dei poliuretani prodotti si sono effettuate tre diverse prove:

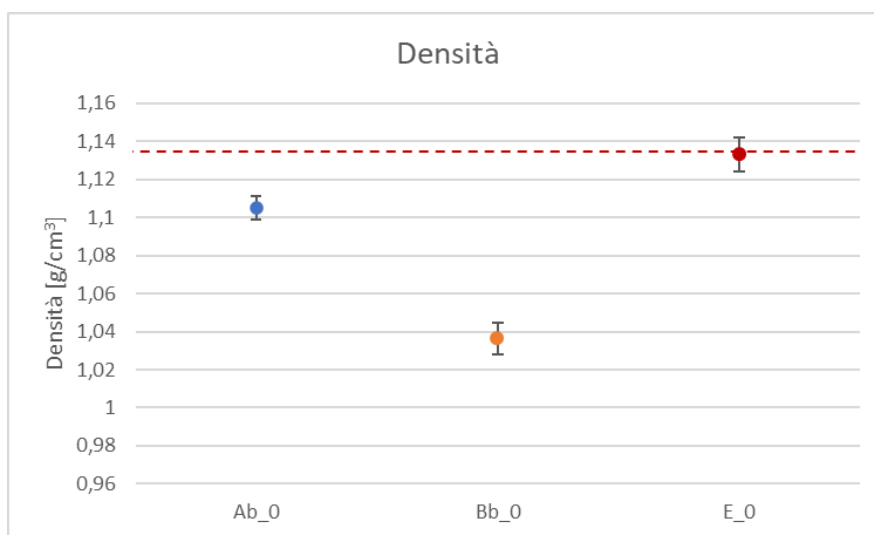
- Prova di resistenza alla lacerazione;

- Prova di resistenza all'abrasione;
- Prova di resistenza allo scivolamento.

Non essendo stato possibile produrre i campioni additivati con le cariche di cellulosa, verranno analizzati di seguito solo i bianchi del *formato Ab* e del *formato Bb*.

### 6.3.2.1 Misure di densità

Dalle analisi effettuate si è potuto ricavare il grafico mostrato in Figura 6.57 dove vengono rappresentate le densità medie dei *formati Ab* (blu) e *Bb* (arancione) messi a confronto con la densità media del materiale commerciale di riferimento (rosso), il cui valore viene evidenziato da una linea rossa.



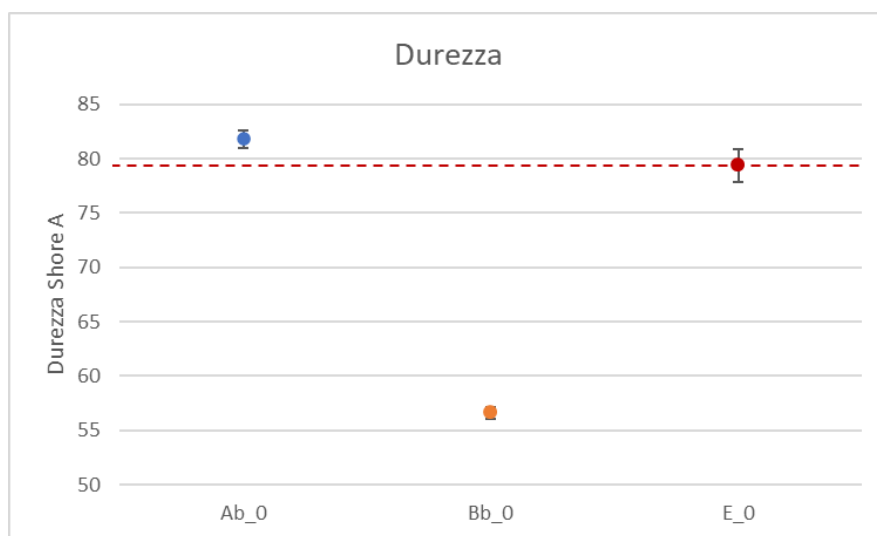
**Figura 6.57 - Grafico rappresentante la densità media dei campioni prodotti con il formato Ab (blu), il formato Bb (arancione) e in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento.**

Dall'analisi del grafico possiamo notare come quasi tutti e due i formulati abbiano una densità inferiore al materiale commerciale di riferimento e che il *formato Ab* abbia una densità maggiore rispetto al *formato Bb*. Quest'ultimo è un risultato inaspettato e non in accordo con le analisi FT-IR fatte sui *polioli C2 RS (Ab)* e *C2 RS (Bb)*. Da queste analisi infatti si è potuto evidenziare come il *poliolo C2 RS (Ab)* avesse un contenuto di acqua maggiore rispetto al *poliolo C2 RS (Bb)* che si sarebbe dovuto tradurre nel materiale in una maggiore espansione e di conseguenza in una densità minore.

Il fatto che il *formato Bb* abbia una densità minore rispetto al *formato Ab* può essere dovuto al metodo di produzione. Infatti, adattando la tecnologia RIM al laboratorio si perde il controllo delle variabili di processo che si avrebbe a livello industriale e di conseguenza è possibile che la densità del *formato Bb* sia sottostimata.

### 6.3.2.2 Misure di durezza

In Figura 6.58 Figura 6.18 vengono riportati i dati ottenuti dall'analisi di durezza effettuata sul *formato Ab* bianco, il *formato Bb* bianco e i risultati vengono messi a confronto con la durezza media del materiale commerciale di riferimento.



**Figura 6.58 - Grafico rappresentante la durezza media dei campioni prodotti con i formulati Ab (blu), con i formulati Bb (arancione) e in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento.**

I campioni prodotti con il *formato Ab* (blu) presentano una durezza di poco maggiore a quella del materiale commerciale di riferimento (rosso), anche maggiore del suo corrispettivo *fossil-based*. Il *formato Bb* è quello che presenta la durezza più bassa, come analogamente accadeva nei poliuretani prodotti con materie prime derivate da fonti fossili. Il fatto che ci siano delle differenze tra le durezze dei vari formulati può essere spiegato da due fattori importanti:

- Il *formato Ab* contiene più *chain extender* rispetto al *formato Bb* e questo fa sì che il primo sia più ramificato dell'altro;



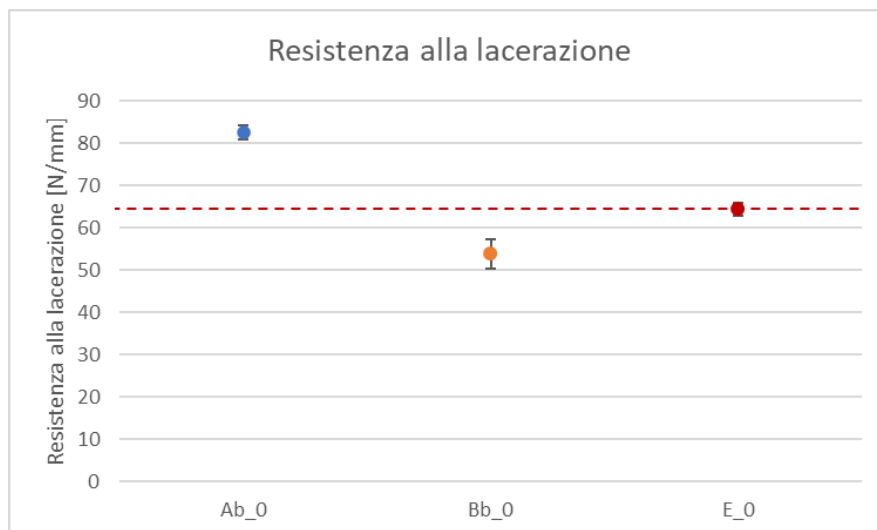
- Il *formato Bb* ha un numero di ossidrilici minore rispetto agli altri due formati, come accadeva nel caso dei poliuretani *fossil-based*; il numero di ossidrilici e il peso molecolare delle catene sono inversamente proporzionali, dunque bassi numeri di ossidrilici corrispondono a catene di poliolo più lunghe che rendono il materiale più flessibile con una struttura della matrice meno rigida.

### 6.3.2.3 Resistenza alla lacerazione

Dall'analisi del grafico di Figura 6.59 possiamo riscontrare le seguenti evidenze:

- Il *formato Ab* (blu) mostra una maggiore resistenza alla lacerazione rispetto ai campioni prodotti con il *formato Bb* (arancione);
- Il *formato Ab* mostra una resistenza alla lacerazione molto maggiore rispetto al materiale commerciale di riferimento (rosso) mentre il *formato Bb* ha una resistenza alla lacerazione di pochi punti inferiore a questo.

Durante i test si è potuto notare come i campioni del materiale *Bb* presentassero un allungamento maggiore rispetto all'altro formato. Questo maggiore allungamento corrisponde ad una minor forza opposta all'allungamento imposto dal dinamometro e quindi una corrispondente resistenza alla lacerazione minore. Il materiale ottenuto dal *formato Bb* quindi può essere considerato più deformabile rispetto agli altri due formati.

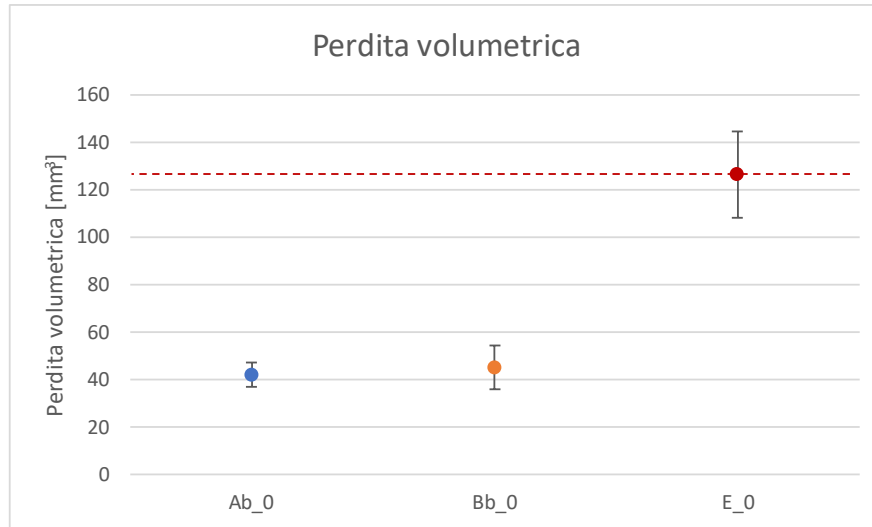


**Figura 6.59 - Grafico rappresentante la resistenza alla lacerazione dei campioni prodotti con il formulato Ab (blu), il formulato Bb (arancione) e in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento.**

#### 6.3.2.4 Resistenza all'abrasione

Nel grafico riportato in Figura 6.60 si evince che:

- Il materiale di riferimento (rosso) presenta una perdita volumetrica molto maggiore rispetto ai formulati poliuretanicici prodotti;
- Il campione bianco del *formulato Ab* e il campione bianco del *formulato Bb* presentano una perdita volumetrica paragonabile;

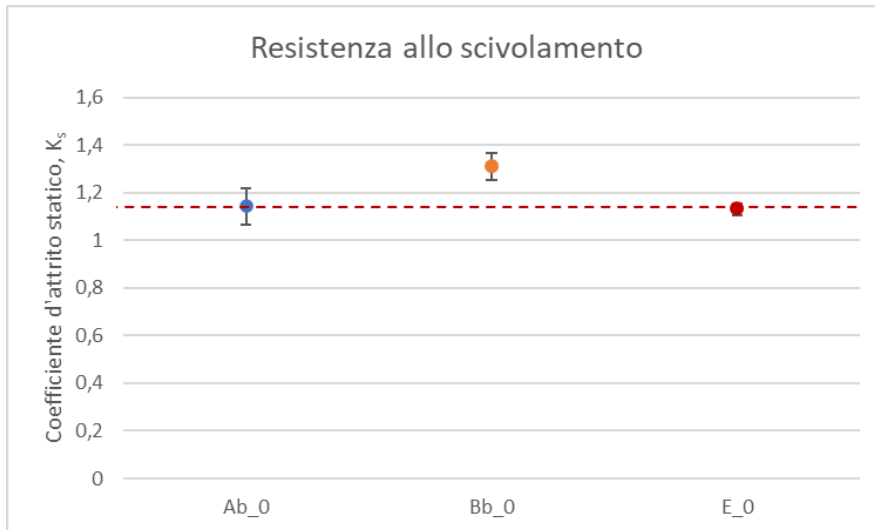


**Figura 6.60 - Grafico rappresentante la perdita volumetrica dei campioni prodotti con il formulato Ab (blu), con il formulato Bb (arancione) e in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento.**

La resistenza all'abrasione mostrata dal *formulato Ab* va in contrasto con i risultati ottenuti in precedenza e soprattutto con la relazione esistente tra durezza e resistenza all'abrasione. Come evidenziato nel paragrafo 6.1.5, una maggiore durezza corrisponde ad una minore resistenza all'abrasione, in quanto, non essendo caratterizzato da una elevata deformazione, il materiale risentirà maggiormente delle sollecitazioni provocate dalla frizione.

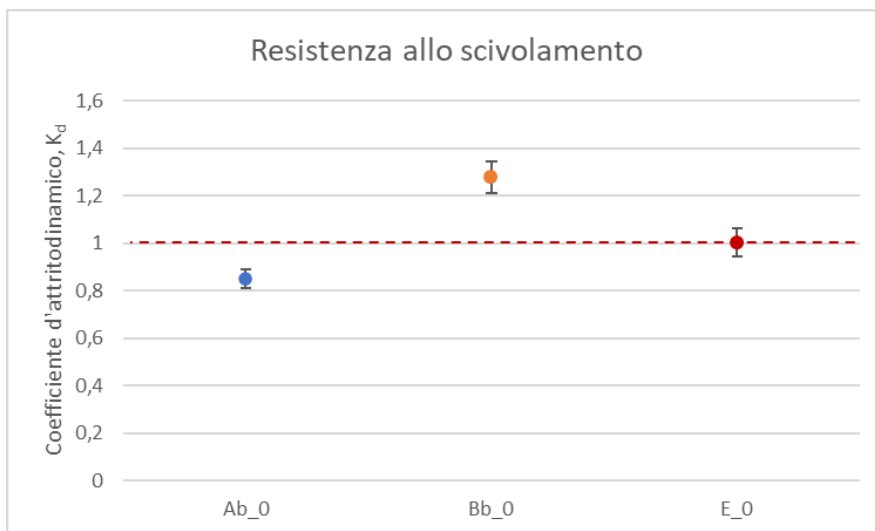
#### 6.3.2.5 Resistenza allo scivolamento

Nel grafico riportato in Figura 6.61 vengono riportati i valori del coefficiente di attrito statico,  $K_s$ , per ogni campione prodotto e in rosso il valore del materiale commerciale di riferimento.



**Figura 6.61 - Grafico rappresentante il coefficiente di attrito statico,  $K_s$ , utile per valutare la resistenza allo scivolamento. Vengono rappresentati in blu i dati relativi al formulato Ab, in arancione i dati relativi al formulato Bb e in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento.**

Nel grafico di Figura 6.62 vengono invece riportati i valori del coefficiente di attrito dinamico,  $K_d$ , per ogni campione prodotto e in rosso il valore del materiale commerciale di riferimento.



**Figura 6.62 - Grafico rappresentante il coefficiente di attrito dinamico,  $K_d$ , utile per valutare la resistenza allo scivolamento. Vengono rappresentati in blu i dati relativi al formulato Ab, in arancione i dati relativi al formulato Bb e in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento.**

In generale, dall'analisi dei grafici si può dedurre che:

- Il campione prodotto con il *formulato Bb* presenta coefficiente di attrito statico e coefficiente di attrito dinamico maggiori rispetto al campione prodotto con il *formulato Ab*;
- Il materiale di riferimento presenta una resistenza allo scivolamento peggiore rispetto al *formulato Bb* ma migliore rispetto al *formulato Ab*, proprio come accade nei poliuretani *fossil-based*.

Ancora una volta, il *formulato Bb* grazie alla sua capacità di deformazione presenta dei buoni risultati. La minor durezza infatti fa sì che il materiale si deformi maggiormente quando si applica un carico verticale, permettendo di avere una maggior superficie esposta e quindi una maggiore area di contatto tra le asperità del campione e la superficie di prova, con conseguente aumento della forza di attrito.

### 6.3.3 Relazione tra proprietà

Per valutare al meglio le proprietà dei campioni ottenuti è utile mettere in luce alcune relazioni tra proprietà precedentemente descritte.

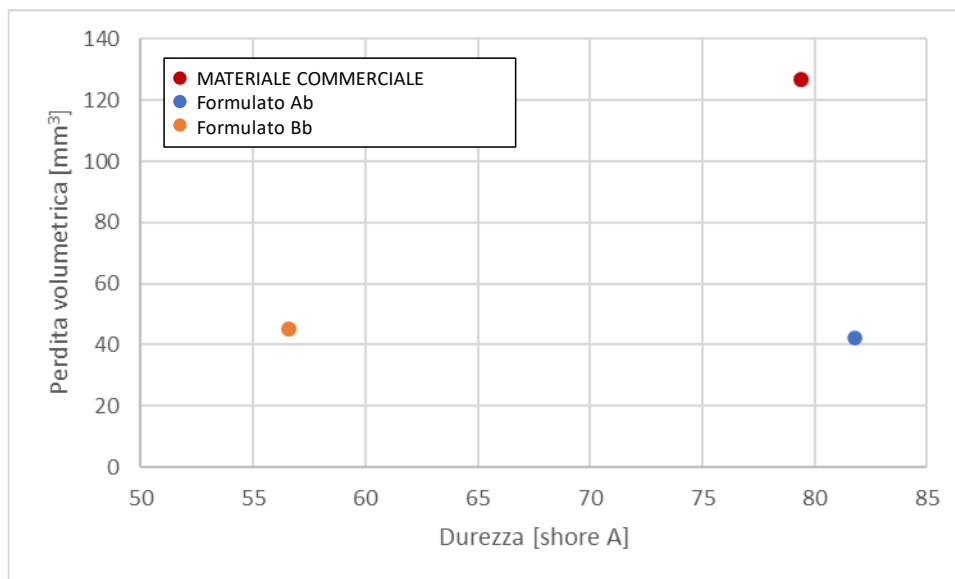
Si analizzano nello specifico le seguenti relazioni:

- Perdita volumetrica vs durezza;
- Durezza vs resistenza alla lacerazione;
- Coefficiente di attrito dinamico vs durezza;
- Coefficiente di attrito statico vs durezza.

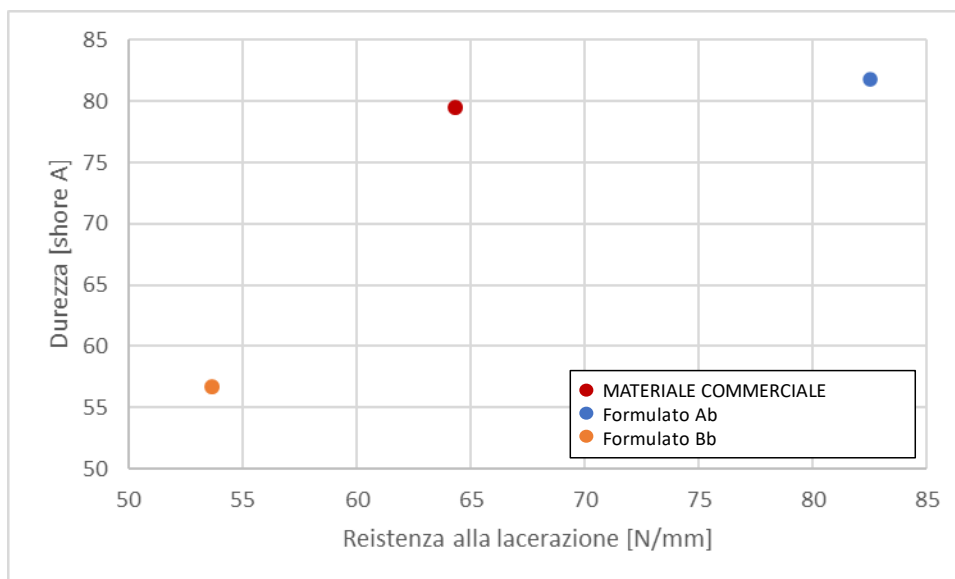
Le relazioni tra le varie proprietà già analizzate nel paragrafo 6.1.5 rimangono valide anche per questi formulati, ossia per maggiori durezza i materiali presentano una maggior resistenza alla lacerazione e minor coefficienti di attrito statico e dinamico. L'unica proprietà che non soddisfa queste relazioni è la perdita volumetrica. Infatti, il *formulato Ab*, pur presentando una durezza elevata, mostra una perdita volumetrica bassa. Questo può essere dovuto al fatto che, oltre a un certo valore di durezza, la forza abrasiva imposta

sul materiale sia troppo debole da poterlo scalfire. Tale comportamento sarà comunque sottoposto a studi futuri.

Infatti, per il *formulato Ab* che presenta una durezza elevata e superiore al materiale commerciale di riferimento, notiamo una debole perdita volumetrica, confrontabile con quella del *formulato Bb* che presenta una durezza di circa 25 punti shore A più bassa del primo formulato.



**Figura 6.63 – Perdita volumetrica vs durezza.**



**Figura 6.64 – Durezza vs resistenza alla lacerazione.**

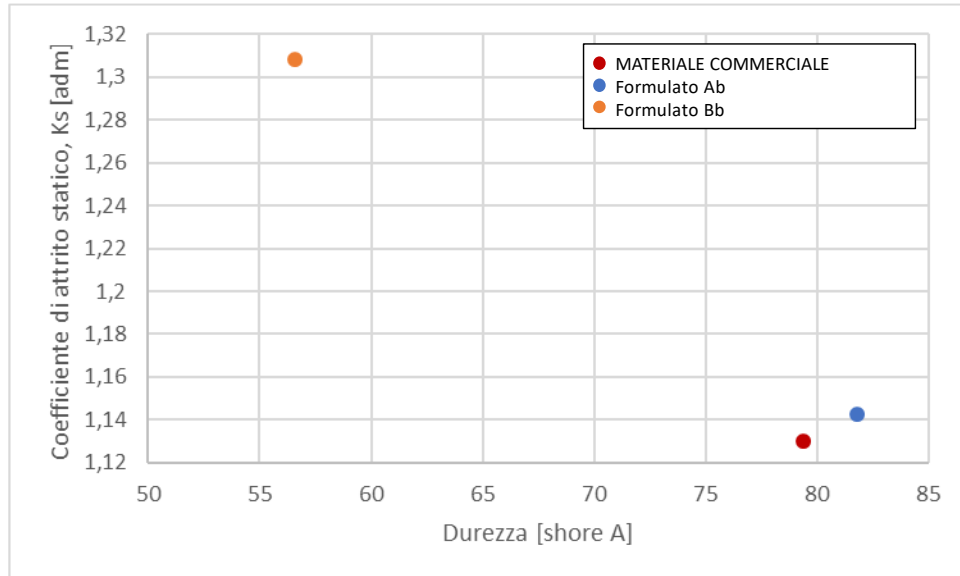


Figura 6.65 – Coefficiente di attrito statico vs durezza.

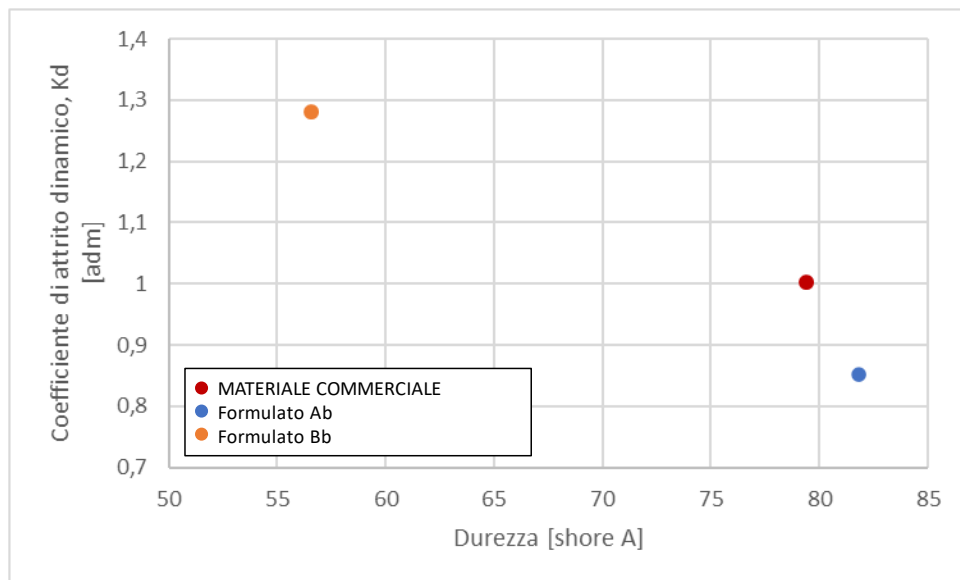


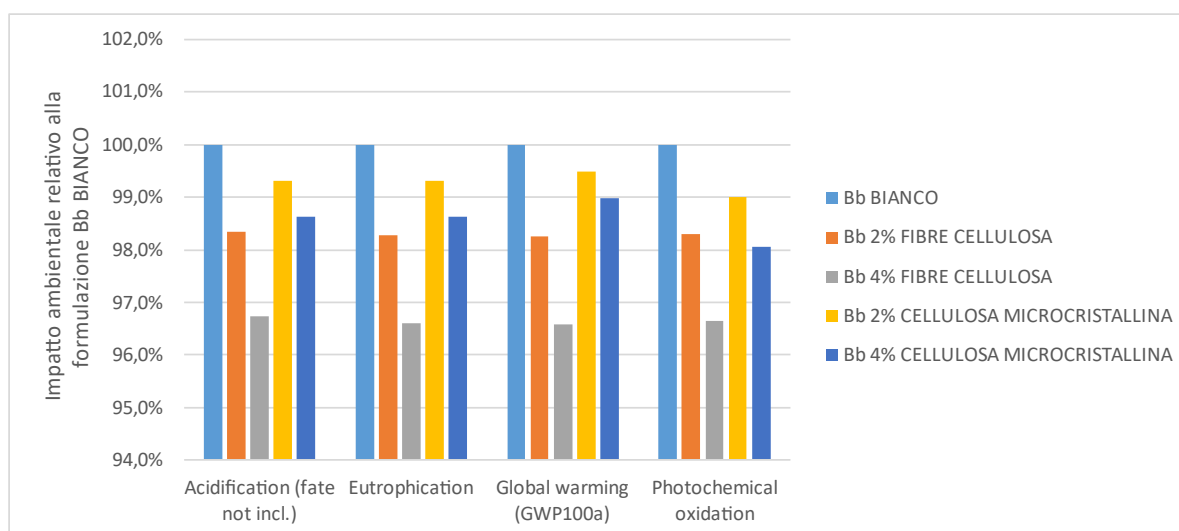
Figura 6.66 – Coefficiente di attrito dinamico vs durezza.

### 6.3.4 Analisi LCA

Da un'attenta analisi delle proprietà meccaniche dei formulati *bio-based* si può concludere che il *formulato Bb* risulta il vincente soprattutto per quanto riguarda la perdita volumetrica e la resistenza allo scivolamento.

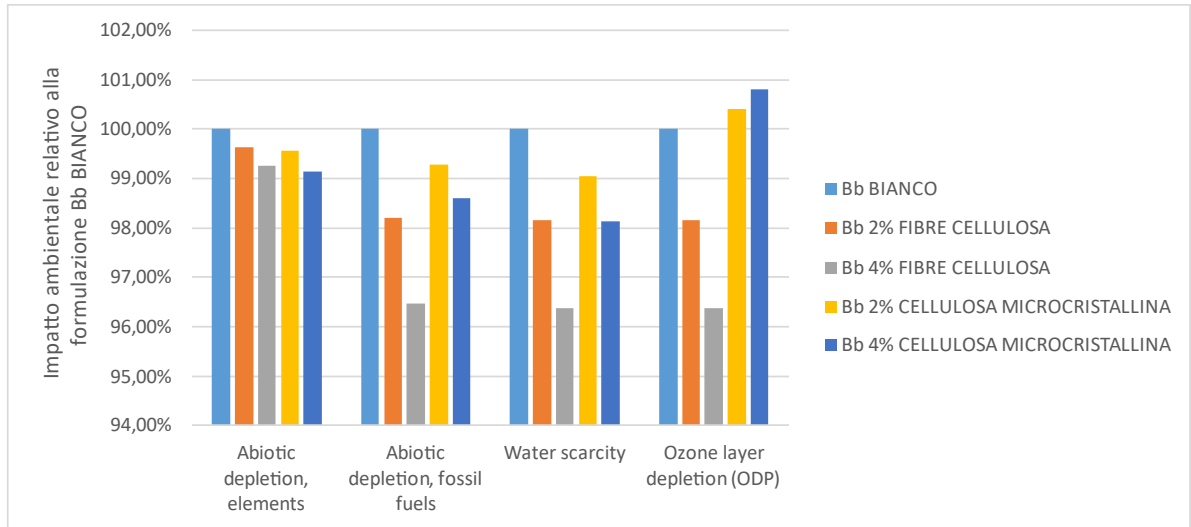
Non essendo stato però possibile produrre i formulati caricati, l'analisi LCA viene utilizzata come mezzo per valutare a priori per quale delle formulazioni si otterrebbe un minor impatto ambientale.

In Figura 6.67 e in Figura 6.68 viene mostrata l'analisi LCA ottenuta per i poliuretani elastomerici ottenuti dal *formulato Bb* e caricati con le diverse tipologie di cariche utilizzate nello studio (la zirconia non viene analizzata in quanto si è deciso di portare avanti per questi formulati solo cariche più *eco-friendly*). Per una migliore lettura dei risultati, i valori assoluti trovati vengono riportati solo in Appendice.



**Figura 6.67 – Analisi LCA dei formulati Bb relativa alla formulazione Bb senza cariche con focus sugli indici di impatto di acidificazione, eutrofizzazione, riscaldamento globale e ossidazione fotochimica.**





**Figura 6.68 - Analisi LCA dei formulati Bb relativa alla formulazione Bb senza cariche con focus sugli indici di impatto di esaurimento abiotico (elementi), esaurimento abiotico (combustibili fossili), scarsità d'acqua e esaurimento dello strato d'ozono.**

Dall'analisi delle varie categorie di impatto possiamo subito notare come il formulato privo di cariche presenti dei risultati peggiori per quanto riguarda l'acidificazione, l'eutrofizzazione, il riscaldamento globale, l'ossidazione fotochimica, l'esaurimento abiotico dei combustibili fossili e la scarsità d'acqua. Possiamo in generale dire quindi che l'aggiunta delle cariche produce, anche nel caso dei poliuretani *bio-based*, un miglioramento dell'impatto ambientale del materiale.

Se analizziamo invece le singole cariche possiamo affermare ancora una volta che le fibre di cellulosa permettono di ottenere una diminuzione dell'impatto ambientale e questa riduzione è ancora più marcata all'aumentare della percentuale di carica aggiunta.

### 6.3.5 Tabella riassuntiva dei dati

Di seguito viene riportata la tabella riassuntiva delle proprietà fisiche e meccaniche ricavate dalle prove effettuate nel corso di questo studio di tutti i campioni analizzati.

Campioni	Densità		Abrasione		Durezza		Lacerazione	
	Densità media [g/cm <sup>3</sup> ]	Dev. Std.	Media perdita peso [g]	Perdita volumetrica [mm <sup>3</sup> ]	Durezza [shore A]	Dev. Std.	T <sub>s</sub> medio [N/mm]	Dev. Std.
Ab-BIANCO	2,1331	0,0061	0,0465	42,0953	81,80	0,84	82,51	3,47
Bb-BIANCO	1,0362	0,0083	0,0483	44,9814	56,60	0,55	53,68	3,47
MATERIALE COMMERCIALE	1,1331	0,0090	0,1362	126,3668	79,40	1,52	64,35	1,45

Campioni	Scivolamento		
	Coefficiente di attrito statico medio, Ks [adm]	Dev. Std.	Coefficiente di attrito dinamico medio, Kd [adm]
Ab-BIANCO	1,1426	0,08	0,85
Bb-BIANCO	1,3076	0,0600	1,2791
MATERIALE COMMERCIALE	1,1297	0,0300	1,0022

# Capitolo 7

## Conclusioni

L'obiettivo di questo studio è quello di valutare un possibile utilizzo del poliuretano elastomerico microcellulare per la produzione di “*outsole*” di calzature sportive utilizzate principalmente in ambiente montano.

Il materiale utilizzato per questo scopo al giorno d'oggi è principalmente la gomma vulcanizzata, caratterizzate da buone performance ma presenta dei deficit nel riciclo a fine vita e nel *disassembling* ma soprattutto per quanto riguarda la resistenza all'abrasione.

Oltre ad analizzare il comportamento del poliuretano microcellulare si è valutata anche la variazione delle proprietà meccaniche, termiche e fisiche di quest'ultimo a seguito dell'additivazione con diversi tipi di cariche, e in particolar modo di cellulosa in diverse forme (polvere microcristallina e microfibre).

I campioni sono stati prodotti per mezzo di processo di *Reaction Injection Molding* (RIM) adattato all'ambiente di laboratorio. Esso risulta essere più conveniente rispetto al processo di vulcanizzazione con il quale viene prodotta la gomma, perché presenta un ciclo di produzione più breve, temperature di processo più basse e di conseguenza consumi energetici minori.

Si è partiti da tre poliuretani caratterizzati da una composizione chimica simile che differiva per quantità di *chain extender* e rapporto poliolo/isocianato; questi due fattori hanno influenzato notevolmente le proprietà meccaniche.

Da un punto di vista termico si è potuto notare come l'aggiunta di cariche di rinforzo non abbia influito particolarmente nella variazione della temperatura di transizione vetrosa, viste le piccole percentuali di queste ultime prese in esame. Dalle analisi DMA si può evidenziare che l'additivazione produce un leggero aumento della  $T_g$  questo comportamento è dovuto principalmente all'interazione tra matrice polimerica e cariche che riduce la mobilità molecolare e la flessibilità delle catene in vicinanza delle cariche.

La caratterizzazione fisica e meccanica, invece, ha evidenziato come la presenza di un maggior quantitativo di *chain extender* e di carica si traducesse in una durezza e una resistenza alla lacerazione maggiori, come nel caso del *formulato A*. Per contro si è

ottenuta una minor resistenza sia all'abrasione che allo scivolamento. Il *formulato B*, il cui quantitativo di *chain extender* era inferiore al *formulato A*, presenta una durezza minore e una maggiore deformabilità causata dalla maggiore flessibilità per preponderanza dei domini *soft* nella matrice polimerica. Questa maggiore flessibilità e deformazione ha permesso di ottenere dei buoni risultati per quanto riguarda la perdita volumetrica e degli elevati coefficienti di attrito statico e dinamico. Il *formulato C* risulta invece avere un comportamento intermedio tra gli altri due formulati.

Successivamente si è deciso di sostituire nel *formulato A* e nel *formulato B* una parte del *poliolo C1* con poliolo da riciclo derivato da poliuretani flessibili. L'aggiunta del poliolo da riciclo ha modificato alcune proprietà meccaniche dei formulati di partenza peggiorandole e questo è principalmente causato dalla natura del poliolo da riciclo caratterizzato da catene polimeriche molto lunghe. I due formulati ottenuti sono risultati molto più flessibili, il che ha permesso però di ottenere dei buoni risultati per quanto riguarda la resistenza all'abrasione e la resistenza allo scivolamento.

Sono stati infine analizzati altri due formulati simili a quelli di partenza con l'unica differenza data dall'origine delle materie prime usate per produrre i reagenti. Il *formulato Ab* e il *formulato Bb* infatti sono prodotti con reagenti derivati da materie prime rinnovabili. Le caratteristiche fisiche e meccaniche di questi formulati sono confrontabili con i loro rispettivi formulati *fossil-based* fatta eccezione per la resistenza all'abrasione del *formulato Ab* che, pur presentando una durezza molto elevata, mostra una bassa perdita volumetrica.

In generale, come era previsto, i campioni poliuretanicici hanno mostrato di avere una buona resistenza all'abrasione nettamente superiore alle gomme vulcanizzate di riferimento.

Da un punto di vista ambientale questo risultato è di notevole interesse: una maggiore resistenza all'abrasione infatti corrisponde ad un minor quantitativo di microplastiche prodotte durante l'utilizzo e l'usura della suola. Questo permetterebbe di avere una minor dispersione di queste ultime negli ambienti incontaminati come quelli alpini. Anche dal punto di vista del riciclo le prospettive sono buone, in quanto i poliuretani permettono un riciclo chimico per permettere il recupero dei polioli che possono essere successivamente utilizzati per produrre nuovamente soles di scarpe, chiudendo così il ciclo di vita della suola e garantendo una eccellente economia circolare del prodotto. Dalle analisi LCA inoltre si è potuto evidenziare come l'additivazione con cariche naturali ed *eco-friendly*

come la cellulosa fa sì che l'impatto ambientale sia ulteriormente ridotto. Un altro dato importante fornito dalle analisi LCA è che il componente responsabile dell'impatto ambientale dei sistemi è principalmente il prepolimero isocianico, infatti nei formulati dove questo è presente in quantitativi maggiori (per esempio i *formulati Ar e Br* con aggiunta di MEG) abbiamo un peggioramento dei risultati ottenuti. Tuttavia il passaggio da formulazioni fossil-based a formulazioni bio-based o che presentano un quantitativo di poliolo da riciclo all'interno possono garantire dei miglioramenti nelle performance ambientali.

Tra gli sviluppi futuri del progetto ci sarà l'ottimizzazione del processo per i *formulati Ar e Br* e i *formulati Ab e Bb* caricati e la valutazione della processabilità dei vari formulati su stampi a forma di suola, al fine di procedere ad un confronto veritiero con i prodotti presenti sul mercato. Inoltre, sarà necessario valutare se il riciclo delle soles prodotte permette di ottenere dei polioli con delle buone proprietà da poter immettere nuovamente nel ciclo produttivo dell'*outsole*.

## Bibliografia

- [1] “[https://www.statista.com/.](https://www.statista.com/)”
- [2] M. J. Lee and S. Rahimifard, “An air-based automated material recycling system for postconsumer footwear products,” *Resour Conserv Recycl*, vol. 69, pp. 90–99, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.resconrec.2012.09.008.
- [3] N. A. Forster, M. K. Tighe, and S. C. Wilson, “Microplastics in soils of wilderness areas: What is the significance of outdoor clothing and footwear?,” *Geoderma*, vol. 378. Elsevier B.V., Nov. 15, 2020. doi: 10.1016/j.geoderma.2020.114612.
- [4] S. Wehr-Zenz, “Fraunhofer Institute for Environmental, Safety, and Energy Technology (UMSICHT),” *Green Processing and Synthesis*, vol. 4, no. 5. De Gruyter Open Ltd, pp. 437–441, 2015. doi: 10.1515/gps-2015-0068.
- [5] L. Asaro, M. Gratton, S. Seghar, and N. Aït Hocine, “Recycling of rubber wastes by devulcanization,” *Resour Conserv Recycl*, vol. 133, pp. 250–262, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.resconrec.2018.02.016.
- [6] S. Walker and R. Rothman, “Life cycle assessment of bio-based and fossil-based plastic: A review,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 261. Elsevier Ltd, Jul. 10, 2020. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121158.
- [7] S. M. Rangappa, S. Siengchin, and H. N. Dhakal, “Green-composites: Ecofriendly and sustainability,” *Applied Science and Engineering Progress*, vol. 13, no. 3. Academic Enhancement Department, King Mongkut’s University of Technology North Bangkok, pp. 183–184, Jul. 01, 2020. doi: 10.14416/j.asep.2020.06.001.
- [8] P. Yuvaraj, J. R. Rao, N. N. Fathima, N. Natchimuthu, and R. Mohan, “Complete replacement of carbon black filler in rubber sole with CaO embedded activated carbon derived from tannery solid waste,” *J Clean Prod*, vol. 170, pp. 446–450, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.09.188.
- [9] A. Das and P. Mahanwar, “A brief discussion on advances in polyurethane applications,” *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, vol. 3, no. 3. KeAi Communications Co., pp. 93–101, Jul. 01, 2020. doi: 10.1016/j.aiepr.2020.07.002.

- [10] “Product Insights.” [Online]. Available: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyurethane-pu-market2/6>
- [11] D. P. Manning and C. Jones, “The effect of roughness, floor polish, water, oil and ice on underfoot friction: current safety footwear solings are less slip resistant than microcellular polyurethane,” 2001.
- [12] J. Brydson, *Plastics Materials*, Seventh Edition. Butterworth-Heinemann Ltd.
- [13] J. Olivier, M. Saadé-Sbeih, S. Shaked, A. Jolliet, and P. Crettaz, *Environmental life cycle assessment*.
- [14] A. Fridrihsone, A. Abolins, and M. Kirpluks, “Screening life cycle assessment of tall oil-based polyols suitable for rigid polyurethane foams,” *Energies (Basel)*, vol. 13, no. 20, Oct. 2020, doi: 10.3390/en13205249.
- [15] D. Trache *et al.*, “Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application—A review,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 93. Elsevier B.V., pp. 789–804, Dec. 01, 2016. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2016.09.056.
- [16] I. Reiniati, A. N. Hrymak, and A. Margaritis, “Recent developments in the production and applications of bacterial cellulose fibers and nanocrystals,” *Critical Reviews in Biotechnology*, vol. 37, no. 4. Taylor and Francis Ltd, pp. 510–524, May 19, 2017. doi: 10.1080/07388551.2016.1189871.
- [17] S. M. Husainie, X. Deng, M. A. Ghalia, J. Robinson, and H. E. Naguib, “Natural fillers as reinforcement for closed-molded polyurethane foam plaques: Mechanical, morphological, and thermal properties,” *Mater Today Commun*, vol. 27, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.mtcomm.2021.102187.

# Appendice

	FORMULAZIONI	CATEGORIE DI IMPATTO								
		Acidification (fate not incl.) kg SO <sub>2</sub> eq	Eutrophication kg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> eq	Global warming (GWP100a) kg CO <sub>2</sub> eq	Photochemical oxidation kg NMVOC	Abiotic depletion, elements kg Sb eq	Abiotic depletion, fossil fuels MJ	Water scarcity m <sup>3</sup> eq	Ozone layer depletion (ODP) kg CFC-11 eq	
Poliolo fossil-based	B BIANCO	0,02275	0,00835	4,749	0,01929	5,207E-05	85,1008	4,3705	5,4630E-07	
	B_2CF	0,02238	0,00820	4,665	0,01896	5,208E-05	83,5440	4,2890	5,3630E-07	
	B_2CM	0,02260	0,00830	4,719	0,01910	5,204E-05	84,3163	4,3223	5,4996E-07	
	B_2Z	0,02268	0,00833	4,723	0,01915	5,266E-05	84,1774	4,3302	5,6023E-07	
Poliolo bio-based	B_4CF	0,02201	0,00807	4,585	0,01864	5,208E-05	82,0471	4,2106	5,2667E-07	
	B_4CM	0,02245	0,00826	4,691	0,01891	5,201E-05	83,5620	4,2759	5,5347E-07	
	B_4Z	0,02262	0,00831	4,699	0,01902	5,323E-05	83,2895	4,2914	5,7362E-07	
	Bb BIANCO	0,02318	0,00928	4,425	0,01917	6,480E-05	70,6316	3,7350	6,050E-07	
Poliolo riciclato	Bb_2CF	0,02279	0,00912	4,348	0,01885	6,456E-05	69,3597	3,6660	5,938E-07	
	Bb_2CM	0,02302	0,00922	4,402	0,01898	6,452E-05	70,1314	3,6992	6,075E-07	
	Bb_2Z	0,02310	0,00924	4,406	0,01904	6,514E-05	69,9927	3,7071	6,178E-07	
	Bb_4CF	0,02243	0,00896	4,274	0,01853	6,433E-05	68,1368	3,5997	5,831E-07	
Poliolo bio-based	Bb_4CM	0,02286	0,00915	4,380	0,01880	6,425E-05	69,6505	3,6649	6,099E-07	
	Bb_4Z	0,02303	0,00920	4,388	0,01891	6,547E-05	69,3783	3,6804	6,300E-07	
	Br BIANCO	0,02407	0,00934	4,747	0,02030	6,728E-05	83,3512	3,8663	7,048E-07	
	Br_2CF	0,02364	0,00917	4,657	0,01992	6,691E-05	81,7144	3,7894	6,908E-07	
Poliolo riciclato	Br_4CF	0,02325	0,00901	4,576	0,01958	6,668E-05	80,2399	3,7200	6,780E-07	
	Br_2CM	0,02387	0,00927	4,712	0,02006	6,687E-05	82,5015	3,8233	7,047E-07	
	Br_4CM	0,02371	0,00921	4,687	0,01986	6,660E-05	81,8141	3,7878	7,059E-07	