

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA
E DEI PROCESSI INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali**

**Riciclo chimico via glicolisi di espansi rigidi
poliuretanicici e poliisocianurici**

Relatore: Prof. Michele Modesti

Laureanda: FRANCESCA COSTANTINI

ANNO ACCADEMICO 2016 - 2017

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1-L'industria dei poliuretani	3
1.1 INTRODUZIONE	3
1.2 POSSIBILI ALTERNATIVE PER LO SMALTIMENTO DEGLI SCARTI IN PU	5
1.2.1 Incenerimento con recupero di energia.	5
1.2.2 Riciclo fisico-meccanico	5
1.2.3 Riciclo chimico	6
CAPITOLO 2-La chimica dell'isocianato nei sistemi poliuretani e poliisocianurici	9
2.1 REAZIONI CHIMICHE DELL'ISOCIANATO NEI POLIURETANI	9
2.2 REAZIONI CHIMICHE DELL'ISOCIANATO NEI POLIISOCIANURATI	11
CAPITOLO 3-La glicolisi dal punto di vista chimico e del processo	17
3.1 REAZIONI COINVOLTE	17
3.2 INFLUENZA DEL CATALIZZATORE	20
3.3 INFLUENZA DELLA CONCENTRAZIONE DI CATALIZZATORE	21
3.4 INFLUENZA DEL GLICOLE E DEL RAPPORTO GLICOLE/SCHIUMA	23
3.5 INFLUENZA DELLA TEMPERATURA	25
CAPITOLO 4-Materiali, strumentazione e metodi	27
4.1 MATERIALI	27
4.1.1 Materie prime per la sintesi degli espansi	27
4.1.1.1 Polioli	27
4.1.1.2 Isocianati	28
4.1.1.3 Catalizzatori	29
4.1.1.4 Tensioattivi	30
4.1.1.5 Espandenti	30
4.1.2 Reagenti per le reazioni di glicolisi	31
4.2. STRUMENTAZIONE E METODI	33
4.2.1 Equipaggiamento per la glicolisi	33
4.2.2 Strumenti e metodi per la caratterizzazione dei prodotti di glicolisi	34
4.2.2.1 Spettroscopia an infrarosso in trasformata di Fourier (FTIR)	34
4.2.2.2 Misura del numero di ossidrilici	37

4.2.2.3 Cromatografia a permeazione di geli (GPC)	38
4.2.2.4 Misura della viscosità tramite viscosimetro di Brookfield	41
4.2.3 Strumenti e metodi per la caratterizzazione delle schiume	42
4.2.3.1 Caratterizzazione meccanica: prove di resistenza a compressione	42
CAPITOLO 5-Glicolisi di espansi rigidi poliisocianurici	45
5.1 PRIMO ESPERIMENTO DI GLICOLISI DI UN SISTEMA POLIISOCIANURICO	45
5.1.1 Materiali, reagenti e condizioni di reazione	45
5.1.2 Analisi dei campioni di prodotto tramite spettroscopia FTIR	46
5.2 ESPERIMENTI SU COMPOSTO PURO CON STRUTTURA ISOCIANURICA	50
5.2.1 Analisi di campioni di prodotto tramite spettroscopia FTIR	50
5.2.2 Influenza del catalizzatore	54
5.2.3 Ipotesi sul meccanismo complessivo del processo di glicolisi	56
5.3 STUDIO DELL'EFFETTO DEI PARAMETRI DEL PROCESSO DI GLICOLISI	57
5.3.1 Sintesi della schiuma e calcolo della percentuale di trimero	58
5.3.2 Effetto del tipo di catalizzatore-esperimenti con titanio(IV)-n-butossido	60
5.3.3 Effetti dei rapporti catalizzatore/schiuma e glicole/schiuma	62
5.3.3.1 Analisi e confronto degli andamenti delle reazioni (1), (2), e (3)	63
5.3.3.2 Analisi e confronto degli andamenti delle reazioni (4), (5), e (6)	66
5.3.3.3 Calcolo della conversione del trimero	69
5.3.3.4 Misura del numero di ossidrilici dei prodotti di glicolisi	71
5.3.3.5 Misura della viscosità dei prodotti di glicolisi	77
5.3.3.6 Analisi cromatografica tramite GPC dei prodotti di glicolisi	78
5.3.4 Effetto della temperatura	83
CAPITOLO 6-Analisi di significatività dei parametri del processo di glicolisi tramite Response Surface Methodology	91
6.1 Cenni sugli indici statistici utilizzati	91
6.2 Analisi delle superfici di risposta	93
6.2.1 Superficie di risposta del numero di ossidrilici	94
6.2.2 Superficie di risposta della viscosità	98
CAPITOLO 7-Glicolisi di espansi rigidi poliuretani	103
7.1 Materiali, reagenti e condizioni di reazione	103
7.2 Caratterizzazione chimico-fisica dei prodotti delle reazioni	105
CAPITOLO 8-Espansi rigidi da prodotti di glicolisi	113

8.1 Preparazione dei campioni	113
8.1.1 Calcolo delle quantità dei componenti	113
8.1.2 Procedura di sintesi	116
8.1.3 Formulazioni dei campioni	116
8.2 Caratterizzazione meccanica: resistenza a compressione	120
8.3 Valutazione della percentuale massima tollerabile di poliolo da glicolisi	123
CONCLUSIONI	127
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	129
RINGRAZIAMENTI	133

Introduzione

Il presente studio si inquadra nell'ambito della ricerca relativa a trattamenti alternativi allo smaltimento in discarica di scarti di materie plastiche di uso comune che ne consentano il reinserimento nel ciclo produttivo. La ricerca in tale campo ha vissuto negli ultimi anni una crescita esponenziale e procede in linea con l'obiettivo di *economia circolare* proposto dall'Unione Europea.

Si affronta in particolare la tematica del riciclo degli scarti in poliuretano, che rappresenta un problema di massima urgenza dato l'impiego vasto ed in continua crescita di tale materiale in svariati settori dell'industria, in particolare quello delle costruzioni, nel campo dell'isolamento termico. La normativa sempre più severa in termini di requisiti di resistenza al fuoco per i materiali utilizzati in edilizia ha inoltre portato allo sviluppo e alla produzione di *poliisocianurati*, materiali con struttura altamente reticolata e termicamente stabile appartenenti alla categoria dei poliuretani, che rappresentano una nuova frontiera per il riciclo.

L'obiettivo di questo studio è stato in particolare quello di valutare ed ottimizzare il trattamento di espansi rigidi poliuretanici e poliisocianurici tramite un processo chimico di *glicolisi*, che consenta di ottenere un prodotto liquido simile ad un poliolo, ovvero una delle materie prime alla base della produzione dei materiali di partenza, riutilizzabile insieme a materia prima vergine per la sintesi di nuovi espansi. Nello specifico, lo studio passa attraverso l'analisi delle condizioni di processo più idonee (in termini di temperature, catalizzatori, reagenti e rapporti fra gli stessi) e delle condizioni di riutilizzo tali da garantire un manufatto con prestazioni competitive (in termini di miscelazione con materiale vergine), per mezzo di una caratterizzazione sia dei prodotti di reazione sia dei materiali derivanti.

La trattazione si articola in otto capitoli: partendo da una panoramica iniziale sulla situazione attuale dell'industria del poliuretano e le possibili alternative nel trattamento degli scarti, si passa all'illustrazione della chimica alla base della sintesi di poliuretani e poliisocianurati e della chimica del processo di glicolisi; successivamente si introduce la sezione sperimentale, descrivendo i materiali utilizzati e la strumentazione ed i metodi applicati per la caratterizzazione dei prodotti di glicolisi e degli espansi derivanti; quindi si riportano i risultati dello studio del processo, applicato sia a sistemi poliisocianurici che poliuretanici, ed i risultati del riutilizzo dei prodotti di glicolisi per la sintesi di nuovi materiali espansi.

Capitolo 1

L'industria dei poliuretani

1.1. Introduzione ^(1,2)

Il poliuretano costituisce uno dei più importanti tipi di plastica prodotti, con una dimensione di mercato relativa al 2015 pari a 53,94 miliardi di dollari statunitensi ed una crescita prevista fra il 2016 e il 2025 del 7% in termini di CAGR (Compound Annual Growth Rate).

Il valore della domanda di PU solo in Europa era pari a 4,6 mln di ton nel 1990, 12,9 mln di ton nel 2012 ed è stimato pari a 16,3 mln di ton per il 2017.

La domanda di tali prodotti leggeri e durevoli proviene da diversi settori dell'industria: delle costruzioni e della refrigerazione (nell'ambito dell'isolamento termico), dell'automobile, dell'arredamento, dell'elettronica, della calzatura e degli imballaggi.

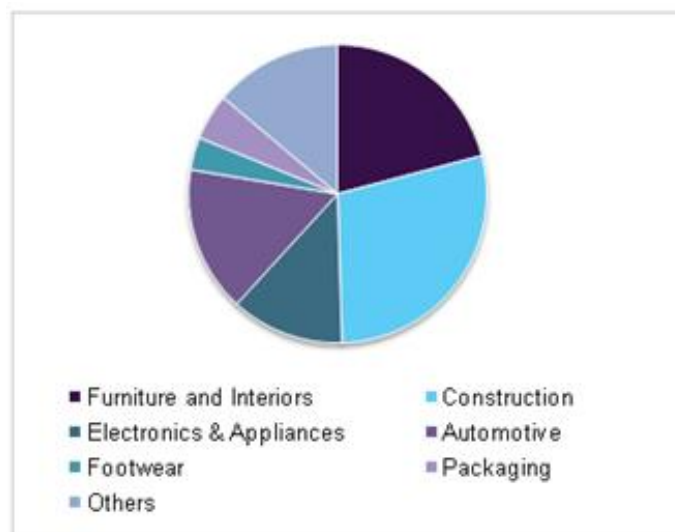


Figura 1.1. Mercato dei PU suddiviso per settore applicativo relativo al 2015 ⁽¹⁾.

La produzione può essere suddivisa per tipologia di prodotto in espansi rigidi e flessibili, rivestimenti, adesivi e sigillanti, elastomeri ed altro. Gli espansi poliuretanicamente flessibili sono sempre stati i prodotti dominanti sul mercato, con una quota del 27% raggiunta nel 2015, seguiti dagli espansi rigidi. Le proprietà intrinseche di isolamento termico di quest'ultimi e la loro stabilità strutturale ne hanno consentito la penetrazione nel settore delle costruzioni, che costituisce da sempre il settore di utilizzo finale dominante sul mercato, con una quota del

30% raggiunta nel 2015. Schiume isolanti ad alta efficienza stanno trovando infatti considerevole applicazione nella progettazione di edifici ed infrastrutture sostenibili in termini di riduzione dei consumi energetici in regioni altamente sviluppate come l'Europa e il Nord America. Poiché inoltre l'attuale normativa richiede ai materiali che vengono utilizzati nell'edilizia prestazioni sempre maggiori in termini di resistenza al fuoco, recentemente si è osservata una crescita nella produzione e applicazione di poliisocianurati, ovvero materiali espansi rigidi appartenenti alla categoria dei poliuretani con struttura altamente reticolata e termicamente molto stabile.

L'impiego tanto vasto e in continua crescita di tali materiali determina l'urgenza di risolvere il problema dello smaltimento dei prodotti a fine vita e degli scarti di produzione. Da anni infatti l'Unione Europea propone il concetto di "economia circolare" e si impegna per raggiungere l'"obiettivo discarica zero" e proprio nell'ultimo anno l'Europarlamento ha approvato un nuovo testo che migliora la proposta del 2015, in particolare per quanto riguarda i target di riciclaggio per il 2030 innalzati al 70% per i rifiuti urbani e all'80% per gli imballaggi.

L'economia circolare si basa su un'attività di recupero del materiale di scarto e di reinserimento nel ciclo produttivo come materia prima "secondaria". Si tratta di un sistema di gestione delle attività produttive che non solo salvaguarda l'ambiente, ma conviene alle imprese, in quanto determina un minore consumo di materie prime, processi più performanti e una minore produzione di rifiuti, che si trasformano da un costo in una risorsa.



Figura 1.2. Schematizzazione del concetto di "economia circolare" (2).

Allo stato attuale non esistono veri e propri impianti industriali che consentano di riciclare i materiali di scarto in poliuretano ed il PU proveniente da scarti aziendali o da prodotti a fine

vita viene inviato in discarica, con un costo elevato per le aziende, pari a circa €200/ton., nonché un dispendio di materie prime e conseguenze sull'ambiente. In particolare, data la ridotta densità ed il grande ingombro degli espansi poliuretanici, lo smaltimento in discarica costituisce un problema ed un grosso costo in termini di trasporto di tali materiali negli appositi siti, nonché un'enorme spreco di terreno, dal momento che la decomposizione del PU in condizioni naturali è piuttosto difficile.

Lo studio di trattamenti alternativi per gli scarti in PU rappresenta dunque un promettente campo di ricerca ed ha mostrato, negli ultimi anni, una crescita esponenziale.

1.2. Possibili alternative per lo smaltimento degli scarti in PU (3-5)

1.2.1. Incenerimento con recupero di energia

L'incenerimento con recupero di energia occupa un ruolo importante nell'ambito del riciclo degli scarti in PU, soprattutto quando non è possibile applicare altre soluzioni, come nel caso dei prodotti compositi. Tale sistema, sperimentato sia in processi di mono che di co-combustione, consente infatti una riduzione del volume degli scarti del 99% con generazione di un potere calorifico di 7000 kcal/kg, che è quasi equivalente a quello del carbone, sebbene rappresenti un minimo recupero dell'onere energetico richiesto per la produzione di tali materiali.

Le principali difficoltà sono date, anche in questo caso, dal trasporto di tali materiali verso impianti specializzati, ma soprattutto dall'alto contenuto di alogeni, sia usati come ritardanti di fiamma sia presenti nei vecchi espandenti (CFC e HCFC), che comporta lo sviluppo di gas tossici e pericolosi per l'ambiente come gli acidi alogenidrici. L'inquinamento atmosferico può derivare anche dalla cattiva combustione di tali materiali, che sviluppa NOx, diossine e HCN.

1.2.2. Riciclo fisico-meccanico

Il riciclo meccanico consiste nella macinazione degli scarti in PU e nella ricompattazione in diverse forme. Esistono attualmente diverse sistemi di ritrattamento:

- *Polverizzazione e uso come filler*: sistema applicabile per mezzo di diverse tecnologie, che consiste nella riduzione del materiale in particelle di dimensione massima di 100-200µm che possono essere integrate nella struttura cellulare di un nuovo espanso o in un elastomero fino al 20%, senza alterare significativamente le proprietà del nuovo materiale. Nell'industria delle costruzioni, la polvere di espansi rigidi può essere

integrata nel cemento, con una riduzione del peso ed un aumento delle proprietà di isolamento termico, ma una degradazione delle caratteristiche meccaniche.

- *Rebonding*: è il metodo di riciclo meccanico più comunemente utilizzato e consiste nella riduzione degli espansi, principalmente flessibili, in fiocchi, che vengono ricoperti con un legante, generalmente isocianato o isocianato polimerico (MDI o PAPI), fuso ed attivato per mezzo di vapore ad alta temperatura, quindi compressi. Il processo può essere applicato in discontinuo, con compressione per mezzo di stampi dotati di pistoni, o in continuo, con compressione per passaggio attraverso due nastri trasportatori. Gli scarti in PU possono essere utilizzati fino al 90%, insieme al 10% di legante ottenendo materiali ad alta densità e resilienza adatti alla realizzazione di prodotti economici per cui non sono richieste particolari prestazioni quali imbottiture, materiali per l'isolamento acustico, tappeti e materassini per pavimentazioni.
- *Stampaggio a compressione*: sistema che, se condotto a temperatura e pressione sufficientemente alte (180°C e 350 bar, per cui si parla di *hot compression moulding*), consente la ricompattazione dei granuli di scarto di PU senza necessità di leganti, ottenendo un prodotto costituito dal 100% da materiale di riciclo. Viene applicato con discreto successo agli scarti di RIM PU (poliuretani prodotti per *reaction injection moulding*) provenienti dall'industria automobilistica, per il riciclo nello stesso settore (ad es. per la realizzazione di fasciami). È da citare anche lo stampaggio S-RIM (*structural reaction injection moulding*) che consiste nello stampaggio di strutture a "sandwich" ad alta rigidità applicabili nel settore automobilistico, costituite fino al 30% da frammenti grossolani di RIM PU posti fra due rinforzi in fibra di vetro e fra due pannelli più esterni di resina PU vergine.

In generali i sistemi di riciclo fisico sono semplici e a basso costo ma presentano ancora alcune limitazioni tecniche ed i materiali ottenuti mostrano spesso prestazioni mediocri che ne limitano il mercato.

1.2.3. Riciclo chimico

Più promettenti sembrano essere sistemi di riciclo chimico, che prevedono la demolizione del polimero in condizioni di reazione controllate ed il recupero di reagenti originari e altri oligomeri (allo stato liquido a T_{amb}) da riutilizzare per la sintesi di nuovi poliuretani. Attualmente queste tecnologie si trovano ancora allo stato sperimentale e la loro sostenibilità

in un mercato competitivo deve ancora essere confermata. Tuttavia gli studi in atto per alcuni di questi sistemi stanno mostrando un grosso potenziale a lungo termine.

I metodi fin'ora sperimentati sono i seguenti:

- *Idrolisi*: si tratta del primo processo di chemolisi storicamente applicato e consiste nel far reagire gli scarti di espansi in PU con vapore surriscaldato ($T=290^{\circ}\text{C}$) ed in pressione, ottenendo una miscela di prodotti bifasica costituita principalmente da poliolo originario e ammine derivanti dall' isocianato originario. Per il successivo reimpiego di tali prodotti è necessario passare attraverso una fase di separazione e purificazione, non completamente efficace, da eseguire in impianti costosi e di complessa conduzione. Il poliolo recuperato può essere riutilizzato nella sintesi di nuovi espansi in PU, mentre gli intermedi amminici, non direttamente riutilizzabili nella sintesi di isocianato, costituiscono un problema in quanto prodotti altamente nocivi. Tale processo presenta dunque svantaggi economici legati alla necessità di spinte condizioni di reazione ed apparecchiature complesse e alla mancanza di mercato per i prodotti ottenuti.
- *Idroglicolisi*: consiste in un processo di idrolisi eseguito in presenza di un glicole e di un catalizzatore basico, per cui alle reazioni di idrolisi si aggiungono reazioni di transesterificazione con glicole. Tale processo mostra dei miglioramenti per quanto riguarda la separazione dei prodotti, in quanto la fase ricca in poliolo stratifica sopra la fase costituita da ammine e carbammati residui in glicole. La purificazione della fase ricca in poliolo resta tuttavia complessa e permane il problema della difficile applicazione dei sottoprodotti amminici.
- *Amminolisi*: tale processo non è stato diffusamente investigato, sempre in ragione della ridotta qualità dei prodotti ottenuti. Consiste nella reazione di scarti in PU con alcanolammine, come dietanolamina o dibutilamina, condotta in presenza di catalizzatori come idrossido di sodio o di potassio e ad alta temperatura ($T=120^{\circ}\text{C}$). Il prodotto di reazione è costituito principalmente da polioli, ammine aromatiche e carbammati e la sua qualità può essere in parte migliorata tramite conversione delle ammine per reazione con etilene o propilene ossido e successiva separazione dei polioli.
- *Glicolisi*: costituisce il sistema di riciclo chimico di scarti in PU più ampiamente utilizzato ed è stato applicato con discreto successo a PU rigidi, flessibili, elastomerici e RIM (⁵⁻⁸). Consiste in una reazione di transesterificazione con un glicole dei gruppi uretanici presenti nel polimero da trattare, condotta ad alta temperatura ed in presenza

di un opportuno catalizzatore, che porta alla formazione di un prodotto liquido a temperatura ambiente ed in determinati casi anche omogeneo, costituito principalmente dal poliolo originario ed oligomeri a basso peso molecolare. Tale prodotto risulta riutilizzabile in percentuali abbastanza alte insieme a poliolo vergine per la sintesi di nuovi materiali. La glicolisi sembra dunque essere l'approccio migliore sia per la qualità dei prodotti ottenuti sia per la semplicità processuale ed impiantistica, per cui sarà argomento approfondito del presente studio e sarà in particolare analizzata in relazione al trattamento di espansi rigidi poliuretanicici e poliisocianurici.

Capitolo 2

La chimica dell'isocianato nei sistemi poliuretanicici e poliisocianurici

Il presente capitolo fornisce una spiegazione generale della chimica alla base di poliuretani e poliisocianurati. Dal momento che il principale precursore di tali materiali è l'isocianato, specie estremamente reattiva, in grado di dare una gran varietà di reazioni, la trattazione sarà dedicata all'illustrazione della chimica di questa specie.

2.1. Reazioni chimiche dell'isocianato nei poliuretani ⁽⁹⁻¹²⁾

I poliuretani (PUR) sono una classe di polimeri caratterizzati dalla ripetizione lungo la catena del gruppo uretanico (o carbammato), rappresentato in Figura 2.1.

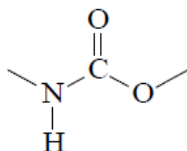
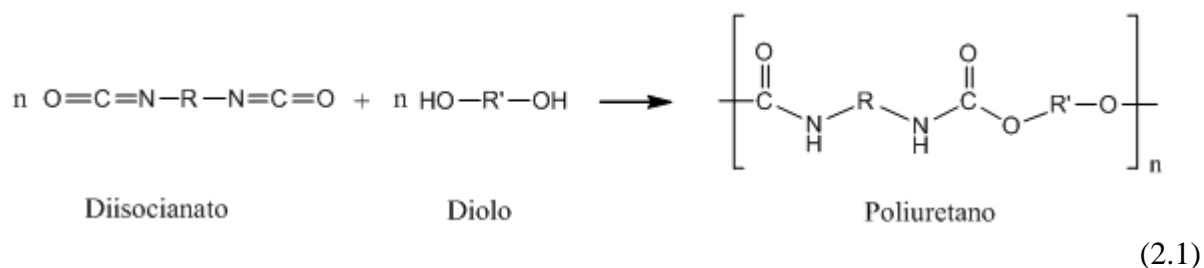


Figura 2.1. Gruppo uretanico

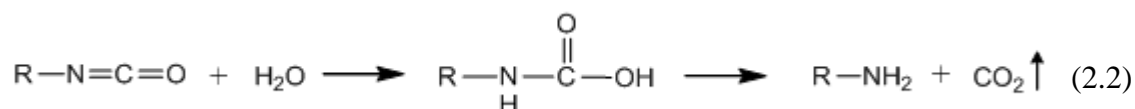
La reazione principale che porta alla formazione del polimero è dunque l'addizione fra un gruppo isocianico di un isocianato ed un gruppo ossidrilico di un poliolo, di seguito schematizzata:



Tale reazione è esotermica ($\Delta H = -24$ kcal/mol) ed avviene spontaneamente anche a temperatura ambiente, senza generare prodotti secondari. In fase di sintesi degli espansi può essere catalizzata per mezzo di catalizzatori basici come ammine terziarie.

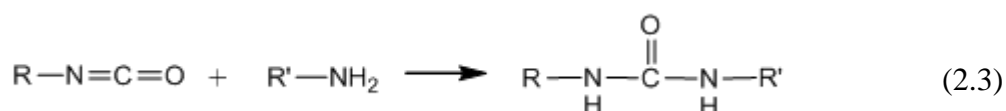
Affinché si formi il polimero è necessario che la funzionalità dei reagenti sia uguale o superiore a due: con reagenti difunzionali si ottiene un polimero lineare; con reagenti di funzionalità almeno pari a tre si ottiene un polimero ramificato o reticolato.

L'isocianato è tuttavia estremamente reattivo nei confronti di qualunque sostanza presenti idrogeni attivi, ovvero atomi di idrogeno legati ad atomi elettronegativi come ossigeno e azoto. Questa proprietà è sfruttata nella sintesi di espansi rigidi facendo reagire l'isocianato con acqua secondo la reazione:

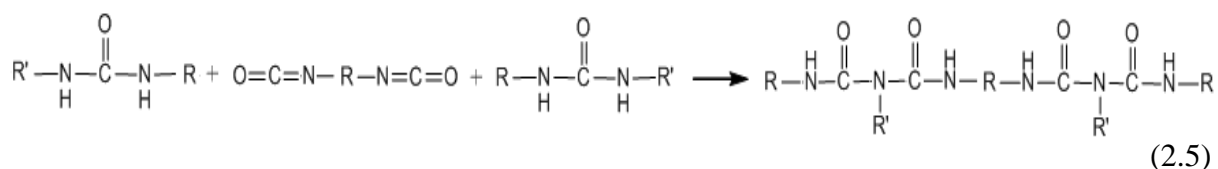
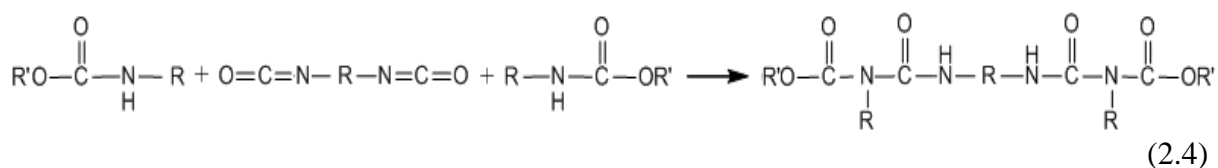


Tale reazione infatti è esotermica ($\Delta H = -47$ kcal/mol) e sviluppa anidride carbonica che produce l'espansione della schiuma poliuretanicca.

Le ammine primarie che si formano dalla reazione dell'isocianato con l'acqua possono anch'esse reagire con l'isocianato formando uree disostituite:



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 biureto, che possono considerarsi come reticolazioni "secondarie":

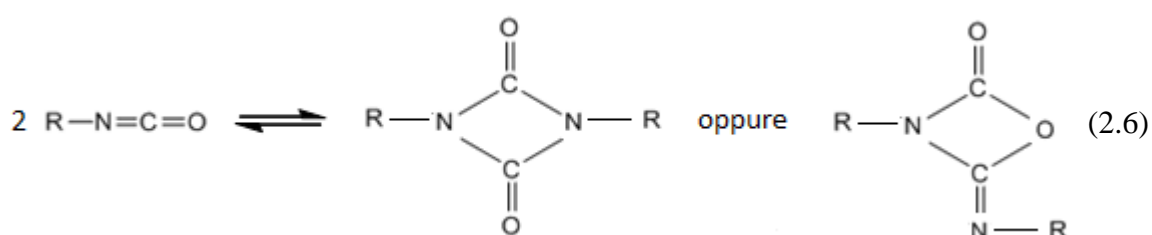


La decomposizione e degradazione delle strutture sopra descritte, attuabile per mezzo di un processo di glicolisi, è argomento specifico di questa tesi, per cui verrà trattata in dettaglio nei capitoli successivi.

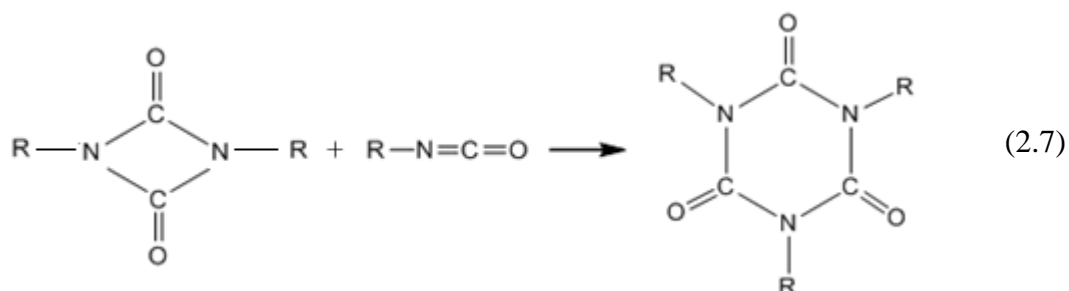
2.2. Reazioni chimiche dell'isocianato nei poliisocianurati ^(9,10,13)

Oltre a reazioni di addizione con specie contenenti idrogeni attivi, i gruppi isocianici, quando presenti in eccesso, possono dare reazioni di omocicizzazione.

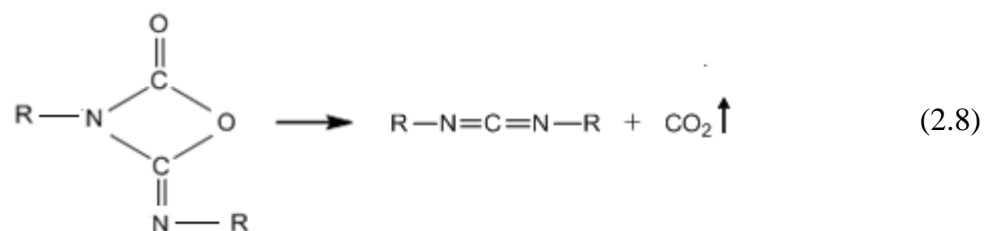
Gli isocianati aromatici in particolare possono reagire con se stessi per formare dimeri detti "uretinedioni" in presenza di opportuni catalizzatori nucleofilici, quali trialchilfosfine o ammine terziarie come la piridina. Per isocianati aromatici difunzionali come il 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI), si può avere anche dimerizzazione non catalizzata. La dimerizzazione può portare alla formazione di due diverse strutture, una simmetrica ed una asimmetrica:



Il riscaldamento del dimero simmetrico fino alla temperatura di 250°C in assenza di catalizzatore ed in presenza di isocianato libero converte tale struttura nel corrispondente trimero:



Il riscaldamento prolungato ad alte temperature (180-200°C) del dimero asimmetrico converte invece tale struttura in una carbodiimide tramite eliminazione di CO₂:

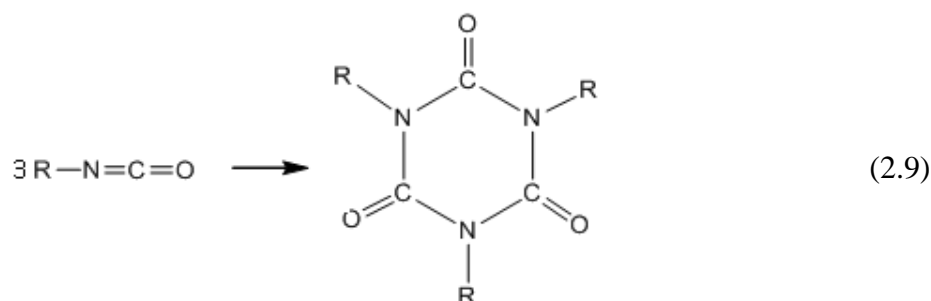


In presenza di opportuni catalizzatori appartenenti alla famiglia delle fosfine la reazione di due isocianati può portare direttamente alla formazione di una carbodiimide.

La reazione di dimerizzazione è reversibile: a seguito di riscaldamento i dimeri si dissociano nei monomeri di partenza, mentre la conversione a dimero all'equilibrio aumenta al diminuire della temperatura (fino al 90% a 10°C). Nelle condizioni di sintesi degli espansi la reazione si trova all'equilibrio, per cui gli uretinedioni si dissociano e l'isocianato viene consumato.

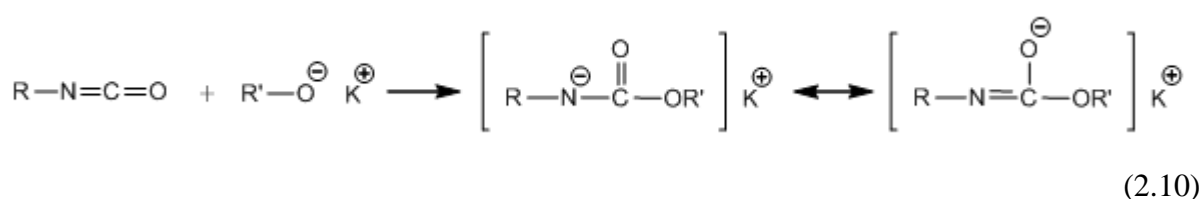
L'uso di isocianato in eccesso può essere sfruttato in fase di sintesi di una schiuma per produrre anelli isocianurici attraverso reazioni di trimerizzazione di gruppi isocianici, ottenendo un cosiddetto espanso poliisocianurico. Gli anelli isocianurici presentano una maggiore energia di legame rispetto ai legami uretanici, per cui i poliisocianurati presentano stabilità termica e resistenza al fuoco maggiori rispetto ai poliuretani, grazie anche alla formazione di un *char* carbonioso superficiale che isola il materiale impedendo la propagazione della combustione al suo interno. La formazione di anelli isocianurici (o trimeri) determina anche una maggiore rigidità della struttura, che può sfociare in eccessiva fragilità per una concentrazione troppo alta di tali strutture.

La reazione di trimerizzazione, di seguito riportata, è esotermica ($\Delta H = -12,4$ kcal/mol⁽¹⁴⁾) ed avviene in presenza di opportuni catalizzatori quali ad esempio acetato di potassio ($C_2H_3KO_2$) o alcossidi di metalli alcalini.

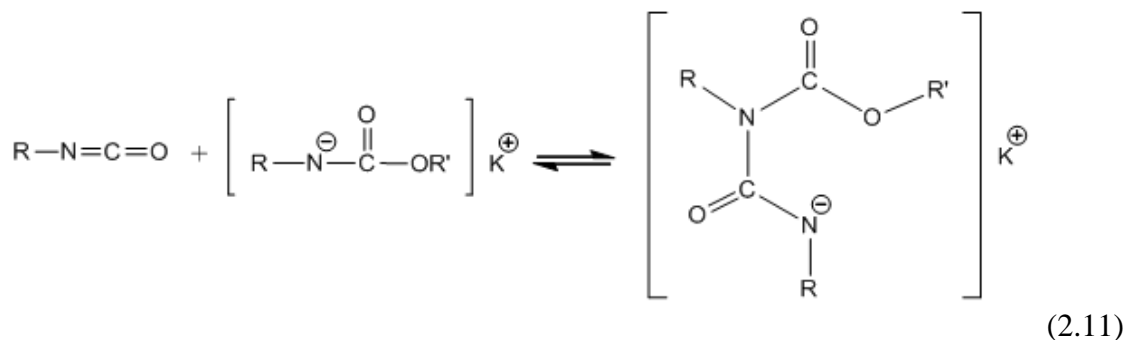


I meccanismi di reazione non sono completamente noti. In ogni caso si illustra di seguito un meccanismo semplificato relativo a catalisi basica⁽¹⁵⁾.

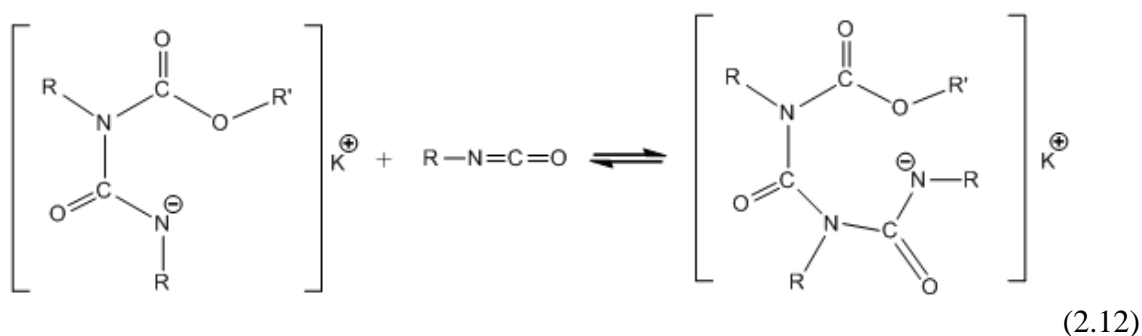
Inizialmente l'atomo di ossigeno del catalizzatore attacca una molecola di isocianato al carbonio del doppio legame con l'azoto, formando un anione uretano che viene stabilizzato per delocalizzazione della carica negativa sull'ossigeno:



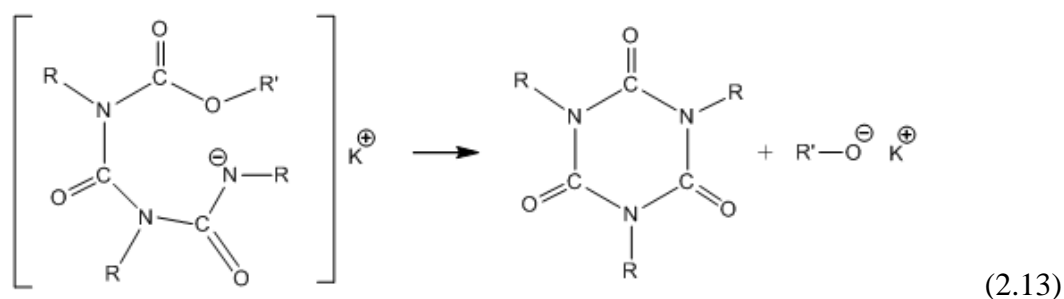
Il centro nucleofilo dell'anione uretano attacca quindi un'altra molecola di isocianato al carbonio del doppio legame con azoto:



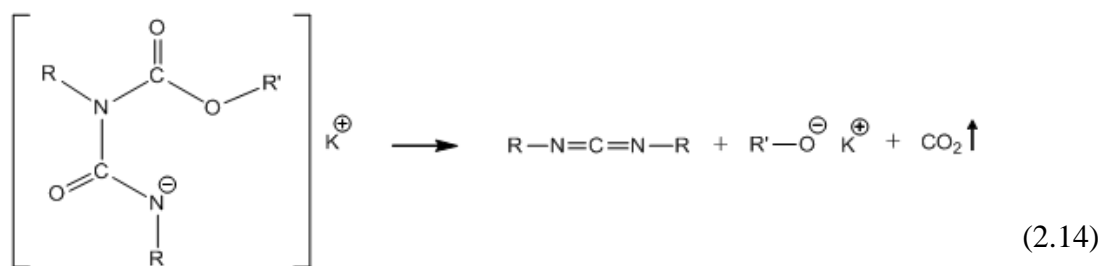
Il nuovo anione, con il proprio centro nucleofilo localizzato su un atomo di azoto, attacca infine una terza molecola di isocianato:



Il complesso formatosi successivamente collassa in un anello isocianurico stabile e si rigenera il catalizzatore:



In particolari condizioni di reazione, ad alte temperature o in presenza di catalizzatori o isocianati stericamente impediti, la ciclotrimerizzazione dell'isocianato può competere con la formazione di carbodiimmidi a seguito di liberazione di CO₂:



Tale reazione tuttavia, nelle condizioni di sintesi della schiuma, si può considerare trascurabile.

Sulla reversibilità della reazione di ciclotrimerizzazione non esistono dati in letteratura mentre da studi sulla stabilità termica dei sistemi poliuretanic e poliisocianurici (^{16,17}) risulta che gli anelli isocianurici sono specie stabili fino a temperature di ~500°C, alle quali iniziano a decomporre generando 3 molecole equivalenti dell'isocianato precursore.

Si riporta quindi di seguito il meccanismo generale proposto per la degradazione termica di sistemi poliuretanic e poliisocianurici per completare l'illustrazione della chimica di tali sistemi, basata sulla reattività dell'isocianato.

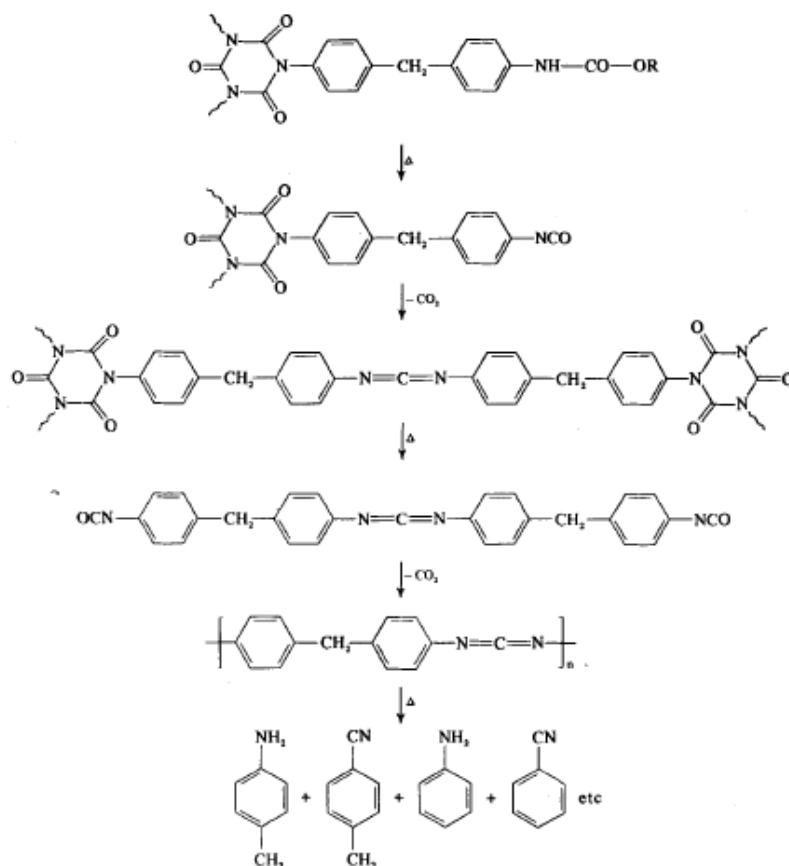


Figura 2.3. Meccanismo generale di degradazione termiche di sistemi poliuretanic e poliisocianurici (¹²).

Inizialmente, a $T=150\div 300^{\circ}\text{C}$, avviene la rottura dei gruppi uretanici con liberazione di isocianati e polioli precursori, quindi gli isocianati liberatisi reagiscono per dare carbodiimmidi liberando CO_2 . A $T\sim 500^{\circ}\text{C}$ si ha la rottura degli anelli isocianurici con liberazione degli isocianati precursori, i quali successivamente reagiscono per dare carbodiimmidi liberando CO_2 . Infine avviene la decomposizione delle polycarbodiimmidi con formazione di una miscela di composti volatili.

Capitolo 3

La glicolisi dal punto di vista chimico e del processo

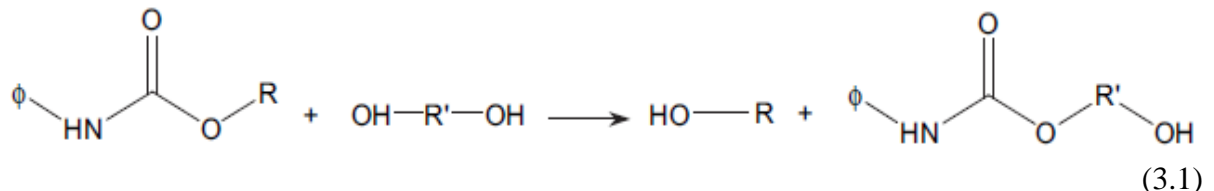
Scarti e sfridi di espansi rigidi poliuretanici, nonché materiali post-consumo, possono essere trasformati, tramite un processo di glicolisi, in prodotti liquidi a temperatura ambiente e terminanti con idrogeni attivi, simili a polioli, riutilizzabili insieme a poliolo vergine per la sintesi di nuove schiume.

La chimica alla base del processo risulta molto complessa, sia per la presenza nel polimero di partenza di numerosi gruppi in grado di prendere parte alle reazioni, sia per l'alta temperatura che agevola reazioni secondarie.

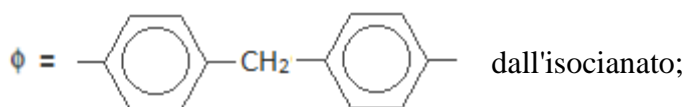
Il risultato delle reazioni che prendono parte al processo è poi influenzato da diversi parametri quali il tipo di catalizzatore, la quantità di catalizzatore, il tipo di glicole, il rapporto glicole/polimero, e la temperatura.

3.1. Reazioni coinvolte ^(5,18,19)

La glicolisi consiste in reazioni di transesterificazione fra gruppi uretanici del polimero ed un glicole, che portano alla conversione di strutture reticolate in frammenti lineari e ramificati a basso peso molecolare. La reazione può essere così schematizzata:



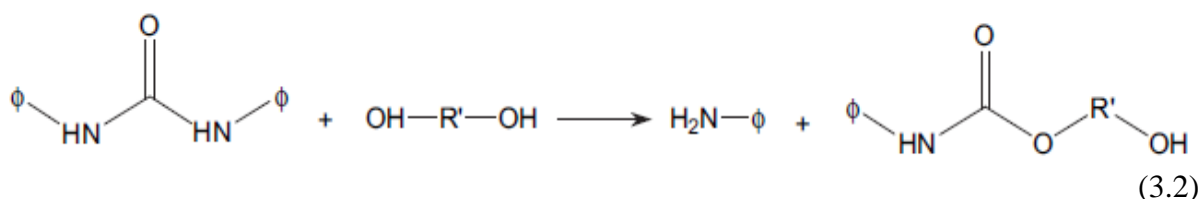
con:



R dal poliolo;

R' dal glicole.

Uree disostituite, presenti principalmente in schiume espanse con acqua, sono soggette anch'esse a glicolisi secondo il seguente schema:

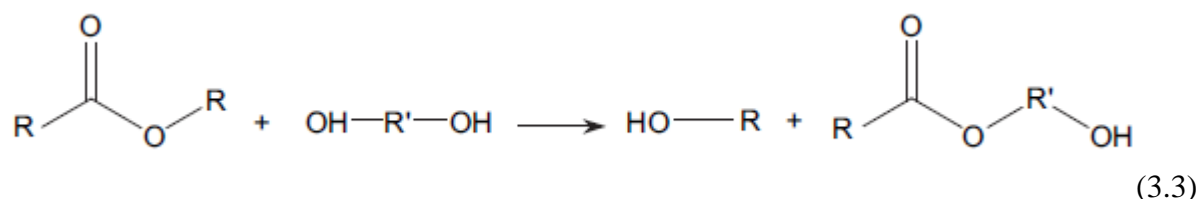


Il processo porta dunque principalmente alla formazione di un prodotto costituito da molecole di poliolo originario (se a base polietere) ed oligomeri a più basso peso molecolare, solubili nel glicole.

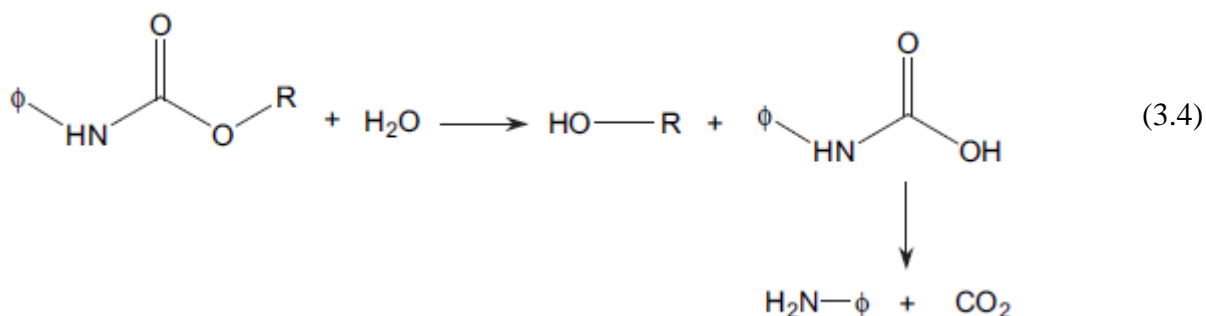
La reazione (1) ha un ΔH quasi nullo ed il ΔG dipende principalmente da fattori entropici, per cui elevate diluizioni con glicole garantiscono un elevato grado di transesterificazione.

La reazione (2) ha un ΔH stimato fra $+2 \div +7$ Kcal/mole, per cui nelle condizioni di glicolisi le uree sono favorite rispetto ai carbammati.

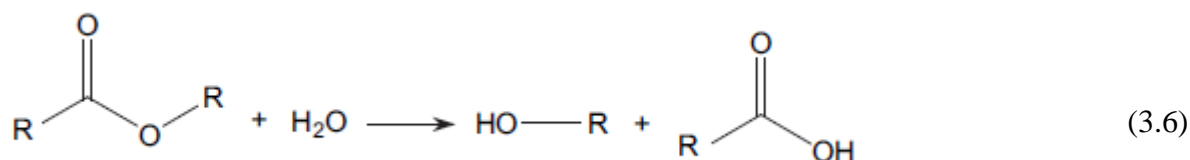
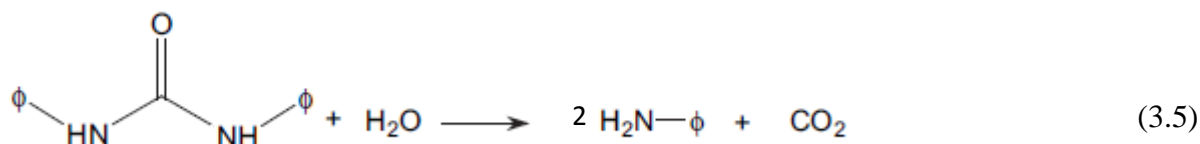
In caso di glicolisi di polimeri derivanti da polioli poliesteri, si possono avere anche reazioni di transesterificazione dei gruppi esterei del poliolo, secondo il seguente schema:



È necessario poi tener conto della presenza di umidità nella schiuma e nel glicole (commercializzato con un contenuto d'acqua fra $0.1 \div 0.2\%$ in peso), la quale può comportare la seguente reazione di idrolisi dei gruppi uretanici, con formazione di carbammati instabili che si decarbossilano a formare ammine aromatiche:

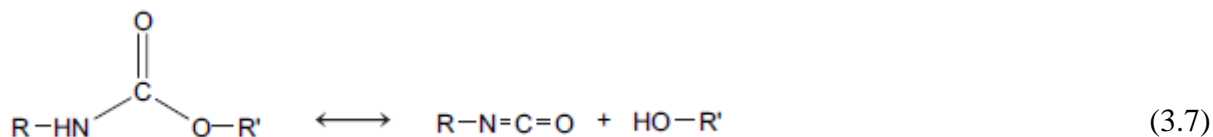


Le reazioni di idrolisi possono riguardare anche i gruppi ureici ed i gruppi esterei eventualmente presenti:

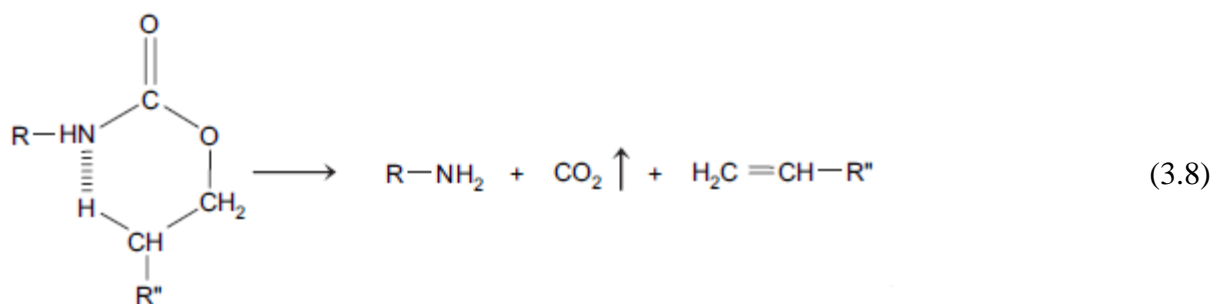


Nelle condizioni di glicolisi sono inoltre da ritenersi possibili reazioni di pirolisi dei gruppi uretanici secondo i meccanismi di seguito riportati (^{19,20}):

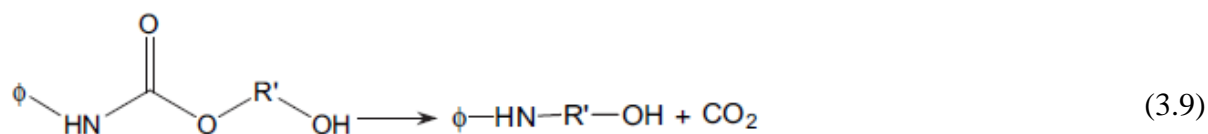
- *depolimerizzazione*: il gruppo uretanico si dissocia nei suoi precursori, isocianato e poliolo:



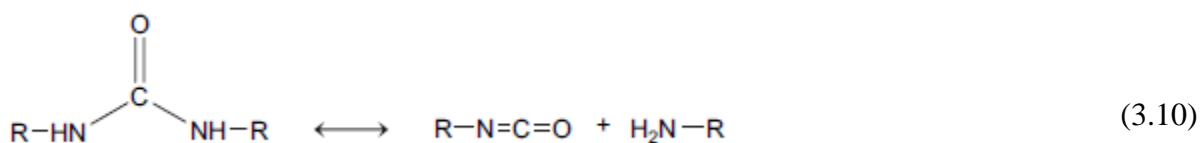
- *dissociazione*: per mezzo di una transizione ad una struttura ciclica a 6 atomi, il gruppo uretanico cede un'ammina aromatica, anidride carbonica ed un poliolo modificato in cui un gruppo ossidrilico terminale è sostituito da un'insaturazione:



- *decarbossilazione*: il gruppo uretanico cede anidride carbonica e si converte in un gruppo amminico secondario:



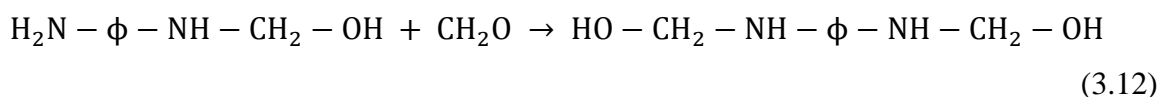
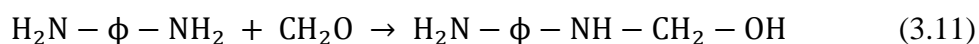
La depolimerizzazione può avvenire anche per i gruppi ureici, che si dissociano nell'isocianato precursore e in un'ammina aromatica:



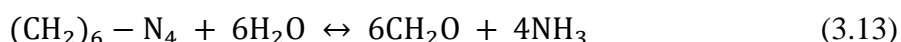
I vari percorsi di degradazione termica portano dunque alla formazione di prodotti indesiderati quali ammine aromatiche, polioli insaturi ed isocianati, la cui produzione nel corso della glicolisi deve essere minimizzata per non contaminare il prodotto di reazione, ai fini del riuso nella sintesi di nuove schiume. Si deve inoltre tenere conto del fatto che tali sottoprodotti di reazione possono reagire ulteriormente.

Il contenuto di ammine aromatiche libere (non gruppi amminici legati a molecole ad alto PM) in particolare, deve essere, secondo direttive Europee, portato al di sotto della soglia delle 100 ppm, in quanto tali sostanze sono classificate come cancerogene.

Studi precedenti ⁽⁶⁾ hanno dimostrato che il contenuto di ammine aromatiche libere nel prodotto di reazione può essere eventualmente ridotto tramite reazione con formaldeide (CH₂O), in modo da formare specie differenti e non pericolose contenenti idrogeni attivi, quali composti con gruppi metilolici terminali:



Come fonte di formaldeide si utilizza esametilentetrammina (HMTA), poiché alla temperatura di glicolisi reagisce con l'umidità presente nel sistema formando formaldeide ed ammoniaca e determinando un pH basico che promuove la successiva reazione fra ammine aromatiche libere e formaldeide:



3.2. Influenza del catalizzatore

È stato dimostrato attraverso studi precedenti ^(5,20,21) che le reazioni di transesterificazione dei gruppi uretanici con glicole procedono molto lentamente in assenza di catalizzatore. L'uso di un catalizzatore può ridurre notevolmente il tempo richiesto per il completamento delle

reazioni e la scelta del catalizzatore è un importante fattore che influenza le proprietà del prodotto, oltre che il tempo di reazione. In particolare, l'uso di catalizzatori selettivi per le reazioni di transesterificazione e attivi alle più basse temperature possibili è di fondamentale importanza ai fini della minimizzazione sia delle reazioni di idrolisi e della conseguente formazione di ammine, dato che è impossibile ottenere un sistema completamente anidro, sia delle reazioni di pirolisi, che portano anch'esse alla formazione di prodotti indesiderati.

Catalizzatori sperimentati per la glicolisi dei poliuretani includono basi come idrossidi e acetati di metalli alcalini, alcanolammine e composti organometallici.

Gli idrossidi di metalli alcalini come l'idrossido di potassio (KOH) sono tipici catalizzatori di idrolisi, sperimentati efficacemente in glicolisi, sebbene favoriscano fortemente le reazioni secondarie di idrolisi, generando un prodotto con un elevato contenuto di ammine aromatiche. L'acetato di sodio (CH_3COONa) e l'acetato di potassio (CH_3COOK) sono generici catalizzatori di transesterificazione, menzionati in letteratura per l'efficacia nelle transesterificazione di gruppi uretanici con glicole, sebbene anch'essi favoriscano le reazioni di idrolisi, portando ad un alto contenuto di ammine aromatiche nel prodotto.

Quali agenti di amminolisi, alcune alcanolammine, in particolare dietanolamina (DEA, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$), sono state applicate in glicolisi come co-reagenti, sebbene tali specie comportino un aumento del numero di ossidrilici e del contenuto di ammine del prodotto.

Più recentemente sono stati sperimentati alcuni composti organometallici, fra i quali il titanio-n-butossido ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), si è dimostrato un catalizzatore efficace e specificatamente selettivo per la transesterificazione dei gruppi uretanici.

In Tabella 3.1 si riportano esempi di tempi di reazione e di emissioni di CO_2 , dovute a reazioni secondarie, per diversi tipi di catalizzatori.

Tabella 3.1. *Tempi di dissoluzione ed emissioni di CO_2 per diversi tipi di catalizzatori.*⁽⁵⁾

Catalizzatore	Nessuno	DEA	KOH	Kac	Composto organoMe. 1	Composto organoMe. 2	Composto organoMe. 3
t dissoluzione [h]	12	2	0,5	1	0,5	0,5	0,5
mol $\text{CO}_2/100$ -NHCOO-	0,91	25,6	16,5	4,5	1,5	1,9	0,4

3.3. Influenza della concentrazione di catalizzatore ⁽²⁰⁾

La quantità di catalizzatore da utilizzare per ridurre il tempo di reazione deve essere valutata, quantomeno allo scopo di garantire l'economia del processo. È dunque importante studiare l'influenza che la concentrazione di catalizzatore ha sul tempo necessario per ottenere il completamento delle reazioni.

Studi precedenti hanno dimostrato che l'uso di una piccola quantità di catalizzatore induce un forte avanzamento delle reazioni di degradazione e che l'aumento della concentrazione di catalizzatore continua a ridurre il tempo di reazione, apparentemente senza restrizioni. Tuttavia, se a ridotte concentrazioni di catalizzatore un aumento della concentrazione influenza marcatamente il tempo di reazione, a più alte concentrazioni di catalizzatore il miglioramento del tempo di reazione è meno apprezzabile.

La Figura 3.1, che riporta un esempio dell'andamento del tempo di reazione in funzione della concentrazione di catalizzatore, mostra infatti una pendenza della curva più marcata in corrispondenza di basse concentrazioni di catalizzatore, la quale poi diminuisce per più alte concentrazioni.

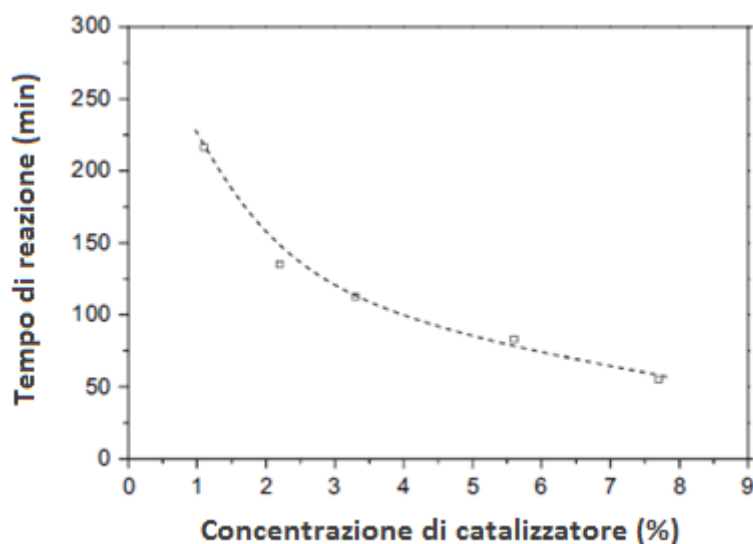


Figura 3.1. Andamento del tempo di reazione in funzione della concentrazione di catalizzatore ⁽²⁰⁾.

Sebbene non esistano in letteratura dei modelli cinetici per la glicolisi dei poliuretani, i risultati sperimentali hanno mostrato diverse analogie con il processo di degradazione via glicolisi di poliesteri di uso comune come il PET (polietilene tereftalato), per i quali è possibile trovare in letteratura approcci cinetici alla descrizione dell'influenza dei catalizzatori di transesterificazione.

Per tale processo è stata derivata la seguente espressione della costante cinetica:

$$k = k_0 + k'[\text{cat}] \quad (3.14)$$

dove la costante k_0 tiene conto della reazione non catalizzata, mentre il secondo termine tiene conto della reazione catalizzata, assumendo che la reazione sia del primo ordine rispetto alla concentrazione di catalizzatore. È stata tuttavia osservata sperimentalmente una correlazione non lineare fra reattività e concentrazione di catalizzatore, per cui la reazione di

transesterificazione si mostra del primo ordine, rispetto alla concentrazione di catalizzatore, per basse concentrazioni e di ordine zero per alte concentrazioni.

3.4. Influenza del glicole e del rapporto glicole/schiuma ^(5,8,20)

Nel sistema di glicolisi il glicole agisce sia come reagente nelle reazioni di transesterificazione sia come solvente dei prodotti. Il tipo di glicole ed il rapporto glicole/schiuma sono quindi parametri fondamentali che influiscono sulla dissoluzione della schiuma e sulle proprietà finali del prodotto di glicolisi.

Come anticipato sopra, maggiore è il rapporto glicole/schiuma, maggiore è il grado di transesterificazione che si ottiene, dato che l'energia libera della reazione di transesterificazione dei gruppi uretanici con glicole dipende dal solo contributo entropico. Sostanzialmente, quanto maggiore è l'eccesso di glicole, tanto più l'equilibrio della reazione di transesterificazione viene spinto verso i prodotti. Una forte diluizione con glicole inoltre riduce la viscosità del prodotto, aumentando la mobilità e reattività delle specie che lo compongono ed agevolando la miscelazione ed omogeneizzazione del formulato, in caso di applicazione del prodotto di reazione nella sintesi di nuove schiume. Il forte eccesso di glicole comporta tuttavia un aumento del numero di ossidrilici del prodotto di reazione, dovuto alla presenza di una gran quantità di molecole di glicole libero, che, in fase di sintesi di una nuova schiuma, possono reagire direttamente con gli isocianati polimerici formando strutture a ridotto peso molecolare, rigide e fragili, che peggiorano le proprietà meccaniche del materiale. L'uso di un alto rapporto glicole/schiuma può dunque rendere necessaria la distillazione del glicole in eccesso al termine del processo.

Per quanto riguarda la scelta del glicole ⁽²²⁾, bisogna considerare che la dissoluzione della schiuma è legata sia alla reattività del glicole nelle transesterificazioni, sia alla lipofilità del glicole, ovvero alla capacità di solubilizzare i prodotti di glicolisi, simili a polioli. Da un lato glicoli a ridotto peso molecolare (es.: monoetileneglicole, MEG, e monopropileneglicole, MPG) hanno una reattività chimica maggiore grazie alla maggiore mobilità delle molecole, dall'altro glicoli a più alto peso molecolare (es.: dietileneglicole, DEG, dipropileneglicole, DPG, ed altri poli-etilene/propilene-glicoli) sono più lipofili. Inoltre, se da una parte glicoli con gruppi ossidrilici primari (es.: MEG e DEG) mostrano una maggiore reattività, dall'altra glicoli con gruppi ossidrilici secondari (es.: MPG e DPG), meno polari, mostrano una maggiore lipofilità.

La Tabella 3.2 riporta esempi di tempi di dissoluzione della schiuma ottenuti per diversi glicoli a parità di condizioni di reazione.

Tabella 3.2. *Tempi di dissoluzione di una schiuma poliuretanicca in miscela con diversi glicoli* ⁽²²⁾.

Glicole	PM (g/mol)	Tempo di dissoluzione (s)
PEG		
Monoetileneglicole	62	65
Dietileneglicole	106	45
Trietileneglicole	150	40
Tetraetileneglicole	194	29
Polietileneglicole	400	134
PPG		
1,2-propileneglicole	76	45
Dipropileneglicole	134	19
Tripropileneglicole	192	41
Polipropileneglicole	400	136

Esperienze precedenti ^(5,8,19) hanno dimostrato che il dipropileneglicole (DPG), oltre a mostrare tempi di reazione ottimali, grazie ad un peso molecolare relativamente alto e alla presenza di gruppi ossidrilici secondari, presenta una solubilità verso i prodotti di glicolisi tale da dare una miscela omogenea, direttamente utilizzabile per la sintesi di nuovi espansi rigidi.

Utilizzando glicoli a pesi molecolari più bassi e dotati di gruppi ossidrilici primari, quali ad esempio mono- e di-etileneglicole (MEG e DEG), si ottengono invece due fasi liquide, la più leggera costituita principalmente dal poliolo originario della schiuma e la più pesante costituita dall'eccesso di glicole e sottoprodotti quali carbammati e uree a basso peso molecolare e prodotti aromatici ⁽¹⁹⁾.

Si evidenzia infine che il peso molecolare del glicole influisce sul numero di ossidrilici del prodotto di glicolisi, che come già accennato costituisce una caratteristica importante da valutare in caso di riuso del prodotto per la sintesi di nuove schiume. Il numero di ossidrilici infatti lega la quantità di gruppi ossidrilici terminali in una molecola con il suo peso molecolare, in modo tale che molecole lunghe mostrano un valore minore. Quando dunque, in fase di transesterificazione dei gruppi uretanici, le molecole di poliolo sono sostituite da molecole di glicole, ottenendo carbammati a basso peso molecolare, il numero di ossidrilici del prodotto aumenta, tanto più quanto minore è il peso molecolare del glicole.

3.5. Influenza della temperatura ⁽²⁰⁾

Esperienze precedenti hanno dimostrato che le reazioni di glicolisi sono da condursi a temperature comprese nell'intervallo 180÷220°C. Nella scelta della temperatura cui operare bisogna tuttavia tenere conto della necessità di evitare la degradazione termica del poliuretano, la quale inizia a temperature nell'intervallo 120-250°C, fortemente influenzato dalle caratteristiche fisiche della struttura del materiale, quali il grado di reticolazione e la presenza di legami a ponte idrogeno.

I gruppi meno stabili termicamente, presenti in una struttura poliuretanica, sono i gruppi biureto e allofonato, la cui degradazione completa viene raggiunta a temperature di ~170-180°C, portando alla liberazione dei gruppi precursori uretanici, ureici, isocianici, ossidrilici ed amminici.

Segue la degradazione dei gruppi uretanici derivanti da polioli rigidi, che inizia a ~230°C, mentre la degradazione dei gruppi uretanici derivanti da polioli flessibili inizia a temperature più alte, pari a ~250°C. Alcuni dati sperimentali hanno tuttavia mostrato che la degradazione dei gruppi uretanici può avvenire già a 200°C.

La degradazione degli anelli isocianurici infine inizia, come già accennato, a ~500°C.

Diversi studi hanno tuttavia mostrato che la temperatura è un importante fattore in grado di influenzare la cinetica delle reazioni di transesterificazione dei gruppi uretanici. Un aumento della temperatura di soli 20°C è infatti in grado di ridurre il tempo necessario per la completa degradazione di più di 3 ore.

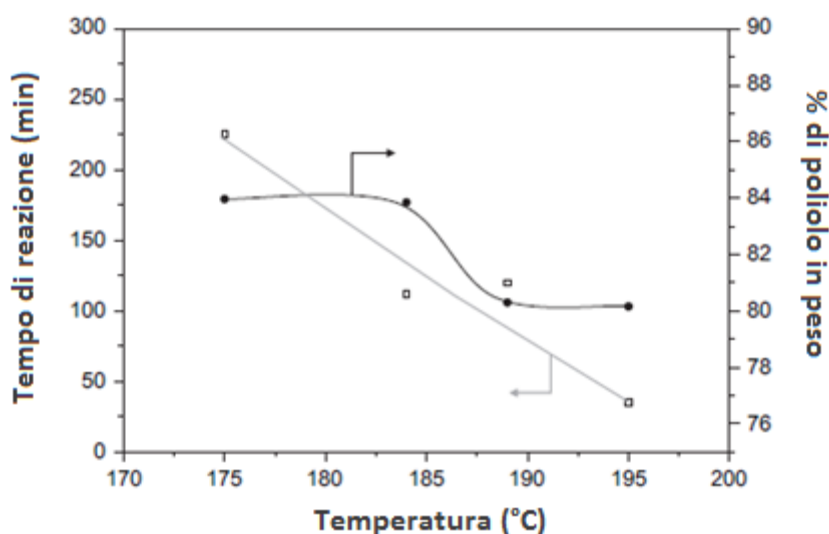


Figura 3.2. Influenza della temperatura sul tempo di reazione e sulla concentrazione di poliolo nel prodotto ⁽²⁰⁾.

La Figura 3.2, che riporta un esempio dell'influenza della temperatura sul tempo di reazione e sulla concentrazione di poliolo originario nel prodotto, mostra infatti una relazione lineare ed inversamente proporzionale fra la temperatura ed il tempo necessario per il completamento delle reazioni. Tuttavia, la diminuzione della concentrazione del poliolo originario nel prodotto che si osserva fra gli estremi dell'intervallo di temperatura considerato, dimostra lo sviluppo di reazioni secondarie e sottoprodotti indesiderati alle più alte temperature.

Lo sviluppo di tali reazioni secondarie può essere facilmente monitorato, ad esempio tramite un'analisi FTIR del prodotto di reazione, misurando la crescita delle assorbanze relative allo stretching dei gruppi ossidrilici (a $3570\div3220\text{ cm}^{-1}$) e al bending del legame N-H di gruppi amminici primari (a $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$), dal momento che la quantità di gruppi ossidrilici e di gruppi amminici aumenta a seguito della rottura dei gruppi uretanici.

In considerazione di tutti questi aspetti, studi precedenti (⁵) hanno consentito di individuare nella temperatura di 200°C un buon compromesso fra un tempo di reazione sufficientemente breve (~ 3 ore) e uno sviluppo limitato delle reazioni secondarie, grazie all'uso di un catalizzatore organometallico sufficientemente selettivo.

Capitolo 4

Materiali, strumentazione e metodi

Nel seguente capitolo si riportano le principali caratteristiche dei materiali, delle sostanze e della strumentazione analitica utilizzati negli esperimenti svolti nel corso del presente studio e si anticipano i metodi di indagine applicati.

4.1. Materiali

4.1.1. Materie prime per la sintesi degli espansi (^{11,12,23})

4.1.1.1. Polioli

I polioli sono componenti fondamentali nella sintesi degli espansi in quanto hanno forte influenza sulle caratteristiche finali del prodotto.

Nelle sintesi industriali si utilizzano polioli polieteri e polioli poliesteri. I primi sono ottenuti per reazione di poliaddizione di epossidi (generalmente di etilene o propilene) ad iniziatori polifunzionali come glicoli od ammine, mentre i secondi dall'esterificazione di un acido bicarbossilico con un eccesso di alcool polifunzionale.

I polieteri hanno bassa viscosità, ma sono scarsamente resistenti alla luce e all'ossidazione. I poliesteri, caratterizzati da maggiore viscosità e da un più alto costo, sono recentemente diventati competitivi sul mercato grazie anche alla possibilità di essere ottenuti dal processo di riciclo chimico del PET ed ai loro migliori risultati al fuoco (in particolare per i poliesteri aromatici).

I polioli si differenziano inoltre per peso molecolare e funzionalità, definita come numero di gruppi -OH per mole di poliolo, caratteristiche che influiscono molto su proprietà delle schiume quali rigidità e grado di reticolazione.

Il dato generalmente riportato nelle schede tecniche dei polioli ad uso industriale è il numero di ossidrilici, o la concentrazione di gruppi ossidrilici reattivi nel poliolo per unità di peso, espressa in termini di milligrammi di idrossido di potassio equivalenti per grammo di poliolo. Esso può essere ricavato dalla formula generale:

$$nOH = \frac{56100 \cdot f}{PM} \quad (4.1)$$

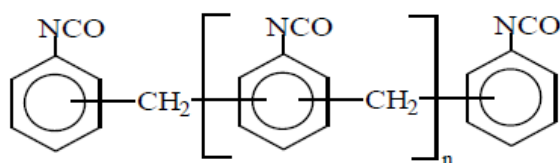
Per la sintesi di schiuma rigida poliisocianurica da sottoporre a glicolisi è stato utilizzato inizialmente il prodotto *Isoexter PL4851 (Coim S.p.a)*, ovvero un poliolo poliestere ad alto tenore di aromaticità, ottenuto per esterificazione di anidride ftalica con monoetilenglicole (MEG) e caratterizzato da bassa funzionalità (prossima a 2), numero di ossidrilie pari a 240 mgKOH/g e viscosità pari a 27000 cP misurata a 35°C. Successivamente si è deciso di utilizzare un poliolo polietere per semplificare i sistemi da analizzare, dal momento che in fase di glicolisi possono avvenire transesterificazioni ed idrolisi anche dei gruppi esterei del poliolo. È stato dunque utilizzato il prodotto *ISOTER 842 G (Coim S.p.a)*, ovvero un poliolo polietere basato su triolo e ossido di propilene, caratterizzato da media funzionalità, numero di ossidrilie pari a 160 mgKOH/g e viscosità a 25°C pari a 250 cP.

Per la sintesi di schiuma rigida poliuretanicca da sottoporre a glicolisi è stato utilizzato il prodotto *Lupranol 3530 (BASF)*, ovvero un poliolo polietere trifunzionale, caratterizzato da numero di ossidrilie pari a 555 mgKOH/g, viscosità a 25°C pari a 688 cP ed alta reattività.

Per la sintesi di schiume rigide poliuretanicche e poliisocianuriche a partire da una miscela costituita da prodotto derivante da glicolisi e poliolo vergine, è stata utilizzata, per la componente vergine, una miscela di polioli ad alta funzionalità, caratterizzata da un numero di ossidrilie pari a 423 mgKOH/g e una viscosità a 25°C pari a 1025 cP.

4.1.1.2. Isocianati

L'isocianato polifunzionale maggiormente impiegato nella produzione di espansi PIR/PUR è il metano-difenil-diisocianato (MDI) oligomerico, la cui formula di struttura (con n generalmente compreso fra 1 e 3) è rappresentata di seguito:



Si preferisce l'MDI oligomerico a quello monomerico poiché a temperatura ambiente è liquido anziché solido, quindi più facilmente processabile, e poiché ha funzionalità maggiore, per cui è più adatto alla produzione di resine termoindurenti.

La concentrazione dei gruppi $-NCO$ reattivi nell'isocianato, rapportata al peso, può essere calcolata attraverso l'equazione:

$$\%NCO = \frac{42 \cdot f}{PM} \cdot 100 \quad (4.2)$$

Per la sintesi degli espansi utilizzati ed analizzati in questa tesi è stato impiegato isocianato polimerico basato su 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) miscelato con isomeri ed omologhi ad alta funzionalità. In particolare sono stati utilizzati due prodotti:

- *Isocom-L (Coim S.p.a.)*, con caratteristiche fisiche quali una %NCO del 30-32%, una viscosità a 25°C di 150-260 cP, una funzionalità media di 2,7 ed un PM medio di 365,8 g/mol;
- *Isocom-M (Coim S.p.a.)*, con caratteristiche fisiche quali una %NCO del 30-32%, una viscosità a 25°C di 500-800 cP, una funzionalità media di 2,85 ed un PM medio di 386,1 g/mol.

4.1.1.3. Catalizzatori

I catalizzatori sono fondamentali nelle sintesi degli espansi perché consentono di variare la velocità di reazione ottimizzando i tre tempi caratteristici: *cream time* (o tempo di crema), *gel time* (o tempo di filo) e *tack free time* (o tempo di fuori impronta).

Si utilizzano dunque diverse tipologie di catalizzatori, ognuno dei quali influisce preferenzialmente su uno di questi tempi: i catalizzatori di *blow* riducono il *cream time* poiché accelerano lo sviluppo di anidride carbonica per reazione dell'isocianato con acqua e favoriscono l'espansione della schiuma. I catalizzatori di *gel* riducono il *gel time* ed il *tack free time* favorendo la reazione dell'isocianato con i gruppi alcolici. I catalizzatori di trimerizzazione sono utilizzati per indici di isocianato superiori a 130 e favoriscono la formazione dell'anello isocianurico.

Per la sintesi degli espansi analizzati in questa tesi sono stati utilizzati i seguenti catalizzatori:

- *DMCHA*, o N,N-dimetilcicloesilammina ($C_8H_{17}N$), (*Air Product Inc*), ammina terziaria che promuove la reazione dell'isocianato con i gruppi alcolici e presenta ottime capacità di *gel*.
- *Dabco BL-11 (Air Product Inc)*, soluzione al 70% di bis(2-dimetilamminoetil)etere ($C_8H_{20}N_2O$) in dipropilenglicole (DPG), con $nOH=251$ mgKOH/g. Contiene un'ammina terziaria utilizzata come catalizzatore di *blow* per la forte influenza sulla reazione tra isocianato e acqua che sviluppa CO_2 .
- *Catalyst LB (Air Product Inc.)*, soluzione al 60% di acetato di potassio (CH_3CO_2K) in MEG, con $nOH = 1085$ mgKOH/g. L'acetato di potassio contenuto promuove la reazione di trimerizzazione.

- KOSMOS 75 MEG (*Evonik Industries*), soluzione al 75% di ottoato di potassio ($C_8H_{15}KO_2$) in monoetileneglicole (MEG), con $nOH = 605$ mgKOH/g. L'ottoato di potassio contenuto promuove anch'esso la reazione di trimerizzazione.

4.1.1.4. Tensioattivi

I tensioattivi consentono la migliore emulsione della miscela reagente e la stabilizzazione della schiuma in fase di crescita finché essa non si autosostiene, per cui permettono di ottenere una struttura cellulare più uniforme.

I prodotti utilizzati sono generalmente di tipo siliconico, in modo da non influenzare troppo negativamente il comportamento al fuoco del polimero.

Per la sintesi di schiume poliisocianuriche sono stati utilizzati tensioattivi siliconici appositamente studiati quali i prodotti *SIL RT0073/02*, *Tegostab B84507* e *Tegostab B8871* (*Evonik Industries*).

Per la sintesi di schiume poliuretatiche sono invece stati utilizzati i prodotti *Niax L-6900* (*Momentive*) e *Tegostab B8460* (*Evonik Industries*).

4.1.1.5. Espandenti

Gli agenti espandenti determinano la struttura cellulare dei polimeri espansi poiché, durante la polimerizzazione, danno origine a delle bolle di gas, che rigonfiando la miscela formando le celle. A seconda del meccanismo di sviluppo dei gas gli espandenti si possono classificare in:

- *espandenti chimici*, ovvero sostanze che producono gas per reazione chimica con un componente del formulato, come ad esempio l'acqua, la quale reagisce con l'isocianato portando allo sviluppo di anidride carbonica secondo la reazione (2.2);

- *espandenti fisici*, ovvero sostanze volatili, liquidi bassobollenti o gas liquefacibili a bassa temperatura e/o pressione, che evaporano con il calore liberato durante la reazione di polimerizzazione.

Un espandente fisico attualmente utilizzato a livello industriale per il ridotto impatto ambientale (Ozone Depletion Potential=0), il basso costo e la conducibilità termica in fase gas discretamente bassa è il pentano, il quale tuttavia riduce le proprietà di reazione al fuoco dei materiali, data l'alta infiammabilità, e mostra problemi di solubilità nei polioli, in particolare quelli aromatici.

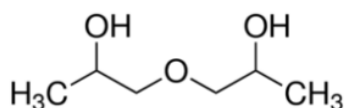
Per la sintesi degli espansi studiati in questa tesi è stata dunque utilizzata una quantità fissata di acqua come espandente chimico ed una miscela 70:30 isopentano-ciclopentano, con $T_{eb}=36^{\circ}\text{C}$, come espandente fisico.

4.1.2. Reagenti per la glicolisi ⁽²³⁾

Quale agente di glicolisi è stato utilizzato *dipropilenglicole* (DPG) (Coim.S.p.a.).

Tale prodotto si presenta in fase liquida ed ha le seguenti proprietà:

- formula: $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$



- peso molecolare: 134 g/mol;

- intervallo di ebollizione (1 atm): 228-236 °C;

- densità (25°C): 1,02 g/cm³;

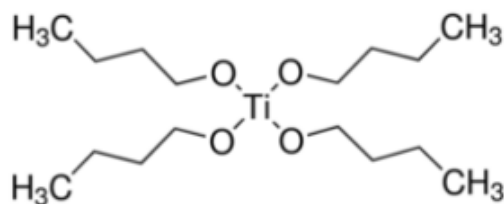
- viscosità (25°C): 75 cP

È stato scelto in quanto presenta un PM sufficientemente basso da garantirgli una considerevole reattività senza comprometterne la lipofilità, la quale è accentuata anche dalla presenza di gruppi ossidrilici secondari. Tale prodotto mostra infatti ridotti tempi di reazione ed una solubilità verso i prodotti di glicolisi tale da dare una miscela di reazione omogenea. Il PM moderato permette inoltre di ottenere prodotti di glicolisi caratterizzati da numeri di ossidrilici non eccessivamente alti.

Come catalizzatore per le reazioni di glicolisi di espansi rigidi poliuretanicici è stato utilizzato *titanio(IV)-n-butossido* (Alfa Aesar).

Il prodotto si presenta in fase liquida con una purezza $\geq 98\%$ ed ha le seguenti proprietà:

- formula: $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$



- peso molecolare: 340,36 g/mol;

- intervallo di ebollizione (1 atm): 310-314°C;

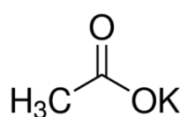
- densità: 0,998 g/cm³.

È stato scelto in quanto risulta un catalizzatore di transesterificazione efficace e sufficientemente selettivo, in grado quindi di ridurre lo sviluppo di reazioni secondarie di idrolisi.

Come catalizzatore per le reazioni di glicolisi di espansi rigidi poliisocianurici è stato invece utilizzato *acetato di potassio* (KAc) (*Fluka Analytical*).

Il prodotto si presenta in forma cristallina con una purezza $\geq 99\%$ ed ha le seguenti caratteristiche:

- formula: C₂H₃KO₂



- peso molecolare: 98,14 g/mol;

- intervallo di fusione: 303-307°C;

- densità: 1,57 g/cm³;

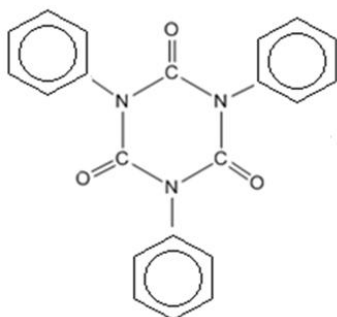
- pH (25°C, 50 mg/mL in H₂O): 7.0-9.0.

È stato scelto in quanto risulta particolarmente efficace per la demolizione di sistemi poliisocianurici, come verrà illustrato più diffusamente nei capitoli successivi.

Nel corso di esperimenti condotti per testare la reattività degli anelli isocianurici in fase di glicolisi è stato inoltre utilizzato *1,3,5-trifenilisocianurato* (*fluorochem*).

Il prodotto si presenta con una purezza del 97% ed ha le seguenti caratteristiche:

- formula: C₂₁H₁₅N₃O₃



- peso molecolare: 357.37 g/mol.

4.2. Strumentazione e metodi

4.2.1. Equipaggiamento per la glicolisi

Le prove di glicolisi sono state condotte in un pallone in vetro a quattro colli da 1L, munito di agitatore meccanico, di condensatore a ricadere e di termometro, riscaldato mediante immersione in bagno d'olio. L'intero equipaggiamento è mostrato in Figura 4.1.

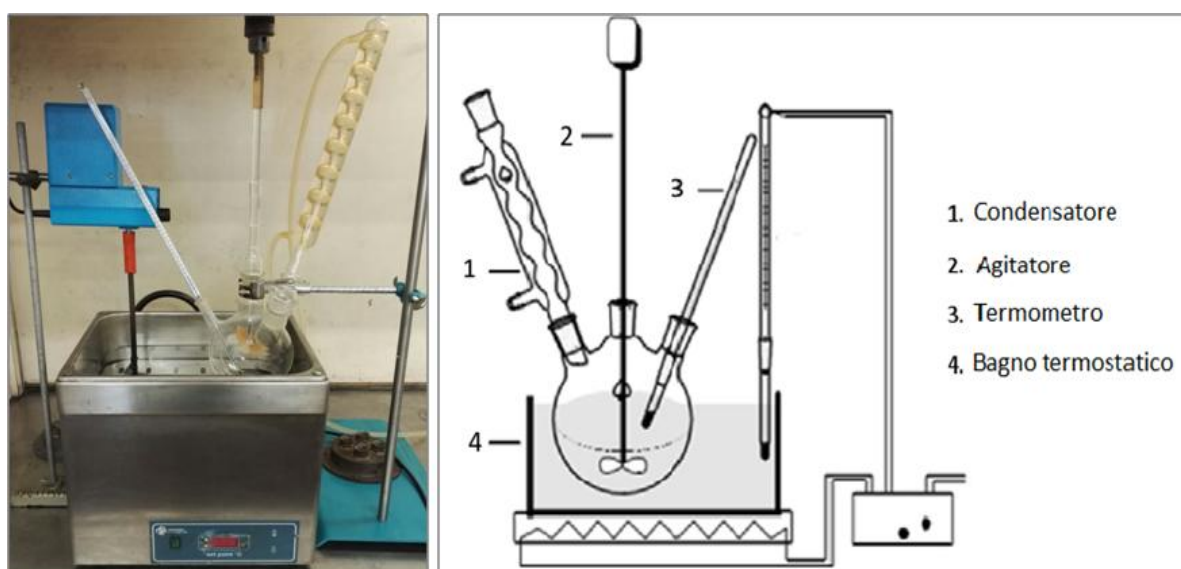


Figura 4.1. Equipaggiamento per il processo di glicolisi

Per ogni prova, il materiale da trattare è stato macinato tramite mulino, quindi aggiunto alla miscela preriscaldata glicole-catalizzatore regolando la portata di carico in base alla velocità di dissoluzione della schiuma.

4.2.2. Strumenti e metodi per la caratterizzazione dei prodotti di glicolisi

4.2.2.1 Spettroscopia ad infrarosso in trasformata di Fourier (FTIR) ^(11,12)

Tale analisi è stata utilizzata in questo studio per:

- seguire l'andamento delle reazioni di glicolisi;
- misurare il numero di ossidrilici dei prodotti di glicolisi;
- valutare il contenuto di trimero nella schiuma PIR da sottoporre a glicolisi.

La tecnica di analisi dell'assorbimento nell'infrarosso è legata ai movimenti vibrazionali delle molecole, che possono riguardare modifiche delle lunghezze dei legami (stretching) o degli angoli di legami (bending). Infatti, se la radiazione colpisce la molecola ad una frequenza tale che l'energia ad essa associata sia pari a quella richiesta per il moto vibrazionale di un certo

legame, essa viene assorbita. La frequenza della radiazione e l'energia ad essa associata sono collegate mediante la relazione:

$$E = h \cdot \nu \quad (4.3)$$

dove E è l'energia associata alla radiazione, h la costante di Planck e ν la frequenza della radiazione. Dal momento che ogni legame chimico assorbe energia ad una frequenza caratteristica, indagando il materiale con una radiazione elettromagnetica monocromatica ma variando la lunghezza d'onda (inversamente proporzionale alla frequenza), sarà possibile rilevare l'assorbimento del materiale a varie energie.

Indagando lo spettro IR, in particolare la zona fra 4000 e 1400 cm^{-1} , è dunque possibile ricavare informazioni sui gruppi funzionali presenti nel composto e quindi sulla natura chimica della sostanza.

La spettroscopia FT-IR consiste nell'uso di uno spettrofotometro che opera in trasformata di Fourier, in modo da migliorare il rapporto segnale/rumore.

Lo spettrofotometro in trasformata di Fourier sfrutta un dispositivo chiamato interferometro di Michelson, il cui funzionamento è schematizzato in Figura 4.2.

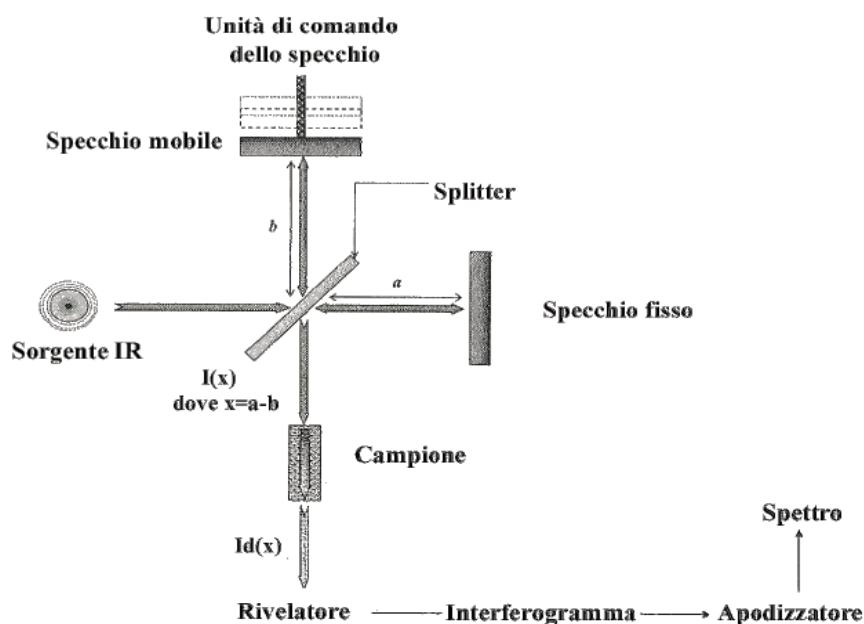


Figura 4.2. Schematizzazione del funzionamento di uno spettrofotometro FT-IR ⁽¹¹⁾.

Il raggio in uscita dalla sorgente IR è diviso da uno specchio semitrasparente, detto *splitter*, in due raggi, uno trasmesso e uno riflesso, che vengono sfasati riflettendo uno su uno specchio fisso e l'altro su uno specchio mobile, che si muove avanti e indietro a velocità costante. I due raggi vengono poi ricombinati e, dopo aver attraversato il campione, giungono al rivelatore generando l'interferogramma, ovvero la trasmittanza del campione in funzione del tempo. La

trasformata di Fourier trasforma poi l'interferogramma in uno spettro, ricavando la trasmittanza in funzione del numero d'onda.

Per le analisi svolte in questo studio è stato utilizzato uno spettrofotometro *Nicolet IS50 Thermoscientific*, mostrato in Figura 4.3.

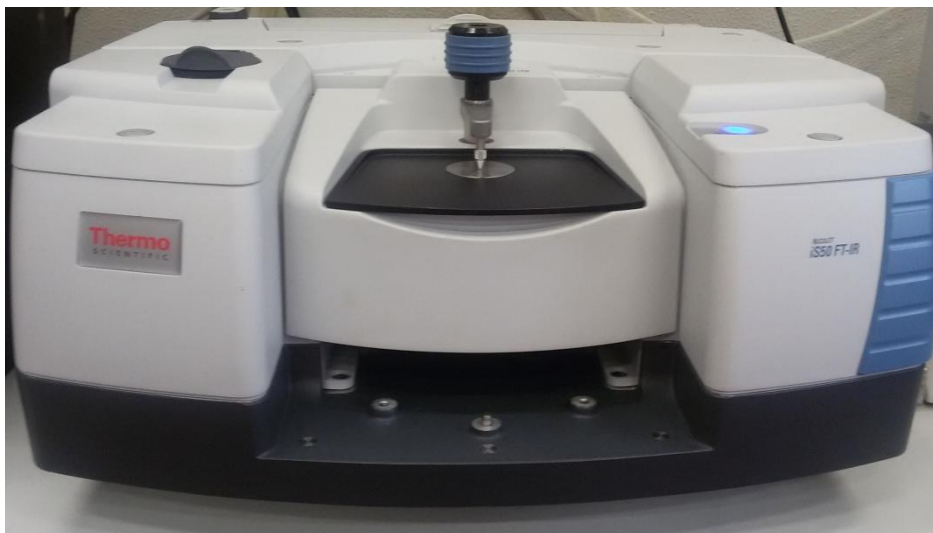


Figura 4.3. Spettrofotometro *Nicolet IS50 Thermoscientific*

Si distinguono due tipologie di analisi FT-IR: in trasmissione ed in riflettanza.

Nel primo caso il raggio attraversa completamente lo spessore del campione, mentre nel secondo colpisce solo la superficie, penetrando leggermente per uno spessore di $1 \div 5 \mu\text{m}$.

La trasmissione, quando applicabile, è la tecnica di prima scelta, perché fornisce spettri con buona risoluzione in tutto l'intervallo di lunghezze d'onda. In caso di materiali solidi il campione da testare viene preparato realizzando delle pastiglie da una miscela omogenea di materiale polverizzato e KBr anidro; per i campioni liquidi invece, se ne versa una goccia tra due pastiglie portacampione di NaCl, trasparenti per l'IR.

Per le analisi svolte in questo studio non è stato tuttavia applicato il metodo in trasmissione, data la difficoltà a formare pastiglie omogenee con KBr, nel caso dell'analisi dei campioni di schiuma da sottoporre a glicolisi, e nel caso dell'analisi dei campioni liquidi di prodotto di glicolisi per via della diversità fra varie acquisizioni del cammino ottico percorso, legato alle dimensioni della goccia depositata sulle pastiglie, che non consente il confronto quantitativo fra diversi spettri. L'analisi in riflettanza invece, limitandosi all'indagine della superficie dei campioni, garantisce una maggiore confrontabilità dei vari spettri, in caso vengano sottoposti ad un'analisi quantitativa.

Le analisi sono quindi state svolte in *riflettanza totale attenuata (ATR)*, tecnica che consiste nel porre il campione sulla superficie di un cristallo di materiale ad elevato indice di

rifrazione, come il diamante, in maniera tale che il raggio, riflettendosi all'interfaccia, venga attenuato dagli assorbimenti del materiale prima di essere inviato al detector.

Nello specifico, la tecnica è stata attuata con accessorio *Smart iTR* con cristallo in diamante in *single-bounce*, lasciando cioè riflettere il raggio una sola volta, e impostando 64 scansioni da 650 a 4000 cm^{-1} , con una risoluzione di 4 cm^{-1} .

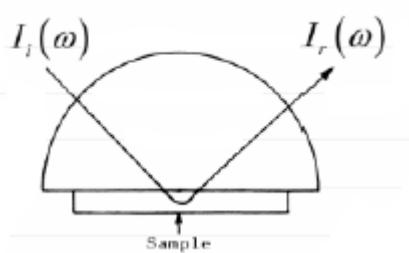


Figura 4.4. Rappresentazione di un elemento principale di un ATR.

La spettroscopia infrarossa fornisce prevalentemente informazioni qualitative sui composti, tuttavia può essere sfruttata anche per avere indicazioni quantitative. Si possono infatti effettuare misure di assorbanza considerando la legge di Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon b c = \log \frac{I_0}{I} \quad (4.4)$$

dove: A è l'assorbanza del campione; ε è il coefficiente di estinzione molare, espresso in $[\text{L}/\text{mol}\cdot\text{mm}]$, che dipende dalla lunghezza d'onda considerata ed è caratteristico di ogni materiale; b è il cammino ottico della radiazione, espresso in $[\text{mm}]$; c è la concentrazione della soluzione, espressa in $[\text{mol}/\text{L}]$, I è l'intensità della radiazione trasmessa, I_0 è l'intensità della radiazione incidente.

Ove necessario risalire alla concentrazione assoluta di un determinato gruppo funzionale, come nel caso dell'indagine del contenuto di trimero nei campioni di schiuma e di prodotto di glicolisi, il coefficiente di estinzione molare può essere calcolato con una taratura, effettuando delle prove di assorbanza di un determinato picco con diverse concentrazioni della soluzione e conoscendo il cammino ottico della radiazione.

Come verrà illustrato in dettaglio nei capitoli successivi, verranno effettuate misure di assorbanza di determinati picchi di interesse in relazione all'assorbanza di un picco di riferimento, cui si può associare una concentrazione costante, in maniera tale da poter rendere confrontabili fra loro misure effettuate su campioni differenti, in particolare su campioni prelevati a diversi istanti di tempo durante una reazione.

Si sottolinea che per ogni picco di cui si è seguito l'andamento dell'intensità in funzione della concentrazione, i valori di assorbanza netta, dati dalla differenza fra l'assorbanza massima del

picco e l'assorbanza relativa alla linea di base, sono stati ottenuti tracciando una linea di base tangente ai due minimi del picco, facendo attenzione a mantenere tali estremi della linea di base approssimativamente corrispondenti ad uno stesso intervallo di numeri d'onda per tutti gli spettri sottoposti a confronto.

4.2.2.2. Misura del numero di ossidrile

Per la misura del numero di ossidrile dei prodotti delle reazioni, simili a polioli, è stato utilizzato un metodo sperimentale, dotato di una maggiore velocità di risposta e facilità di impiego rispetto ai metodi più tradizionali, nonché di una discreta accuratezza. Il metodo si basa sull'uso di una retta di calibrazione, ottenuta riportando le assorbanze del picco nell'intervallo $3570\div 3200\text{ cm}^{-1}$, relativo a vibrazioni di stretching dei gruppi ossidrilici, di spettri IR acquisiti su campioni di glicoli e polioli a diverso numero di ossidrile, in funzione dei numeri di ossidrile corrispondenti. Si riportano di seguito i dati utilizzati per la costruzione della retta e l'equazione ottenuta tramite interpolazione dei punti, sottolineando che ove non presenti nelle schede tecniche delle sostanze utilizzate, i numeri di ossidrile sono stati ottenuti secondo la formula generale (4.1).

Tabella 4.1. Dati utilizzati per la costruzione della retta di calibrazione per la misura del numero di ossidrile.

glicole/poliolo	PM [g/mol]	f	nOH [mgKOH/g]	Intervallo n.d'onda linea di base	Area picco stretching OH
MEG	62,1	2	1808	3701-3005	52,364
DEG	106,1	2	1057	3701-3005	35,378
DPG	134,2	2	836	3701-3030	23,486
LUPRANOL 3530 (BASF)			555	3701-3030	16,467
LUPRANOL 3423 (BASF)			490	3701-3030	14,583
ISOEXTER 4537 (Coim.S.p.a)			350	3701-3030	12,376
ISOEXTER 3446 (Coim.S.p.a)			250	3701-3030	8,855
ISOTER 842 G (Coim.S.p.a)			160	3701-3030	2,983

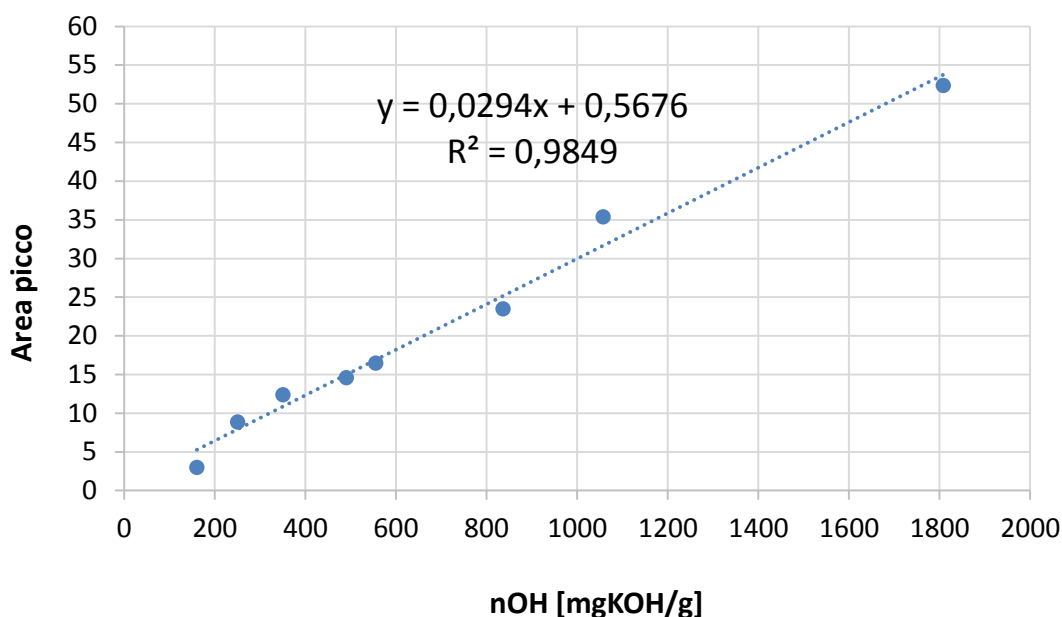


Figura 4.5. Retta di calibrazione per la misura del numero di ossidrilici dei prodotti di glicolisi.

Per ogni prodotto di reazione è stato dunque sufficiente acquisire uno spettro IR su un campione, misurare l'assorbanza del picco relativo alle vibrazioni dei gruppi ossidrilici in termini di area, essendo il picco piuttosto ampio, quindi utilizzare la retta di taratura per risalire alla misura del numero di ossidrilici.

4.2.2.3. Cromatografia a permeazione di geli (GPC) ^(18,24)

La cromatografia a permeazione di geli (GPC), o cromatografia ad esclusione sterica, è una cromatografia in fase liquida che si presta in modo particolare per analizzare composti ad alto peso molecolare ed alto punto di ebollizione quali i polimeri, che non possono essere analizzati tramite altre tecniche.

Tale tecnica è stata utilizzata in questo studio per l'analisi dei prodotti di glicolisi e la stima del loro peso molecolare medio, allo scopo di valutare il grado di avanzamento delle reazioni coinvolte nel processo.

La GPC implica la diffusione selettiva di molecole di soluto attraverso i pori riempiti con una fase mobile di un sistema a reticolo tridimensionale, quale un gel o un solido inorganico poroso.

Il tempo di ritenzione dipende dalle dimensioni delle particelle di soluto solvate rispetto alle dimensioni dei pori: le particelle i cui volumi sono più grandi delle dimensioni dei pori attraversano la colonna più rapidamente passando negli interstizi tra i grani; le particelle più piccole invece spendono tanto più tempo nei pori quanto minori sono le loro dimensioni.

È possibile definire un coefficiente di distribuzione K del soluto, indicante la frazione di pori disponibile per un determinato soluto come:

$$K = \frac{\text{volume dei pori disponibile per il soluto}}{\text{volume dei pori occupato dalla fase mobile}} \quad (4.5)$$

Il volume di ritenzione V_r di ogni soluto, dipendente dalle sue dimensioni e dalla porosità della colonna, viene dunque definito come:

$$V_r = V_0 + K \cdot V_p \quad (4.6)$$

dove V_0 è il volume interstiziale fra i grani, V_p è il volume dei pori e $0 < K < 1$.

Per le molecole in grado di penetrare tutti i pori si ha infatti $K=1$ e il volume di ritenzione:

$$V_r = V_0 + V_p \quad (4.7)$$

Per le molecole di dimensioni maggiori a tutti i pori si ha invece $K=0$, con volume di ritenzione:

$$V_r = V_0 \quad (4.8)$$

La Figura 4.6 riporta uno schema della strumentazione costituente la GPC.

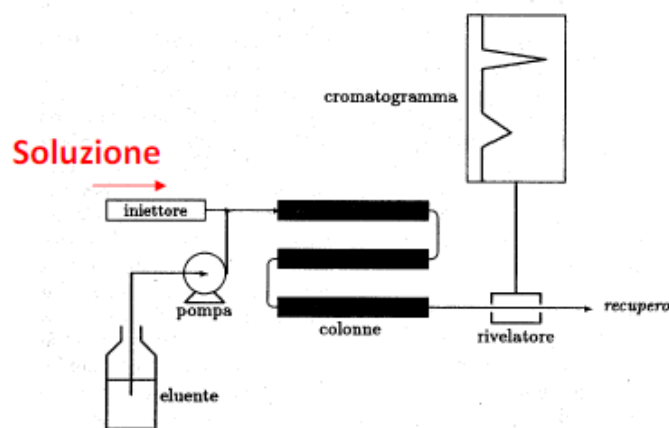


Figura 4.6. Schema della GPC ⁽²⁴⁾.

L'apparecchiatura utilizzata per questo studio si compone nello specifico delle seguenti unità:

- pompa per HPLC Jasco PU-980;
- valvola di iniezione Rheodyne con loop da 200 μ L;
- forno Knauer per la termostatazione delle colonne a $T=40^{\circ}\text{C}$;
- tre colonne in serie Phenogel 5 μ da 1000 A, 100 A e 50 A;
- rivelatore Jasco 830-RI ad indice di rifrazione, che misura in continuo la differenza d'indice di rifrazione tra il solvente puro e la soluzione che eluisce dalla colonna;

- elaboratore Jasco-Borwin versione 1.5.

Le condizioni applicate per l'iniezione dei campioni sono le seguenti:

- eluente: tetraidrofurano (THF, C_4H_8O) *CHROMASOLV Plus (Honeywell)* per HPLC ($\geq 99,9\%$)
- concentrazione soluzione: 1,5 % in peso;
- portata: 0,35 mL/min.

Il rivelatore dello strumento consente di costruire un cromatogramma, dato dalla concentrazione della specie in funzione del volume o tempo di ritenzione. Per stabilire una relazione fra tempo di ritenzione e peso molecolare è poi necessario effettuare una calibrazione della colonna o della serie di colonne utilizzate, eluendo composti a peso molecolare noto e riportando in un diagramma il logaritmo del peso molecolare in funzione del tempo di ritenzione osservato. Facendo uso di tale relazione sarà dunque possibile identificare il peso molecolare di composti incogniti attraverso il loro tempo di ritenzione.

È stata quindi costruita una curva di calibrazione mediante l'eluizione di campioni standard di polistirene di peso molecolare noto (*Fluka Analytical*), in concentrazione di 1,5 g/L in THF.

Si riportano di seguito il cromatogramma degli standard di polistirene, i dati utilizzati per la costruzione della curva e l'equazione risultante dall'interpolazione dei punti.

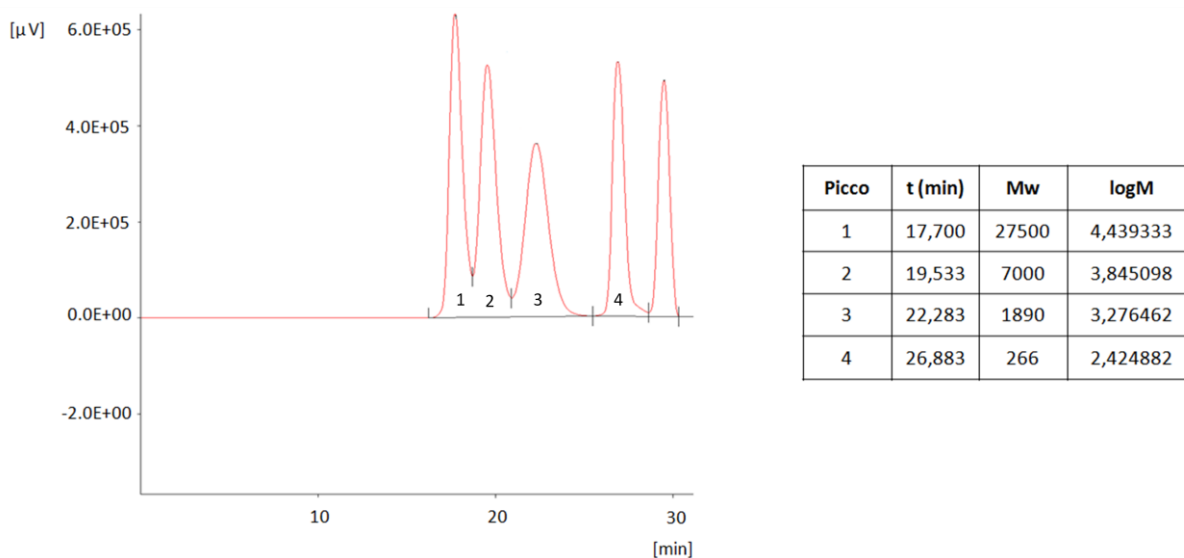


Figura 4.7. Cromatogramma degli standard di polistirene ed elenco dei dati utilizzati per la costruzione della curva di calibrazione del GPC.

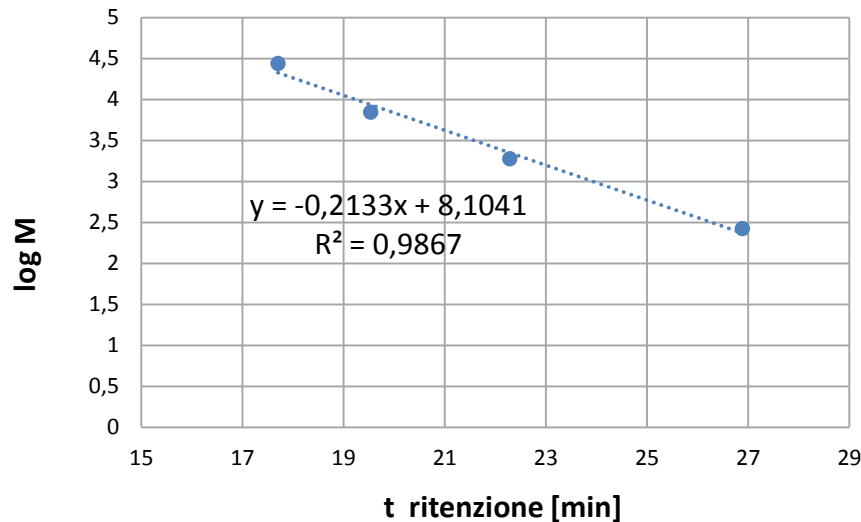


Figura 4.8. Curva di calibrazione del GPC.

4.2.2.4 Misura della viscosità tramite viscosimetro di Brookfield ⁽²⁵⁾

Le viscosità dei prodotti di glicolisi sono state misurate tramite viscosimetro di Brookfield, uno strumento digitale per la misura di viscosità di fluidi allo stato liquido, basato sulla rotazione a velocità angolare costante di una girante (un disco o un cilindro), all'interno di un fluido contenuto in una camera cilindrica. Lo strumento misura nello specifico il momento torcente necessario a vincere la resistenza al moto del fluido e lo correla successivamente alla viscosità. La viscosità infatti può essere intesa come la forza di attrito esercitata tra lamine di fluido che risultano in moto l'una contro l'altra in quanto poste nell'intercapedine fra una parete fissa e una parete mobile e si può definire come il rapporto fra lo sforzo di taglio esercitato sull'elemento mobile (correlabile al momento torcente) e il gradiente di velocità nel fluido:

$$\text{Viscosità } \mu = \frac{\text{Sforzo di taglio } \tau}{\text{Gradiente di velocità } \gamma} = \frac{\text{Velocità } v / \text{Distanza } x}{\text{Forza } F / \text{Superficie } A} = \frac{[\text{dyne/cm}^2]}{[1/\text{s}]} = [\text{Poise}] \quad (4.9)$$

Per amplificare i campi di viscosità esplorabili, a parità di velocità angolare della girante, l'apparecchio è dotato di giranti a diverso diametro con le quali si varia lo spessore dell'intercapedine fra girante e cilindro. In particolare, maggiore è la viscosità del prodotto, minore dovrà essere il diametro della girante.

Lo strumento utilizzato in questa tesi (Figura 4.9) è un viscosimetro *BROOKFIELD DV-I+*, dotato di set da 7 giranti RV adatto alle medie viscosità.

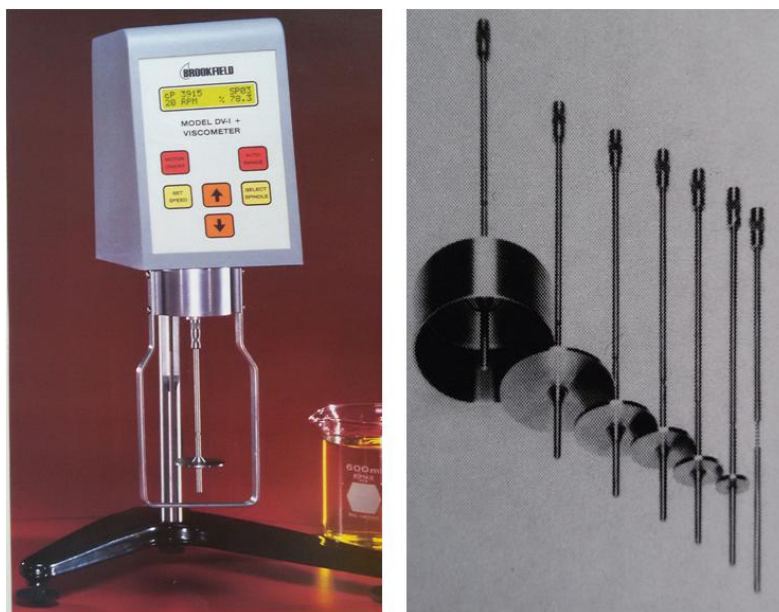


Figura 4.9. Viscosimetro BROOKFIELD DV-I+ con set di giranti RV.

Le misure sono state svolte su campioni di prodotto di 200 mL condizionati a 25°C, dal momento che tali prodotti vengono applicati nella sintesi di espansi a temperatura ambiente. Il controllo della temperatura in fase di misura è fondamentale, dato che la temperatura influenza in modo inversamente proporzionale la viscosità.

Si sottolinea che avendo sistematicamente osservato un aumento della viscosità del fluido nel corso della misura svolta a sollecitazione costante, fenomeno riconducibile a caratteristiche non newtoniane del fluido, si è scelto di riportare come valore definitivo della misura il primo valore rilevato.

Inoltre, avendo a che fare con campioni con viscosità molto diverse fra loro, per cui è stato necessario utilizzare una diversa geometria della girante per ogni misura, si è deciso di condurre tutte le misure ad una stessa velocità di rotazione, pari a 30 RPM, in modo da rendere le misure il più possibile confrontabili fra loro. Tale valore della velocità è stato scelto in quanto si è mostrato in grado di garantire l'affidabilità delle misure generando momenti torcenti inclusi nell'intervallo 20% ÷ 80% del fondo scala.

4.2.3. Strumenti e metodi di caratterizzazione delle schiume ottenute da prodotti di glicolisi

4.2.3.1 Caratterizzazione meccanica: prove di resistenza a compressione

Sono state testate le proprietà meccaniche delle schiume ottenute da prodotti di glicolisi effettuando prove di resistenza a compressione secondo la norma ISO 844 (2014), utilizzando il dinamometro Galdabini SUN 2500 rappresentato in Figura 4.10.



Figura 4.10. Dinamometro Galdabini SUN 2500.

Secondo la norma il test va eseguito su almeno 5 provini cubici o circolari, con una sezione minima di 25 cm^2 e massima di 230 cm^2 e spessore 50 mm. I provini vanno posti in posizione centrale fra i due piatti paralleli del dinamometro e compressi ad una velocità pari al 10% dello spessore iniziale al minuto. In realtà, date le ridotte dimensioni alle quali è stato necessario produrre i campioni di schiuma, per via delle modeste quantità di polioli di glicolisi disponibili, dai campioni sono stati ricavati provini cubici di lato $30 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$, i quali sono quindi stati compressi con una velocità pari a 3 mm/min.

Sempre secondo la norma, in base alla tipologia di curva sforzo-deformazione ottenuta, il valore della resistenza a compressione è dato:

- dal rapporto tra il carico massimo applicato e la superficie iniziale, se la curva presenta il massimo prima del 10% di deformazione;
- dal rapporto tra il valore del carico al 10% di deformazione e la superficie iniziale, se la curva non presenta un massimo oppure se esso è collocato oltre il 10% di deformazione.

Poiché i materiali in analisi sono anisotropi e mostrano celle allungate nella direzione di crescita, essendo ottenuti in libera crescita per mezzo di uno stampo chiuso su 5 lati, la norma stabilisce la necessità di effettuare la prova sia nella direzione parallela alla crescita della schiuma che in quella perpendicolare. Tuttavia la resistenza a compressione in direzione perpendicolare alla crescita della schiuma può essere ragionevolmente approssimata alla metà del valore misurato in direzione parallela, per cui in questo studio sono stati riportati solamente i risultati ottenuti per le misure condotte in direzione parallela.

Capitolo 5

Glicolisi di espansi rigidi poliisocianurici

Il presente capitolo riporta i risultati di uno studio sull'applicabilità del processo di glicolisi ai sistemi rigidi poliisocianurici, che include la valutazione degli effetti dei parametri di processo e la caratterizzazione chimico-fisica dei prodotti di reazione.

5.1. Primo esperimento di glicolisi di un sistema poliisocianurico

In prima istanza è stata testata l'applicabilità del processo di glicolisi ai sistemi poliisocianurici, la cui struttura altamente reticolata lasciava ipotizzare una maggiore difficoltà, se non addirittura l'impossibilità, a lasciarsi scindere da un glicole. Sulla base di tali presupposti si è deciso di operare in condizioni già consolidate in studi precedenti, coadiuvate dall'uso di reagenti e catalizzatori di efficacia ampiamente nota.

5.1.1. Materiali, reagenti e condizioni di reazione

La prima prova di glicolisi è stata condotta su una schiuma ad indice di isocianato 600, prodotta in laboratorio sulla base di una formulazione (riportata in Tabella 5.1) ottimizzata attraverso precedenti esperienze. Schiume ad indice tanto alto sono infatti ancora in fase di studio e non vengono prodotte su scala industriale.

Tabella 5.1. Formulazione della prima schiuma poliisocianurica.

Componenti		g
Poliolo	ISOEXTER PL4851	100
Catalizzatori	CATALYST LB	0,44
	DABCO K15	2,9
	DMCHA	0,84
	BL11	0,22
Siliconi	SIL RT0073	1,4
	TEGOSTAB B 84507	2,8
Espandenti	miscela iso-ciclopentano 70:30	28,79
	H2O	1
Isocianato	ISOCOM L	458

Quale reagente delle reazioni di transesterificazione e solvente dei prodotti è stato scelto il dipropilenglicole (DPG), sia perché presenta una solubilità verso i prodotti tale da dare una miscela di reazione omogenea, sia perché mostra i migliori tempi di dissoluzione e le migliori cinetiche di scomparsa di oligomeri ad alto PM fra tutti i polietilenglicoli e polipropilenglicoli.

Si è scelto inoltre di operare con un rapporto in peso glicole/schiuma abbastanza alto, pari a 60:40, in maniera tale da agevolare la dissoluzione della schiuma.

Come catalizzatore si è utilizzato acetato di potassio (KAc), in quanto forte catalizzatore di transesterificazione, sebbene non particolarmente selettivo, nonché catalizzatore di trimerizzazione, la cui presenza nel prodotto di reazione potrebbe dunque risultare utile ai fini del riuso di tale prodotto per la sintesi di una nuova schiuma ad alto indice di isocianato.

Si è utilizzata una quantità di catalizzatore pari a $15 \cdot 10^{-3}$ mol per ogni 100g di schiuma, ovvero una quantità leggermente superiore a quella dimostratasi efficace in precedenti studi su schiume poliuretatiche rigide, pari a $10 \cdot 10^{-3}$ mol ogni 100g di schiuma (⁵).

Per quanto riguarda le condizioni di reazione si è scelto di operare a pressione atmosferica, consentita dall'uso del condensatore a ricadere che minimizza la fuga del glicole, ed a una temperatura di 200 °C, che in presenza di catalizzatore dovrebbe consentire di raggiungere l'equilibrio di reazione in un tempo accettabile, senza favorire in modo consistente reazioni secondarie di pirolisi o di idrolisi.

Alle suddette condizioni, nel corso della fase di carico, si è osservata la completa e sufficientemente rapida dissoluzione della schiuma nel sistema solvente-catalizzatore, per cui si è proseguito con lo studio della reazione.

5.1.2. Analisi dei campioni di prodotto tramite spettroscopia FTIR

L'andamento della reazione è stato seguito mediante analisi tramite spettroscopia FTIR del prodotto al tempo 0 di reazione, corrispondente alla fine delle operazioni di carico della schiuma nel reattore, e al tempo finale, corrispondente a 3 ore di reazione. Gli spettri IR dei prodotti sono inoltre stati confrontati con lo spettro della schiuma originaria, come riportato in Figura 5.1.

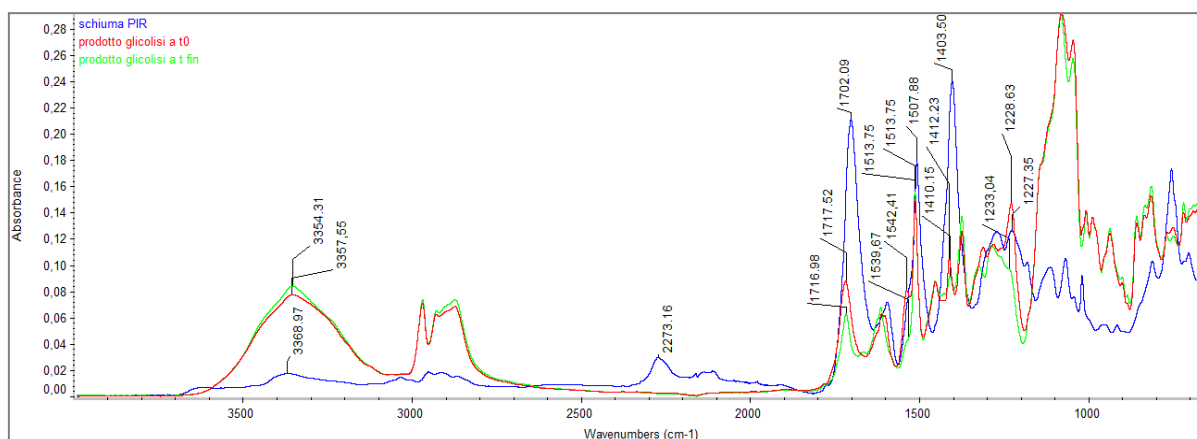


Figura 5.1. Spettri IR della schiuma, del prodotto di reazione al tempo 0 e del prodotto al tempo finale.

Si ricorda che lo spettrofotometro utilizzato è un *Nicolet IS50 Thermoscientific* e che gli spettri sono stati acquisiti in riflettanza totale attenuata (ATR), da 650 a 4000 cm^{-1} , con 64 scansioni e con una risoluzione di 4 cm^{-1} .

Nelle Tabelle 5.2 e 5.3 si riportano le analisi qualitative dei campioni di schiuma e di prodotto, ovvero le assegnazioni dei picchi ai segnali di vibrazioni di legami appartenenti a specifici gruppi funzionali, svolte in accordo con dati di letteratura ⁽¹²⁾.

Tabella 5.2. Assegnazione dei picchi IR di interesse della schiuma.

Numero d'onda [cm-1]	Assegnazione
2273	Stretching N=C=O gruppo isocianico
1702	Stretching C=O carbonile
1508	Stretching C=C anello aromatico
1404	Deformazione anello isocianurico
1227	Stretching C=O gruppo uretanico

Tabella 5.3. Assegnazione dei picchi IR di interesse del prodotto di glicolisi.

Numero d'onda [cm-1]	Assegnazione
3355	Stretching OH glicole
1718	Stretching C=O carbonile
1538	Stretching NH ammido II gruppo uretanico
1514	Stretching C=C anello aromatico
1412	Deformazione anello isocianurico
1229	Stretching C=O gruppo uretanico

Ai fini di un'analisi di tipo quantitativo dei campioni sono state misurate le altezze, o assorbanze, di alcuni picchi di interesse rispetto a linee di base opportunamente poste tangenti alle valli degli specifici picchi. Esiste infatti una proporzionalità fra assorbanza e concentrazione espressa dalla legge di Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon b c \quad (5.1)$$

dove A è l'assorbanza, ε il coefficiente di estinzione molare, b il cammino ottico e c la concentrazione. Il valore di altezza misurato risulta chiaramente influenzato dalla scelta dell'intervallo di numeri d'onda per la definizione della linea di base; d'altra parte la scelta di questo metodo presenta come vantaggio, rispetto all'uso di una linea di base orizzontale tracciata alla base dello spettro, il fatto di ridurre l'errore di misura dovuto alla sovrapposizione di picchi a numeri d'onda molto vicini.

Le altezze sono inoltre state misurate come altezze relative, ovvero come rapporti fra l'altezza assoluta dello specifico picco e l'altezza di un picco di riferimento, ovvero un segnale di vibrazione di un legame che non concorra in nessuna delle reazioni che avvengono, la cui altezza resta dunque costante. Come picco di riferimento si è scelto il picco corrispondente allo stretching C=C dell'anello aromatico dell'isocianato a 1510 cm^{-1} . Con questo sistema è possibile rendere confrontabili fra loro altezze di uno stesso picco misurate in spettri diversi, acquisiti su un campione di schiuma originaria e su campioni di prodotto di reazione prelevati a diversi istanti di tempo.

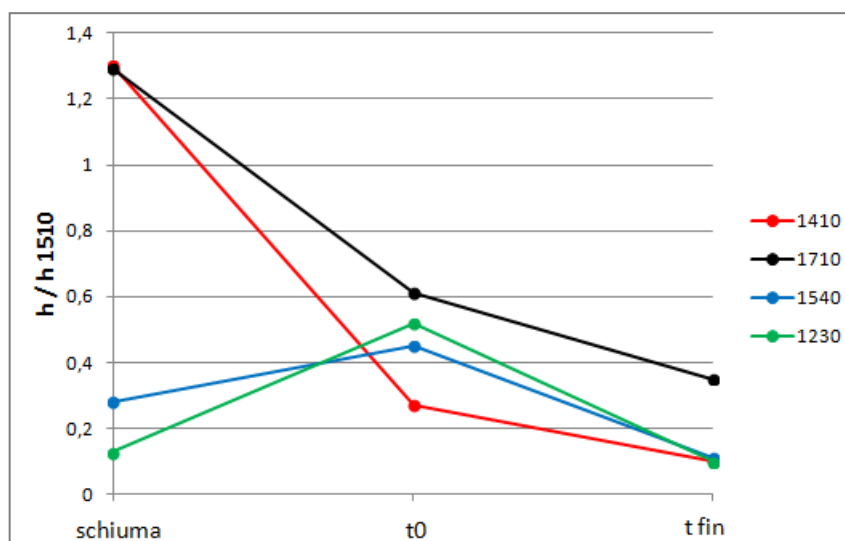
Tramite tale analisi quantitativa è stato possibile seguire l'andamento della reazione relativamente alla scomparsa o crescita di determinate specie, come riportato nelle Tabelle 5.4 e 5.5 e in Figura 5.2.

Tabella 5.4. Altezze dei picchi IR di interesse della schiuma.

N.d'onda picco	schiuma		
	range n. d'onda linea di base	h	h/h1510
1508 (riferimento)	1563,5 - 1461,3	0,161	
1404 (deformazione trimero)	1460,3 - 1345,1	0,209	1,30
1702 (C=O uretanico e trimero)	1765 - 1637,3	0,208	1,29
1538 (N-H uretanico)	1563,5 - 1461,3	0,045	0,28
1229 (C=O uretanico)	1249,6 - 1193,7	0,021	0,13

Tabella 5.5. Andamento, fra il tempo 0 e il tempo finale, delle altezze dei picchi di interesse del prodotto

N.d'onda picco	range n. d'onda linea di base	t0		t fin	
		h	h/h1515	h	h/h1515
1514 (riferimento)	1567,4 - 1489,3	0,112		0,116	
1412 (deformazione trimero)	1424,2 - 1395,7	0,030	0,27	0,012	0,10
1718 (C=O uretanico e trimero)	1775,6 - 1659,4	0,068	0,61	0,041	0,35
1538 (N-H uretanico)	1567,4 - 1489,3	0,050	0,45	0,013	0,11
1229 (C=O uretanico)	1252,5- 1193,7	0,058	0,52	0,012	0,10

**Figura 5.2.** Andamenti delle altezze relative dei picchi IR di interesse.

Si è osservato che le altezze dei picchi a ~ 1410 e ~ 1710 cm^{-1} , entrambi relativi al trimero, diminuiscono drasticamente passando dalla schiuma originaria al tempo 0, al quale la schiuma risulta già abbondantemente disciolta, e diminuiscono apprezzabilmente passando dal tempo 0 al tempo finale, ad indicare che tale specie reagisce e subisce una trasformazione. Parallelamente le altezze dei due picchi a ~ 1540 e ~ 1230 cm^{-1} , caratteristici del gruppo uretanico, aumentano passando dalla schiuma indisciolta al tempo 0, come ad indicare la formazione di nuovi gruppi, e poi diminuiscono dal tempo 0 al tempo finale, probabilmente a seguito del verificarsi di reazioni secondarie di idrolisi e pirolisi.

Tale esperimento ha dunque mostrato la fattibilità del processo di glicolisi su un sistema poliisocianurico altamente reticolato, avendo effettivamente osservato la dissoluzione della schiuma con formazione di un prodotto liquido omogeneo a temperatura ambiente. Ha inoltre stimolato un'ulteriore indagine relativamente alle reazioni a cui possono prendere parte gli anelli isocianurici facenti parte della struttura della schiuma.

5.2. Esperimenti su composto puro con struttura isocianurica

Al fine di chiarire le ragioni dell'apparente progressiva scomparsa del trimero nel corso delle reazioni di glicolisi, è stato necessario semplificare il sistema in esame conducendo la reazione su un composto puro, il *1,3,5 trifenilisocianurato* (TPIC), la cui struttura molecolare si riconduce alla struttura isocianurica presente nelle schiume (quest'ultima differisce solamente per un'ulteriore legame presente sull'anello aromatico dovuto all'utilizzo di un isocianato oligomerico).

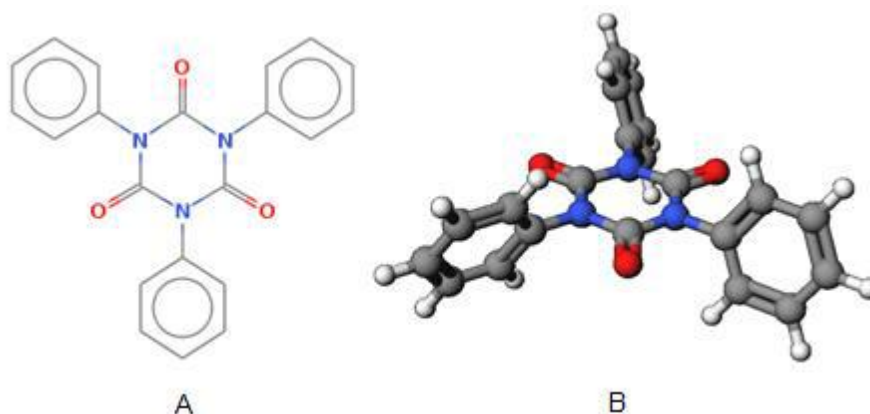


Figura 5.3. Struttura molecolare in 2D (A) e in 3D (B) del *1,3,5 trifenilisocianurato*.

Il TPIC è stato fatto reagire con DPG in rapporto molare DPG/TPIC=2:1, utilizzando come catalizzatore acetato di potassio in quantità pari all'1% in peso sul totale. Si specifica che tali quantità sono valori di tentativo, data la mancanza di informazioni cui fare riferimento in letteratura. La reazione è stata condotta in provetta, posta su piastra magnetica riscaldante impostata a 200°C. L'equipaggiamento utilizzato non prevede condensatore a ricadere a causa delle ridotte dimensioni del reattore, rese necessarie dalla piccolissima quantità di TPIC utilizzabile.

5.2.1 Analisi di campioni di prodotto tramite spettroscopia FTIR

L'andamento della reazione, condotta per 3 ore, è stato seguito analizzando tramite spettroscopia IR campioni di prodotto prelevati ogni 45 min. In tal caso gli spettri sono stati acquisiti in trasmissione per mezzo di pastiglie in NaCl, da 625 a 4000 cm^{-1} , con 64 scansioni e con una risoluzione di 4 cm^{-1} .

Si riportano di seguito gli spettri del composto puro e del prodotto di reazione al tempo 0 (fissato dopo alcuni minuti di riscaldamento, necessari per la dissoluzione della polvere di TPIC) e al tempo finale.

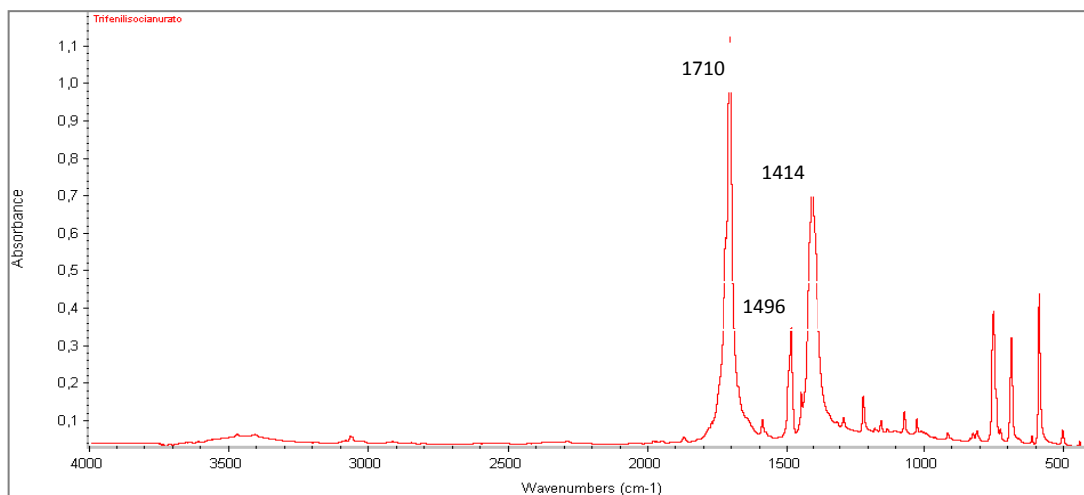


Figura 5.4. Spettro IR del trifenilisocianurato puro.

Tabella 5.6. Assegnazione dei picchi di interesse dello spettro IR del trifenilisocianurato puro.

Numero d'onda [cm ⁻¹]	Assegnazione
1710	Stretching C=O carbonile trimero
1496	Stretching C=C anello aromatico
1414	Deformazione anello isocianurico

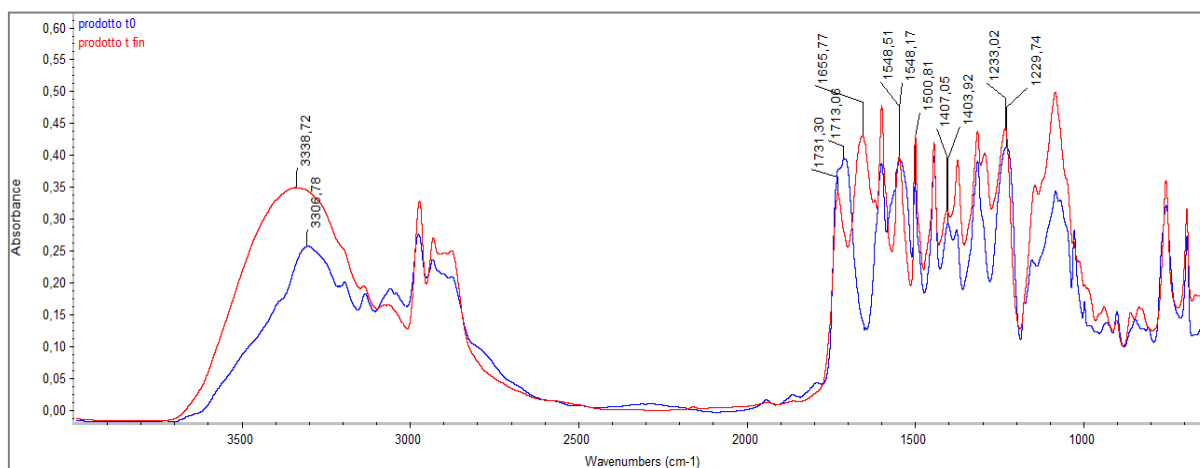


Figura 5.5. Spettri IR del prodotto di reazione al t₀ e al t_{fin}.

Un confronto qualitativo fra lo spettro del composto puro e gli spettri del prodotto evidenzia innanzitutto la comparsa nel prodotto di picchi a ~ 1730 , 1540 e 1230 cm^{-1} , caratteristici del gruppo uretanico.

La Figura 5.6. mostra inoltre un'analisi quantitativa dei campioni di prodotto svolta come illustrato per l'esperimento precedente, ovvero misurando le altezze di alcuni picchi di

interesse in relazione all'altezza del picco di riferimento a 1500 cm^{-1} , relativo allo stretching C=C degli anelli aromatici del trimero.

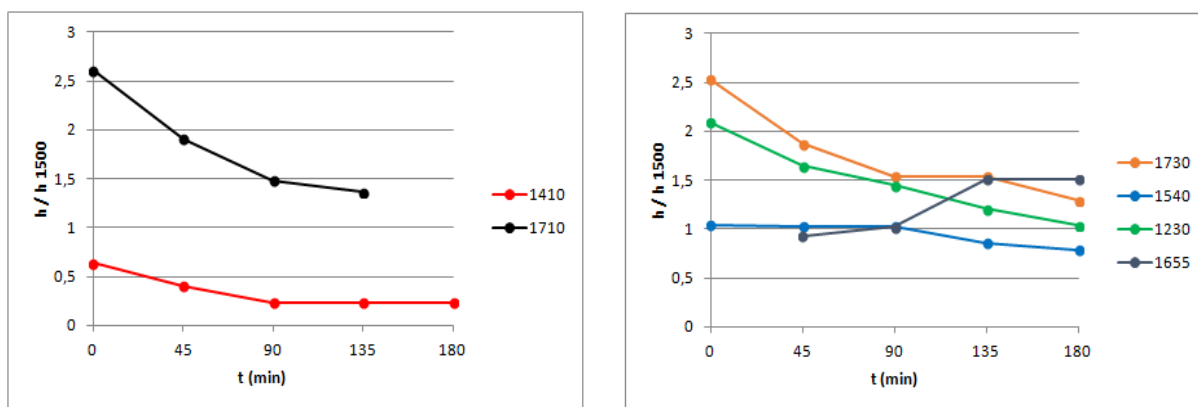
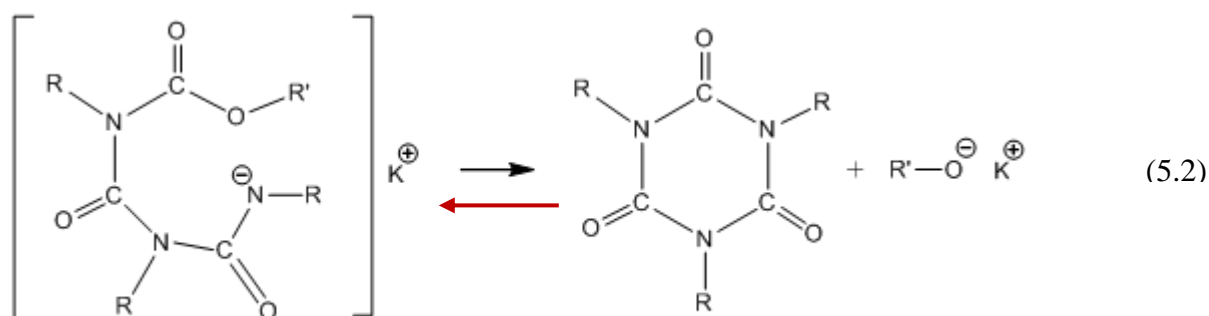


Figura 5.6. Andamenti, fra t_0 e t_{fin} , delle altezze dei picchi IR di interesse del prodotto.

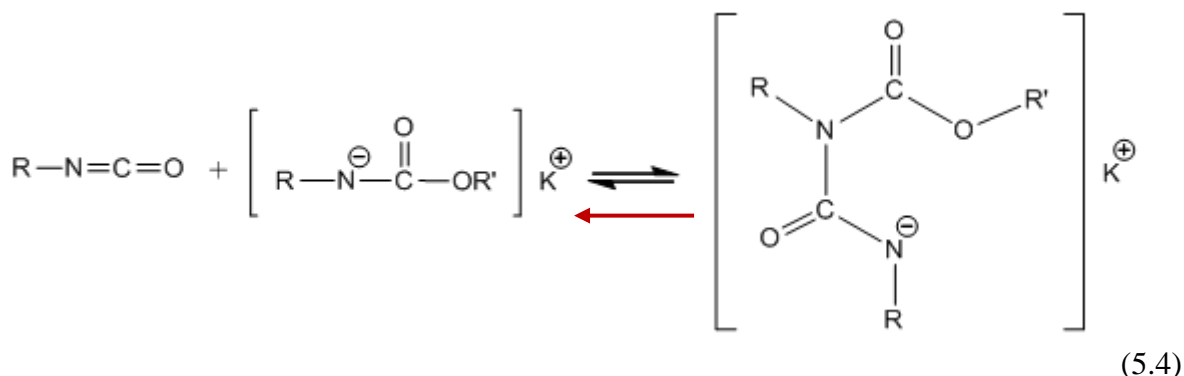
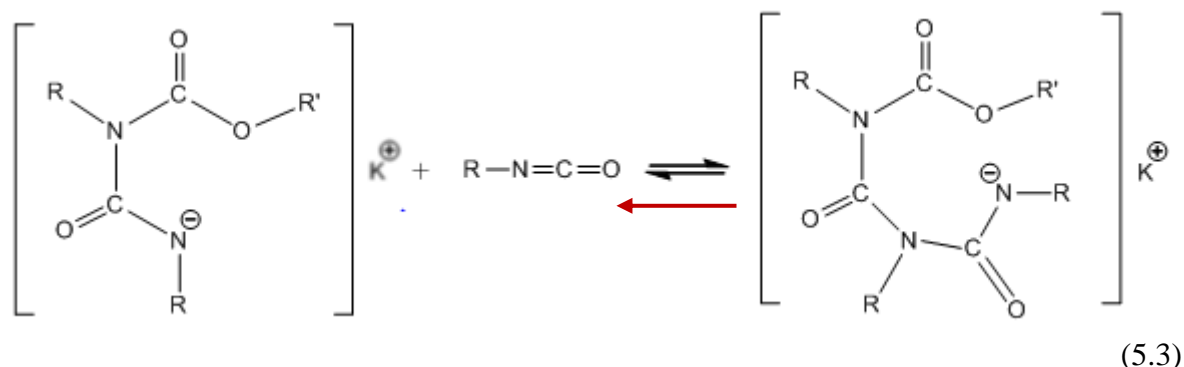
Nel corso della reazione si osserva dunque un'apprezzabile diminuzione delle altezze dei picchi a ~ 1410 e $\sim 1710\text{ cm}^{-1}$, entrambi relativi al trimero, fino al raggiungimento di un valore stabile per il primo e alla scomparsa a seguito di sovrapposizione con il picco a 1730 per il secondo.

Tali osservazioni hanno permesso di formulare un'ipotesi relativamente alla partecipazione del trimero nelle reazioni con glicole, secondo cui, ad alta temperatura e in presenza di KAc quale catalizzatore, può avvenire l'apertura dell'anello isocianurico con liberazione di gruppi isocianici secondo un meccanismo inverso rispetto a quello di trimerizzazione (reazione esotermica catalizzata da KAc), con conseguente reazione dei gruppi isocianici con i gruppi ossidrilici del glicole a formare gruppi uretanic. Si riporta di seguito il meccanismo ipotizzato.

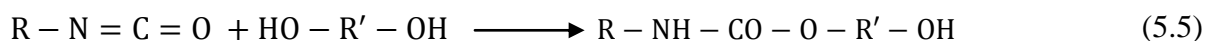
Inizialmente avviene l'apertura dell'anello isocianurico, a seguito dell'attacco da parte dell'atomo di ossigeno del catalizzatore ad un carbonio dell'anello, con formazione di un anione:



L'anione libera quindi un primo ed un secondo gruppo isocianico:



Ciascun gruppo isocianico reagisce infine con una molecola di glicole a dare un gruppo uretanico:



Per quanto riguarda i picchi a ~ 1730 , 1540 e 1230 cm^{-1} , attribuibili al gruppo uretanico, si osserva, a seguito della loro formazione, una progressiva diminuzione, probabilmente dovuta a reazioni secondarie di pirolisi e idrolisi. Una possibile conferma è data dalla crescita di un picco piuttosto ampio con assorbanza massima a $\sim 1655 \text{ cm}^{-1}$, che si è ipotizzato attribuibile a vibrazioni dei legami N-H di gruppi amminici variamente legati. Lo spettro IR dell'anilina (Figura 4.8.), ammina primaria con struttura simile a quella di ammine derivanti dai gruppi isocianici dell'anello isocianurico, mostra infatti un picco a $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ (dunque un numero d'onda molto vicino a quello osservato) che è stato ricondotto a vibrazioni del legame N-H secondo dati riportati in letteratura ⁽²⁶⁾.

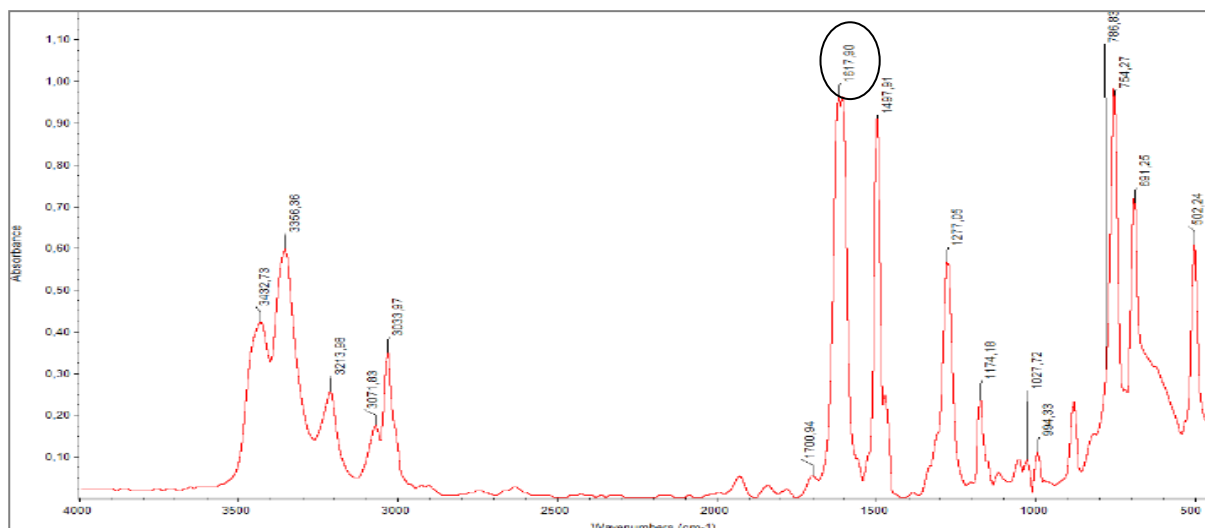


Figura 5.7. Spettro IR dell'anilina.

5.2.2 Influenza del catalizzatore

Per confermare il coinvolgimento dell'acetato di potassio nella reazione di apertura dell'anello isocianurico sopra ipotizzata, si è pensato di tentare la reazione con trifenilisocianurato puro in assenza di catalizzatore, ritenendo che qualora non si osservasse la formazione di gruppi uretanici, si potrebbe concludere che la reazione non avviene se non in presenza di catalizzatore, escludendo un'attivazione di tipo puramente termico. Studi precedenti svolti principalmente attraverso analisi termogravimetriche (¹⁶) hanno testato che gli anelli isocianurici decompongono a $\sim 500^{\circ}\text{C}$ generando tre molecole equivalenti di isocianato, ma non è da escludere che un trattamento prolungato a temperature inferiori possa sortire lo stesso effetto.

Le condizioni di reazione sono state leggermente variate rispetto all'esperimento precedente, portando il rapporto molare DPG/TPIC a 6:1 in maniera tale da compensare la perdite di DPG per evaporazione (si ricorda che l'operazione è stata svolta in assenza di condensatore). La reazione è stata quindi condotta per 1 ora e 30 min, assicurando una temperatura interna al sistema di $\sim 190\text{-}200^{\circ}\text{C}$, ed è stata studiata mettendo a confronto gli spettri IR acquisiti in trasmissione al tempo 0 e al tempo finale. Tali spettri sono riportati in Figura 5.8.

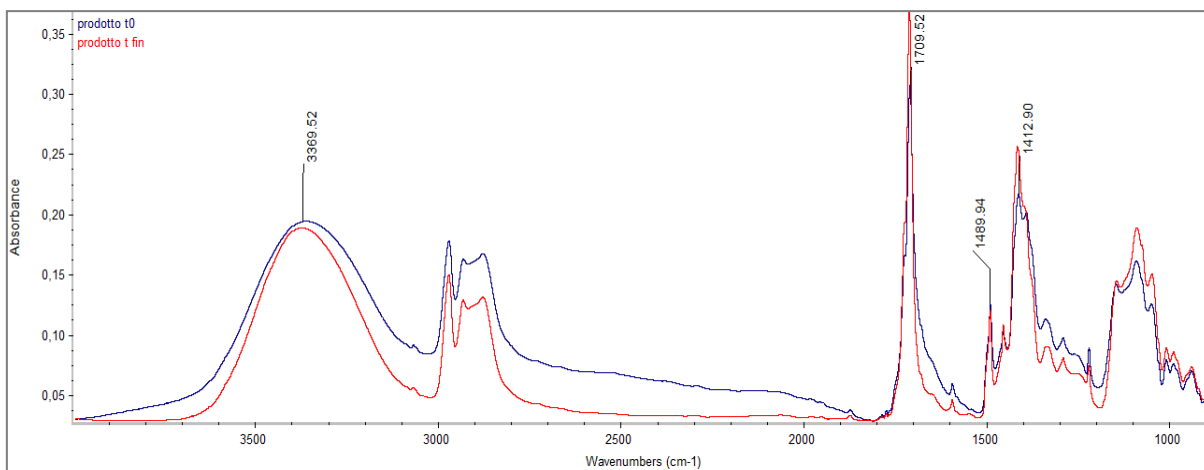
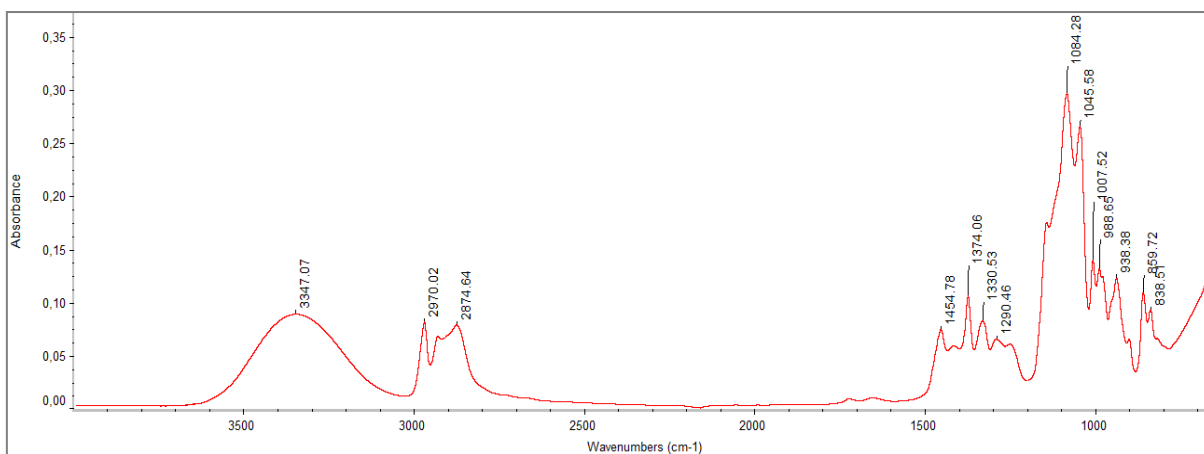
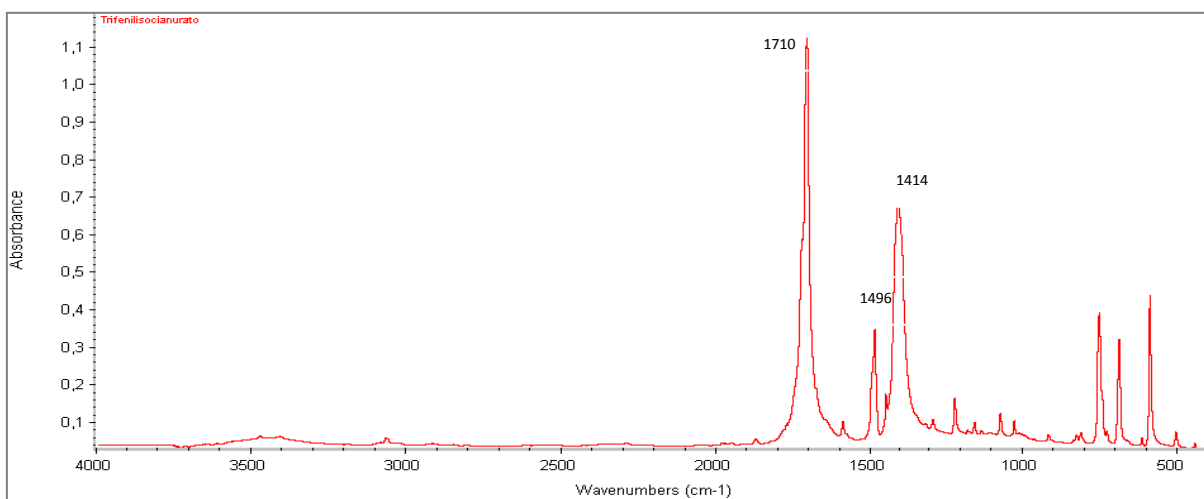


Figura 5.8. Spettri IR del prodotto di reazione senza catalizzatore al t0 e al t fin.

I due spettri risultano identici fra di loro, non mostrano picchi caratteristici del gruppo uretanico e la loro forma è sostanzialmente imputabile alla co-presenza di DPG e TPIC, i cui singoli spettri IR sono di seguito riportati per consentire il confronto.



A



B

Figura 5.9. Spettri IR del DPG (A) e del TPIC (B).

Si può dunque concludere che fra i due istanti di tempo analizzati non sia avvenuta reazione. Per testare il coinvolgimento del catalizzatore è stata quindi aggiunta una quantità di KAc pari al 2 % in peso della quantità di TPIC (valore stabilito in modo da utilizzare una quantità di catalizzatore, relativa al TPIC, simile a quella dell'esperimento precedente, fissata invece rispetto al totale). A seguito dell'aggiunta del catalizzatore si è osservato un immediato cambiamento di colore del sistema, da trasparente a marrone. Nello spettro IR di un campione prelevato dopo soli 15 min (Figura 5.10.) si è inoltre osservata la presenza dei picchi caratteristici del gruppo uretanico (~ 1730 , 1540 e 1230 cm^{-1}) e del picco a ~ 1655 attribuito a gruppi amminici.

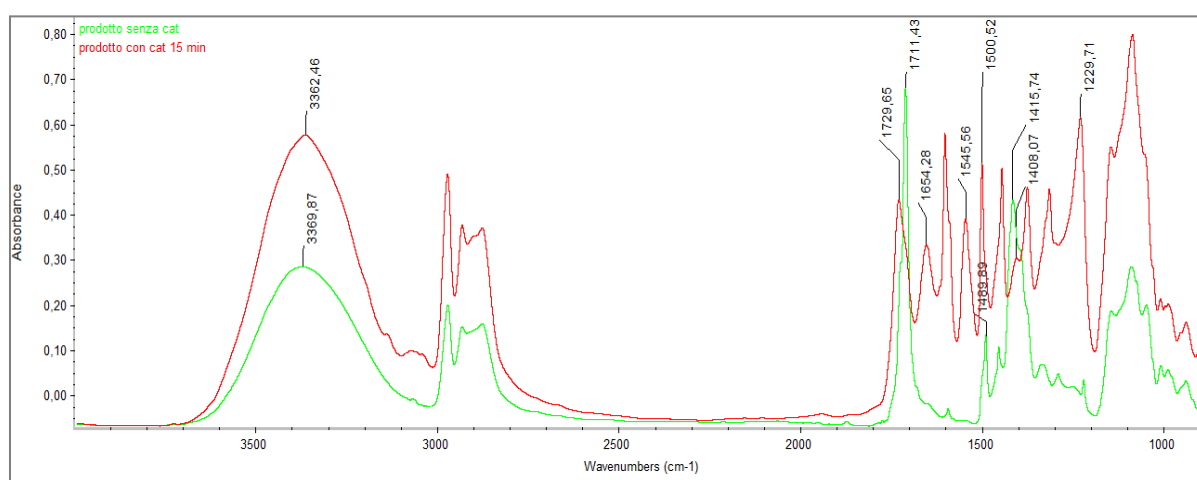


Figura 5.10. Spettri IR del prodotto di reazione senza KAc e del prodotto di reazione con KAc.

L'esperimento ha dunque effettivamente confermato l'ipotesi avanzata.

5.2.3 Ipotesi sul meccanismo complessivo del processo di glicolisi

A seguito delle precedenti osservazioni è stata formulata un'ipotesi sul meccanismo complessivo delle principali reazioni del processo di glicolisi che portano alla frammentazione della struttura altamente reticolata della schiuma poliisocianurica in prodotti a basso peso molecolare e struttura ramificata. Tale meccanismo è rappresentato in modo semplificato nelle Figure 5.11.A e 5.11.B.

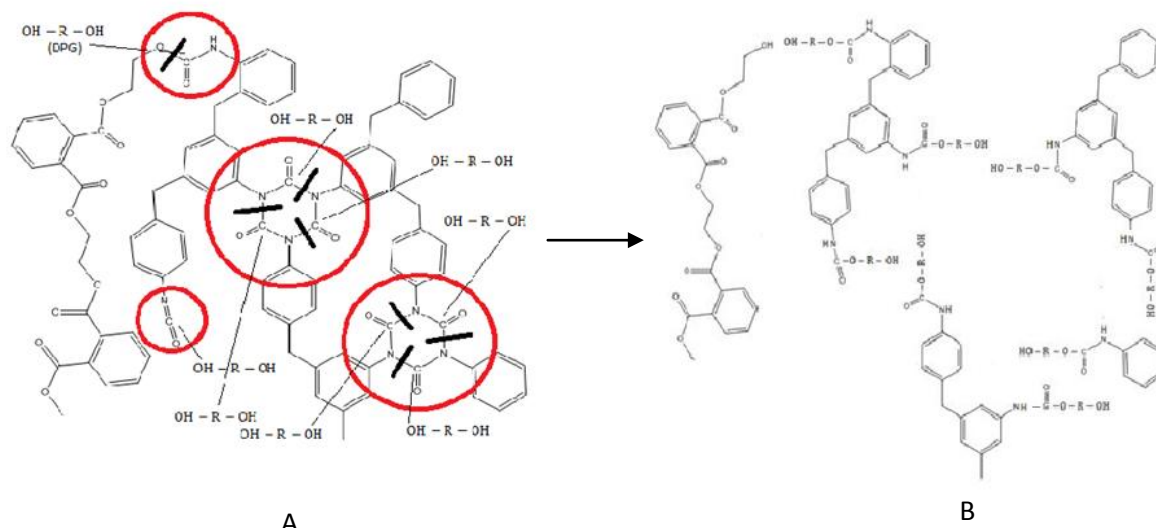


Figura 5.11. *Meccanismo complessivo del processo di glicolisi.*

La Figura 5.11.A mostra i possibili punti di rottura della struttura: in corrispondenza dei gruppi uretanici, a seguito di reazioni di transesterificazione con molecole di glicole e conseguente liberazione del poliolo originario; in tre punti di ciascun anello isocianurico, a seguito di decomposizione dello stesso a tre gruppi isocianici con conseguente reazione di tali gruppi con molecole di glicole. Gruppi isocianici liberi, spesso presenti nelle strutture dei poliisocianurati dato l'uso di un eccesso di isocianato nella sintesi, possono anch'essi reagire con glicole formando gruppi uretanici. A tali reazioni andrebbero poi aggiunte reazioni secondarie di idrolisi e pirolisi, le quali non vengono mostrate per semplificare la rappresentazione.

La Figura 5.11.B mostra invece la conversione della struttura in catene altamente ramificate a più basso peso molecolare.

5.3. Studio dell'effetto dei parametri del processo di glicolisi

Come illustrato nel capitolo 3, il risultato delle reazioni che prendono parte al processo di glicolisi dipende da diversi parametri quali: il tipo di glicole, il rapporto glicole/polimero, il tipo di catalizzatore, la quantità di catalizzatore e la temperatura. Per quanto riguarda il tipo di glicole, nel proseguire con lo studio del processo si è scelto di continuare a operare unicamente con DPG, data l'efficacia mostrata sia in studi precedenti relativi a schiume rigide poliuretatiche, sia nel primo esperimento eseguito su un espanso poliisocianurico.

Si è quindi preferito svolgere un'indagine più approfondita relativamente all'effetto di parametri quali il tipo di catalizzatore, la quantità di catalizzatore, il rapporto glicole/schiuma e la temperatura.

5.3.1 Sintesi della schiuma e calcolo della percentuale di trimero

Gli esperimenti di seguito illustrati sono stati condotti su una schiuma ad indice di isocianato 600, prodotta in laboratorio secondo una versione semplificata della formulazione precedentemente utilizzata, riportata in Tabella 5.7.

Tabella 5.7. *Formulazione della schiuma poliisocianurica.*

Componenti		g
Poliolo	ISOTER 842 G	100
Catalizzatori	KOSMOS 75 MEG	2,5
	DMCHA	0,8
Siliconi	SIL RT0073	1,5
	TEGOSTAB B 84507	2,8
Espandente	miscela isopentano/ciclopentano 70:30	6,5
Isocianato	ISOCOM M	254

Si è ritenuto opportuno effettuare una caratterizzazione chimica del prodotto così ottenuto, sia per comprendere il ruolo che la sintesi ha avuto sul polimero, sia al fine di mettere in relazione le strutture molecolari formatesi con i fenomeni osservati durante la glicolisi del materiale e analizzare in maniera critica i risultati ottenuti. In particolare, avendo osservato una riduzione della concentrazione di trimero nel corso del processo di glicolisi a seguito dell'apertura dell'anello isocianurico per effetto dell'alta temperatura e del catalizzatore, si è deciso di determinare la frazione di trimero nella schiuma prodotta, in maniera tale da avere a disposizione un valore di partenza. A tale scopo si è utilizzato un metodo, ottimizzato attraverso studi precedenti relativi alla sintesi e caratterizzazione chimico-fisica di espansi poliisocianurici ⁽¹²⁾, basato sull'analisi quantitativa dello spettro IR del materiale, ovvero sull'applicazione della legge di Lambert-Beer (Formola 5.1) che esprime la proporzionalità fra l'assorbanza della vibrazione di un certo legame chimico e la sua concentrazione. Il metodo consiste innanzitutto nell'individuare un picco caratteristico dell'anello isocianurico, in particolare si è scelto il picco a $\sim 1410 \text{ cm}^{-1}$ corrispondente alla deformazione dell'anello, ed un picco di riferimento relativo ad un legame che non concorra in alcuna delle reazioni che avvengono durante la sintesi o la glicolisi, individuato nel picco corrispondente allo stretching del legame C=C dell'anello aromatico dell'isocianato. Si effettua dunque il rapporto fra le assorbanze dei due picchi nello stesso spettro secondo la formula:

$$\frac{A_{1410}}{A_{1510}} = \frac{\varepsilon_{1410} \cdot b \cdot C_{trimero}}{\varepsilon_{1510} \cdot b \cdot C_{aromatici}} \quad (5.6)$$

che può essere riscritta, semplificando i cammini ottici ed esplicitando in funzione della concentrazione di trimero, come:

$$C_{trimero} = \frac{A_{1410}}{A_{1510}} \cdot \frac{\varepsilon_{1510}}{\varepsilon_{1410}} \cdot C_{aromatici} \quad (5.7)$$

Misurando dunque le assorbanze in termini di altezze dei due picchi nello spettro IR analizzato e noti il rapporto fra i coefficienti di estinzione molare e la concentrazione del riferimento, è possibile calcolare la concentrazione di trimero in termini di [*mol trimero/g schiuma*].

Il valore del rapporto fra i coefficienti di estinzione molare utilizzato è un valore sperimentale, tratto dalla documentazione del suddetto studio su sistemi poliisocianurici (¹²), in cui viene ricavato da una retta di calibrazione ottenuta riportando i valori di assorbanza di una serie di campioni di trifenisocianurato puro al variare della concentrazione. Avendo ottenuto sperimentalmente $\varepsilon_{1410}/\varepsilon_{1510} = 6,7$, si ha $\varepsilon_{1510}/\varepsilon_{1410} = 0,149$.

La concentrazione di anelli aromatici (presenti nel solo isocianato) in *mol/g totali di formulato* è stata calcolata sulla base della formulazione riportata in Tabella 4.7. secondo la formula:

$$C_{aromatici} = \frac{mol_{NCO} \cdot f_{NCO}}{g_{tot\ formulato}} \quad (5.8)$$

dove le moli di isocianato sono date dai grammi di isocianato divisi per il peso molecolare dell'isocianato, calcolato come:

$$PM_{NCO} = \frac{42 \cdot f_{NCO}}{\%_{NCO}} \cdot 100 = \frac{42 \cdot 2,85}{31} \cdot 100 = 386,13 \text{ g/mol} \quad (5.9)$$

Una volta acquisito lo spettro di un campione di schiuma e misurate come altezze le assorbanze dei due picchi di interesse, è stata dunque ricavata la concentrazione di trimero nella schiuma in termini di *mol/g schiuma*, quindi la percentuale in peso come:

$$\frac{g_{trimero}}{g_{schiuma}} \cdot 100 = \frac{mol_{trimero}}{g_{schiuma}} \cdot PM_{trimero} \cdot 100 \quad (5.10)$$

dove il peso molecolare del trimero, dato dal peso equivalente di 3 gruppi isocianici, è calcolato come:

$$PM_{trimero} = P_{eq,NCO} \cdot 3 = \frac{PM_{NCO}}{f_{NCO}} \cdot 3 = 406,5 \text{ g/mol} \quad (5.11)$$

Lo spettro IR del campione di schiuma è riportato in Figura 5.12 ed i risultati dei calcoli sopra illustrati sono riportati in Tabella 5.8.

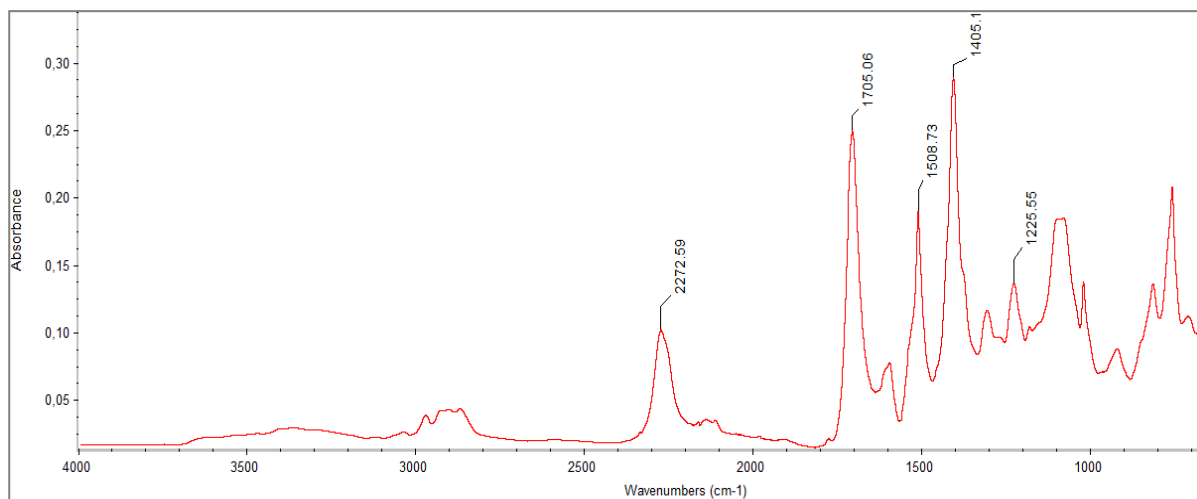


Figura 5.12. Spettro IR della schiuma poliisocianurica.

Tabella 5.8. Calcolo della frazione di trimero nella schiuma.

C aromatici [mol/g formulato]	h 1410	h 1510	C trimero [mol/g schiuma]	g trimero/g schiuma (%)
0,0051	0,226	0,118	0,0015	59,2

Una percentuale di trimero nella schiuma pari a ~60% risulta un valore coerente con quelli osservati in altri studi su espansi poliisocianurici ad alto indice di isocianato (¹¹).

Si sottolinea che tale valore è relativo all'analisi di un campione di materiale prelevato in un punto interno centrale di uno dei campioni di schiuma, per cui rappresenta la percentuale massima di trimero presente nella schiuma, dal momento che si ritiene che il punto centrale di una schiuma in crescita, raffreddandosi più lentamente, sia soggetto alla formazione di una maggiore quantità di trimero.

5.3.2 Effetto del tipo di catalizzatore - esperimenti con titanio(IV)-n-butossido

Per quanto riguarda lo studio dell'effetto del tipo di catalizzatore si è pensato di testare l'uso di un composto organometallico quale il titanio-n-butossido, in quanto studi svolti in precedenza su schiume poliuretaniche (⁵) hanno dimostrato che tale catalizzatore è molto selettivo nei confronti delle reazioni di transesterificazione e riduce notevolmente lo sviluppo di reazioni secondarie di idrolisi.

In accordo con tali studi, nella preparazione di una prima reazione, il suddetto catalizzatore è stato dosato in quantità pari a $10 \cdot 10^{-3}$ mol ogni 100 g di schiuma. Per confronto con la reazione svolta con acetato di potassio, il rapporto DPG/schiuma è stato fissato a 60:40 e la

temperatura interna al sistema è stata mantenuta a 200°C. Tuttavia, già durante la fase di carico della schiuma, tali condizioni di reazione non si sono mostrate sufficienti a garantire un'agevole dissoluzione della schiuma, per cui il rapporto glicole/schiuma è stato portato a 75:25 osservando un leggero miglioramento del processo.

A partire dal tempo 0 (corrispondente al tempo di fine carico) il sistema è stato fatto reagire per 7 ore, durante le quali tuttavia non si è osservata un'adeguata solubilizzazione della schiuma, ottenendo un prodotto non omogeneo costituito da una fase solida sospesa in un liquido.



Figura 5.13. Prodotto della glicolisi condotta con titanio-*n*-butossido come catalizzatore.

Avendo a che fare con un prodotto bifasico, di composizione non omogenea, non è stato poi possibile seguire l'andamento della reazione per mezzo di un'analisi quantitativa di spettri IR di campioni prelevati a diversi istanti di tempo. Le misure di assorbanza dei vari picchi dello spettro dipendono infatti fortemente dalle concentrazioni delle specie, che si possono ragionevolmente ipotizzare molto diverse fra un campione e l'altro (sono state osservate evidenti differenze anche fra spettri di campioni distinti prelevati in uno stesso istante di tempo), ragione per cui non è stato possibile individuare degli andamenti nel tempo dei picchi di interesse che risultassero chiari e significativi.

É stato quindi effettuato un ulteriore tentativo sottoponendo il prodotto ottenuto ad una seconda reazione, condotta aggiungendo catalizzatore fino a raggiungere un rapporto catalizzatore/schiuma pari a $100 \cdot 10^{-3}$ mol/ 100 g e aumentando la temperatura interna del sistema fino a ~215°C. Al termine di 4 ore di reazione si è ottenuto un prodotto più fluido ma non ancora omogeneo.

La reazione è stata quindi portata avanti per 3 ore aggiuntive aumentando la temperatura interna a $\sim 230^{\circ}\text{C}$ ed al termine di questa fase si è ottenuto un prodotto liquido e sufficientemente omogeneo.

Dall'osservazione degli esperimenti svolti non risulta chiaro il ruolo che il titanio-n-butossido assume nelle reazioni in gioco, ovvero se esso favorisca le sole reazioni di transesterificazione, come si ritiene più probabile, o contribuisca anche alle reazioni di apertura degli anelli isocianurici. In ogni caso l'applicazione di titanio-n-butossido alla glicolisi di sistemi poliisocianurici sembra richiedere l'uso di un quantitativo di catalizzatore, in termini di mol/100 g di schiuma, decisamente maggiore rispetto all'acetato di potassio, nonché una temperatura notevolmente più alta e tale da favorire il concorrere di reazioni di pirolisi. L'attuazione di un simile processo su scala industriale risulterebbe dunque estremamente svantaggiosa, soprattutto in ragione dell'uso di una quantità di titanio-n-butossido in termini di massa pari a $\sim 35\text{g}/100\text{g}$ di schiuma, che riscalata per centinaia di Kg di materiale, comporterebbe costi eccessivi. Si è deciso dunque di non approfondire lo studio su tale catalizzatore e di continuare a condurre gli esperimenti facendo uso di acetato di potassio.

5.3.3 Effetti dei rapporti catalizzatore/schiuma e glicole/schiuma

L'indagine sull'effetto dei parametri del processo di glicolisi è stata portata avanti focalizzando l'attenzione sul rapporto catalizzatore/schiuma e sul rapporto glicole/schiuma.

In particolare si è voluto valutare l'effetto della variazione di tali fattori sulle caratteristiche del prodotto di glicolisi, un prodotto liquido a temperatura ambiente e terminante con gruppi contenenti idrogeni attivi, simile ad un poliolo, le cui caratteristiche più importanti ai fini del riuso nella sintesi di un nuovo espanso, sono il numero di ossidrilie e la viscosità. Come già accennato, un alto numero di ossidrilie del prodotto di glicolisi, imputabile all'uso di un elevato rapporto glicole/schiuma allo scopo di raggiungere un alto grado di transesterificazione del polimero, comporta, in fase di sintesi di nuova schiuma, la formazione di strutture polimeriche rigide e fragili, a seguito della diretta interazione del glicole in eccesso a basso molecolare con isocianati polimerici. D'altra parte, l'uso di un rapporto glicole/schiuma più basso in fase di glicolisi, tale da dare un prodotto con numero di ossidrilie più basso, può causare un aumento considerevole della viscosità del prodotto, con svantaggi quali un mescolamento non adeguato del poliolo con gli altri componenti del formulato in fase di sintesi e la produzione, anche in questo caso, di un prodotto troppo rigido.

Altro obiettivo dello studio è stato quello di evidenziare eventuali differenze nell'andamento delle reazioni che prendono parte al processo di glicolisi, dovute alla variazione dei suddetti parametri.

Ancora una volta, l'andamento delle reazioni è stato seguito effettuando un'analisi quantitativa degli spettri IR di campioni di prodotto prelevati a intervalli di tempo regolari (ogni 30 min), attraverso la misura delle assorbanze di alcuni picchi di interesse, in termini di altezze relative ad un picco di riferimento.

Per quanto riguarda la quantità di catalizzatore, si è intrapreso lo studio effettuando le prime prove con $10 \cdot 10^{-3}$ moli di KA per ogni 100 g di schiuma alimentata, rapporto che fa riferimento a quantità utilizzate in studi precedentemente svolti sull'influenza del catalizzatore nella glicolisi di espansi rigidi poliuretanicici⁽⁵⁾. Successivamente sono state svolte altre prove decuplicando la quantità di catalizzatore in gioco e portandola a $100 \cdot 10^{-3}$ moli per ogni 100 g schiuma, allo scopo di evidenziare il più possibile un eventuale effetto del parametro in esame sulle caratteristiche del prodotto.

Il rapporto glicole/schiuma è stato invece variato su tre livelli, partendo da un valore alto, pari a 75:25 e scendendo a 60:40 e 45:55.

La temperatura, anche in questa fase dello studio, è stata mantenuta costante e pari a 200°C.

L'organizzazione delle prove è riportata in Tabella 5.9.

Tabella 5.9. Organizzazione delle prove di glicolisi su schiuma poliisocianurica.

$\frac{10 \text{ mmol KAC}}{100 \text{ g schiuma}}$	$\frac{100 \text{ mmol KAC}}{100 \text{ g schiuma}}$
(1) DPG/schiuma = 75/25	(4) DPG/schiuma = 75/25
(2) DPG/schiuma = 60/40	(5) DPG/schiuma = 60/40
(3) DPG/schiuma = 45/55	(6) DPG/schiuma = 45/55

5.3.3.1 Analisi e confronto degli andamenti delle reazioni (1), (2) e (3)

Il primo gruppo di prove è stato condotto mantenendo fisso il rapporto catalizzatore/schiuma al livello 1, pari a $10 \cdot 10^{-3}$ mol di KAc/100 g di schiuma, e lasciando variare sui tre livelli - 75:25, 60:40 e 45:55 - il rapporto glicole/schiuma, allo scopo di evidenziare l'influenza di una variazione di quest'ultimo parametro.

In tutti e tre i casi si è osservata la completa e sufficientemente rapida dissoluzione della schiuma nel sistema preriscaldato glicole-catalizzatore. Si sottolinea tuttavia che nei primi esperimenti effettuati, avendo regolato la portata di carico della schiuma sulla base della velocità di dissoluzione, sono stati necessari tempi di carico progressivamente crescenti passando da rapporto glicole/schiuma 75:25 a 45:55, avendo a che fare con quantità di materiale da caricare progressivamente maggiori e quantità di solvente minori. In esperimenti successivi tuttavia, avendo osservato che le reazioni raggiungono un buon grado di avanzamento già durante la fase di carico, i tempi di carico delle tre diverse reazioni sono stati eguagliati e portati a 45 min, rendendo i tempi di reazione ed i risultati osservati confrontabili fra loro.

Si riporta di seguito il confronto fra le tre reazioni relativamente agli andamenti delle assorbanze di determinati gruppi e legami chimici.

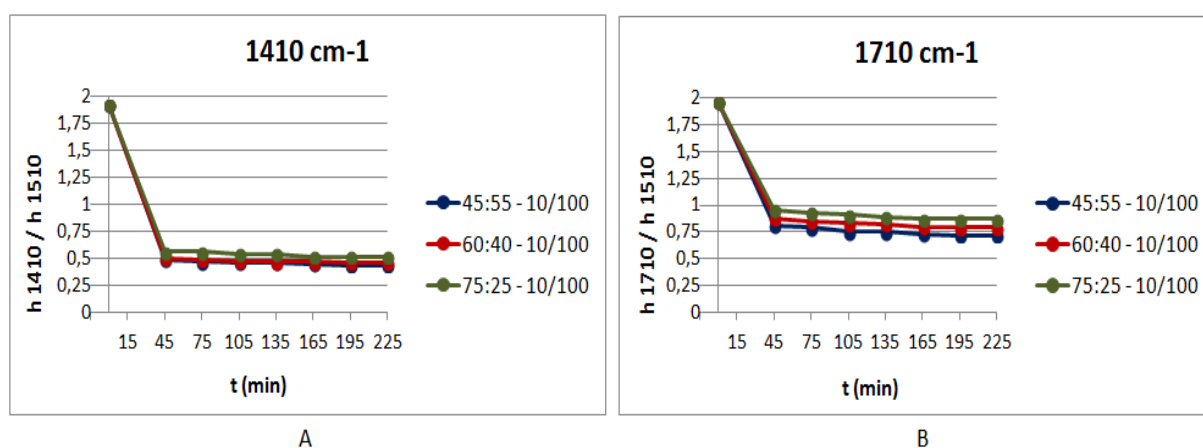


Figura 5.14. A. Andamenti dell'assorbanza del picco a $\sim 1410\text{ cm}^{-1}$ per le tre reazioni (1), (2) e (3).
 B. Andamenti dell'assorbanza del picco a $\sim 1710\text{ cm}^{-1}$ per le tre reazioni (1), (2) e (3).

Le Figure 5.14.A e 5.14.B mostrano andamenti decrescenti delle altezze dei picchi a ~ 1410 e 1710 cm^{-1} , relativi rispettivamente alle deformazioni dell'anello isocianurico e alla vibrazione dei C=O dello stesso, ed evidenziano che la maggior parte delle reazioni che portano alla scomparsa del trimero avvengono durante la fase di carico, proseguendo poi più lentamente fino al termine della reazione. Si osserva che la conversione della specie nelle tre diverse condizioni di reazione risulta sostanzialmente simile. Valori leggermente più bassi delle assorbanze e dunque delle concentrazioni della specie si possono osservare (in particolare in corrispondenza del tempo 0) nel caso del rapporto glicole/schiuma 45:55, probabilmente per il fatto che al diminuire del rapporto glicole/schiuma la concentrazione di KAc nel sistema aumenta, dato che il rapporto catalizzatore/schiuma viene mantenuto costante.

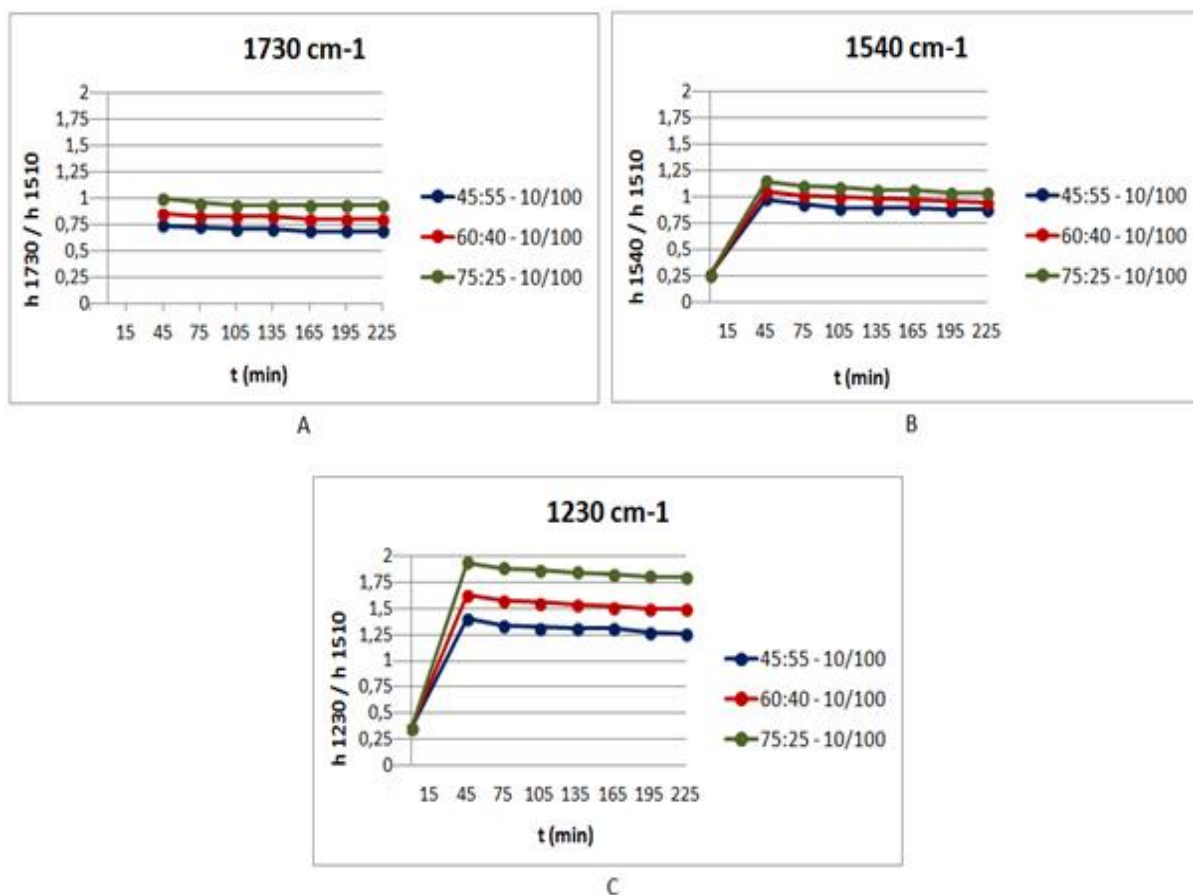


Figura 5.15. A. Andamenti dell'assorbanza del picco a $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ per le reazioni (1), (2) e (3).
 B. Andamenti dell'assorbanza del picco a $\sim 1540\text{ cm}^{-1}$ per le reazioni (1), (2) e (3).
 C. Andamenti dell'assorbanza del picco a $\sim 1230\text{ cm}^{-1}$ per le reazioni (1), (2) e (3).

Le Figure 5.15.A, 5.15.B e 5.15.C mostrano gli andamenti delle altezze dei picchi a ~ 1730 , 1540 e 1230 cm^{-1} , relativi rispettivamente alle vibrazioni del C=O del gruppo uretanico, dell'N-H del gruppo uretanico e di nuovo del C=O del gruppo uretanico. I grafici mostrano un'iniziale drastico aumento delle concentrazioni di gruppi uretanici, osservabile fra la condizione di schiuma indisciolta e il tempo 0 (o tempo di fine carico) e spiegabile con la reazione fra glicole libero e gruppi isocianici derivanti dalla rottura degli anelli isocianurici. Tale aumento risulta maggiore al crescere del rapporto glicole/schiuma, probabilmente grazie alla maggiore concentrazione di glicole nel sistema, che spinge l'equilibrio di reazione verso i prodotti e garantisce una maggiore mobilità delle specie. A partire dal tempo 0 si osserva invece una progressiva diminuzione della concentrazione di gruppi uretanici, probabilmente a causa di reazioni di pirolisi (dovute all'alta temperatura) e di idrolisi (dovute alla presenza di umidità nella schiuma e nel glicole) che avvengono a velocità maggiore rispetto alla reazione di formazione.

5.3.3.2 Analisi e confronto degli andamenti delle reazioni (4), (5) e (6)

Il secondo gruppo di prove è stato condotto portando il rapporto catalizzatore/schiuma al livello 2, pari a $100 \cdot 10^{-3}$ mol di KAc/100 g di schiuma, e lasciando variare sui tre livelli - 75:25, 60:40 e 45:55 - il rapporto glicole/schiuma, allo scopo di evidenziare l'influenza sia della variazione del rapporto glicole/schiuma, sia della variazione del rapporto catalizzatore/schiuma tramite confronto con il primo set di reazioni.

Pur avendo nuovamente osservato tempi di carico progressivamente crescenti passando da rapporto glicole/schiuma 75:25 a 45:55, gli esperimenti sono stati ripetuti eguagliando i tempi di carico per le tre reazioni e portandoli a 45 min, in modo da rendere confrontabili i tempi di reazione ed i risultati ottenuti.

Si riportano di seguito gli andamenti delle reazioni, monitorati attraverso la misura delle altezze dei picchi di interesse di spettri IR acquisiti su campioni di prodotto prelevati ogni 30 min.

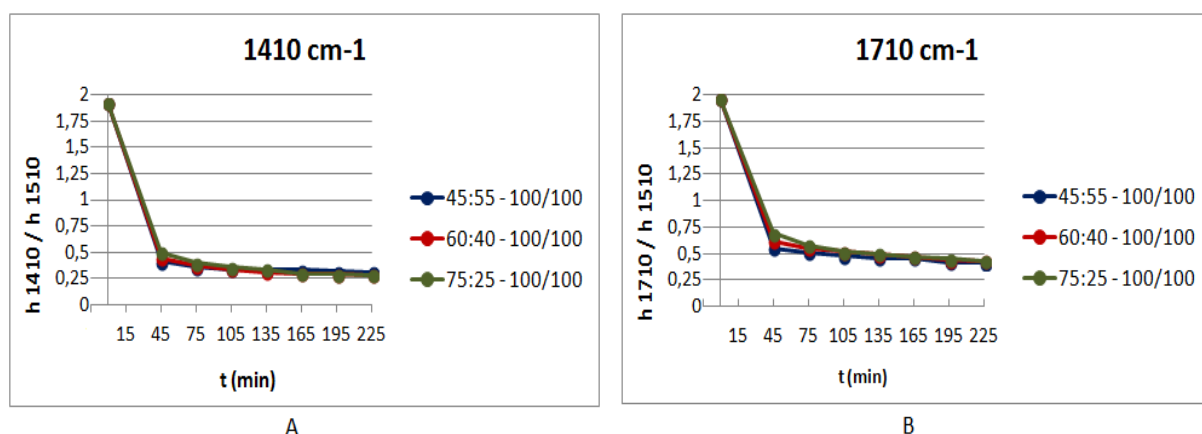


Figura 5.16. A. Andamenti dell'assorbanza del picco a $\sim 1410 \text{ cm}^{-1}$ per le reazioni (4), (5) e (6).
B. Andamenti dell'assorbanza del picco a $\sim 1710 \text{ cm}^{-1}$ per le reazioni (4), (5) e (6).

Le figure 5.16.A e 5.16.B mostrano conversioni del trimero maggiori rispetto a quelle osservate per reazioni condotte con minore quantità di KAc (Figure 5.14.A e 5.14.B), confermando l'importante ruolo svolto dal catalizzatore nelle reazioni di rottura degli anelli isocianurici. Le reazioni si mostrano in ogni caso più rapide nella fase iniziale e presentano andamenti simili per le tre diverse condizioni sperimentate. Lievi differenze si evidenziano principalmente al tempo 0 di reazione, con conversioni del trimero maggiori al diminuire del rapporto glicole/schiuma, ovvero passando da 75:25 a 45:55, fenomeno spiegabile, come già accennato, con la presenza di una maggiore concentrazione di catalizzatore nel sistema.

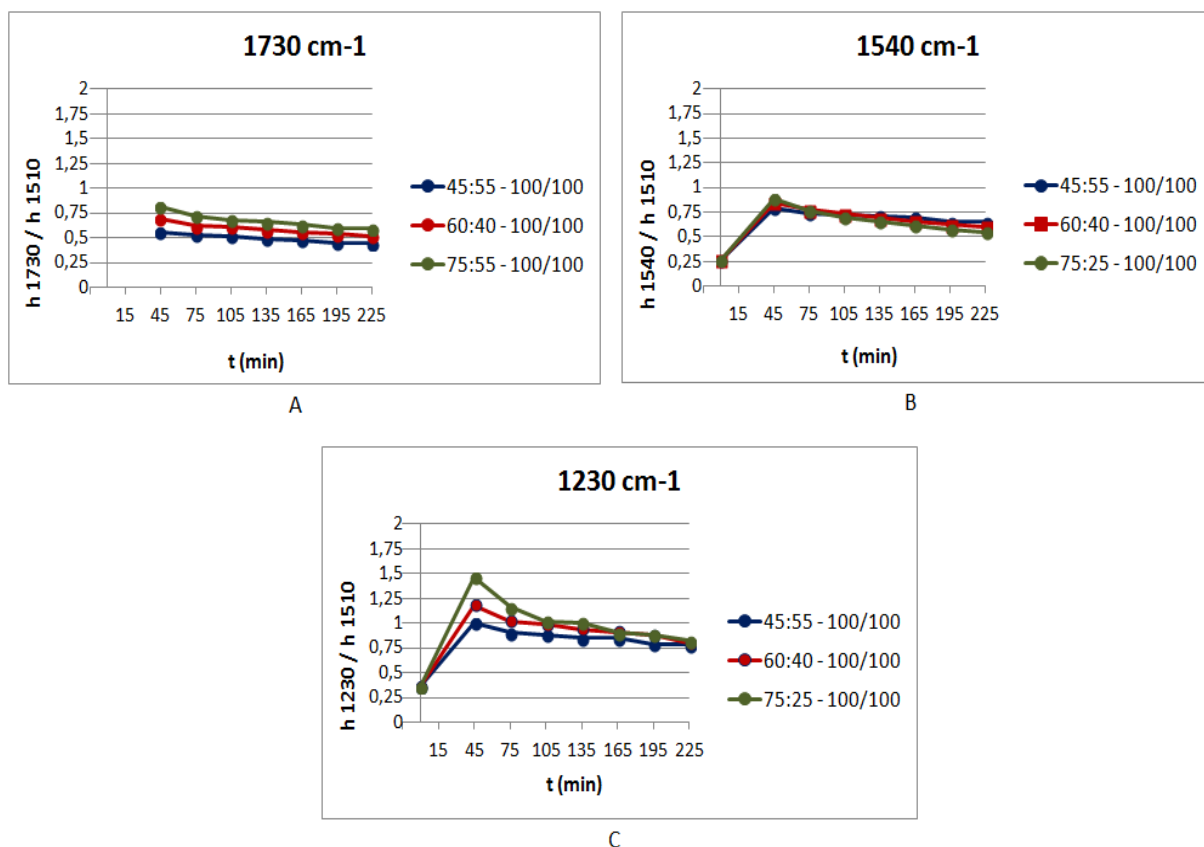


Figura 5.17. A. Andamenti dell'assorbanza del picco a $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ per le reazioni (4), (5) e (6).
 B. Andamenti dell'assorbanza del picco a $\sim 1540\text{ cm}^{-1}$ per le reazioni (4), (5) e (6).
 C. Andamenti dell'assorbanza del picco a $\sim 1230\text{ cm}^{-1}$ per le reazioni (4), (5) e (6).

Le Figure 5.17.A, 5.17.B e 5.17.C mostrano gli andamenti delle altezze dei picchi caratteristici dei gruppi uretanici. Al tempo 0 di reazione, fissato al termine della fase di carico, durante la quale le reazioni raggiungono già un buon grado di avanzamento, si osservano concentrazioni dei gruppi uretanici minori rispetto a quelle osservate per le reazioni condotte con minore quantità di catalizzatore (Figure 5.15.A, B e C), probabilmente per il fatto che reazioni secondarie di idrolisi, avvengono in modo più massiccio in quanto favorite dall'elevata quantità di KAc, il quale risulta un catalizzatore di transesterificazione efficace ma poco selettivo. Tale ipotesi è avvalorata anche dalla maggiore riduzione (rispetto ai valori raggiunti al tempo 0) delle concentrazioni di gruppi uretanici nel corso delle reazioni, sempre in confronto con le reazioni condotte con minore quantità di catalizzatore. Come ulteriore prova del notevole sviluppo di reazioni di idrolisi, in Figura 5.18 si può osservare il confronto fra gli spettri IR di un campione di prodotto di una reazione condotta con livello di catalizzatore 1 e di un campione relativo al livello di catalizzatore 2, entrambi prelevati dopo 3 ore di reazione. Il secondo spettro mostra altezze dei picchi dei gruppi uretanici notevolmente più basse rispetto al primo, nonché due picchi non altrettanto visibili nel primo spettro: uno piuttosto ampio con assorbanza massima a $\sim 1635\text{ cm}^{-1}$ ed uno a $\sim 1285\text{ cm}^{-1}$,

attribuiti, per confronto con lo spettro IR della 4,4'-difenilmetandiammina, a gruppi amminici, variamente legati, derivanti da gruppi isocianici.

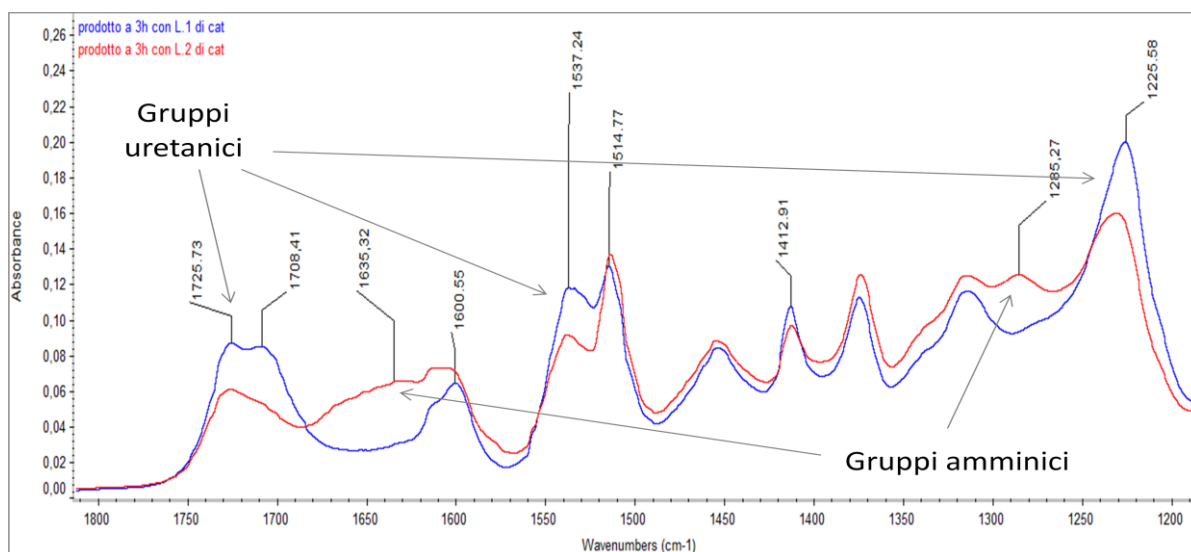


Figura 5.18. Confronto fra gli spettri IR di un prodotto di reazione con livello 1 di catalizzatore e di un prodotto di reazione con livello 2 di catalizzatore.

Lo spettro IR della 4,4'-difenilmetandiammina, ovvero l'ammina primaria dell'isocianato utilizzato per la sintesi della schiuma, riportato in Figura 5.19, mostra infatti picchi a 1627 e 1288 cm⁻¹, assegnati rispettivamente al bending del legame N-H e allo stretching del legame C-N del gruppo amminico, sulla base di dati riportati in letteratura ⁽²⁶⁾.

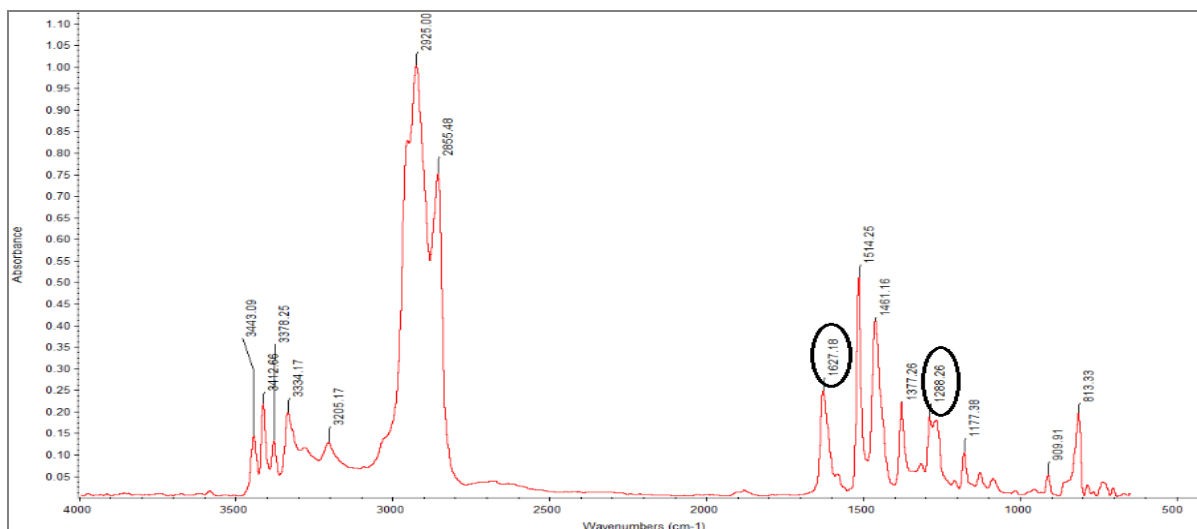


Figura 5.19. Spettro IR della 4,4'-difenilmetandiammina.

5.3.3.3. Calcolo della conversione del trimero

Avendo rilevato, durante gli esperimenti di glicolisi di sistemi poliisocianurici, una riduzione della concentrazione di trimero a seguito della rottura delle strutture cicliche e conseguente liberazione dei gruppi isocianici costituenti, si è pensato di modificare il metodo utilizzato per il calcolo della percentuale di trimero nella schiuma in modo da applicarlo al calcolo della percentuale di trimero nelle varie fasi della glicolisi e alla stima della conversione della specie nel corso dei diversi esperimenti. Il metodo adottato è illustrato di seguito.

Nota la concentrazione di anelli aromatici nella schiuma, calcolata secondo la Formula (5.8), si calcola la concentrazione di anelli aromatici nel sistema di glicolisi come segue:

$$C_{arom. glicolisi} = C_{arom. schiuma} \cdot \frac{g_{schiuma}}{g_{schiuma+DPG+cat.}} \quad (5.12)$$

Tale concentrazione resta costante durante tutta la durata della glicolisi, dato che gli anelli aromatici non prendono parte ad alcuna delle reazioni.

A questo punto, note le altezze del picco caratteristico del trimero a $\sim 1410 \text{ cm}^{-1}$ e del picco di riferimento a $\sim 1510 \text{ cm}^{-1}$ nello spettro IR della schiuma, si può calcolare la percentuale in peso iniziale di trimero nel sistema di glicolisi, secondo la formula:

$$\frac{g_{trimero IN}}{g_{schiuma+DPG+cat.}} \cdot 100 = C_{arom. glicolisi} \cdot \frac{\epsilon_{1510}}{\epsilon_{1410}} \cdot \frac{h_{1410 schiuma}}{h_{1510 schiuma}} \cdot PM_{trimero} \cdot 100 \quad (5.13)$$

Note invece le altezze dei picchi a ~ 1410 e 1510 cm^{-1} nello spettro IR di un campione prelevato al tempo 0 della glicolisi, si può calcolare la percentuale in peso di trimero nel sistema di glicolisi al tempo 0, secondo la formula:

$$\frac{g_{trimero t0}}{g_{schiuma+DPG+cat.}} \cdot 100 = C_{arom. glicolisi} \cdot \frac{\epsilon_{1510}}{\epsilon_{1410}} \cdot \frac{h_{1410 t0}}{h_{1510 t0}} \cdot PM_{trimero} \cdot 100 \quad (5.14)$$

Note infine le altezze dei picchi a ~ 1410 e 1510 cm^{-1} nello spettro IR di un campione prelevato al termine della reazione, si può calcolare la percentuale in peso di trimero nel sistema di glicolisi al tempo finale, secondo la formula:

$$\frac{g_{trimero tFIN}}{g_{schiuma+DPG+cat.}} \cdot 100 = C_{arom. glicolisi} \cdot \frac{\epsilon_{1510}}{\epsilon_{1410}} \cdot \frac{h_{1410 tFIN}}{h_{1510 tFIN}} \cdot PM_{trimero} \cdot 100 \quad (5.15)$$

Noti questi valori si possono calcolare: la conversione del trimero fra l'istante iniziale e il tempo 0 (Formula 5.16); la conversione del trimero fra il tempo 0 e il tempo finale, sia in relazione al valore all'istante iniziale (Formula 5.17) che al valore al tempo 0 (Formula 5.18); la conversione del trimero fra l'istante iniziale e il tempo finale (Formula 5.19).

$$\text{Conversione trimero } IN \rightarrow t_0 = \left(\frac{g_{\text{trim. IN}}}{g_{\text{sch.}+DPG+cat}} - \frac{g_{\text{trim. } t_0}}{g_{\text{sch.}+DPG+cat}} \right) / \frac{g_{\text{trim. IN}}}{g_{\text{sch.}+DPG+cat}} \cdot 100 \quad (5.16)$$

$$\text{Conversione trimero } t_0 \rightarrow t_{FIN} = \left(\frac{g_{\text{trim. } t_0}}{g_{\text{sch.}+DPG+cat}} - \frac{g_{\text{trim. } t_{FIN}}}{g_{\text{sch.}+DPG+cat}} \right) / \frac{g_{\text{trim. IN}}}{g_{\text{sch.}+DPG+cat}} \cdot 100 \quad (5.17)$$

$$\text{Conversione trimero } t_0 \rightarrow t_{FIN}^* = \left(\frac{g_{\text{trim. } t_0}}{g_{\text{sch.}+DPG+cat}} - \frac{g_{\text{trim. } t_{FIN}}}{g_{\text{sch.}+DPG+cat}} \right) / \frac{g_{\text{trim. } t_0}}{g_{\text{sch.}+DPG+cat}} \cdot 100 \quad (5.18)$$

$$\text{Conversione trimero } IN \rightarrow t_{FIN} = \left(\frac{g_{\text{trim. IN}}}{g_{\text{sch.}+DPG+cat}} - \frac{g_{\text{trim. } t_{FIN}}}{g_{\text{sch.}+DPG+cat}} \right) / \frac{g_{\text{trim. IN}}}{g_{\text{sch.}+DPG+cat}} \cdot 100 \quad (5.19)$$

Si riportano in Tabella 5.10. i risultati relativi alle sei prove per consentirne il confronto.

Tabella 5.10. Risultati del calcolo della percentuale di trimero residuo nelle varie fasi delle reazioni di glicolisi e della sua conversione.

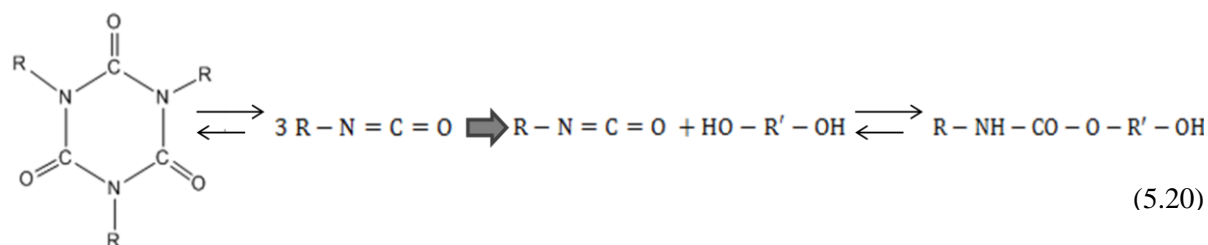
Rapporto KAc/schiuma	10 mmol / 100 g			100 mmol / 100 g		
Rapporto DPG/schiuma	75:25	60:40	45:55	75:25	60:40	45:55
t fine carico = t0 [min]	45	45	45	45	45	45
t finale [h]	3	3	3	3	3	3
(g trimero/g tot) IN (%)	14,8	23,6	32,4	14,4	22,8	30,9
(g trimero/g tot) t0 (%)	4,3	6,2	8,2	3,8	5,3	6,5
(g trimero/g tot) t fin (%)	4	5,7	7,4	2,1	3,3	5,1
Conversione trimero, IN -> t0	70,6	73,6	74,5	73,9	76,7	78,8
Conversione trimero, t0 -> t fin (rispetto al valore IN)	2,3	2,4	2,5	11,7	8,6	4,8
Conversione trimero, t0 -> t fin (rispetto al valore a t0)	7,9	9,1	10	44,7	37,1	22,7
Conversione trimero: IN -> t fin	72,9	76	77,1	85,6	85,3	83,6

Come già osservato negli andamenti dell'assorbanza del picco a $\sim 1410 \text{ cm}^{-1}$, si nota che le reazioni di rottura degli anelli isocianurici avvengono principalmente in fase iniziale, dal momento che la maggiore parte della conversione del trimero si verifica durante la fase di carico della schiuma.

Si osserva inoltre che, se per le reazioni condotte con livello di KAc pari a $10 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/100 \text{ g}$ di schiuma si osservano conversioni del trimero pari a \sim il 75%, per le reazioni effettuate con livello di catalizzatore pari a $100 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/100 \text{ g}$ di schiuma le conversioni raggiungono valori ben più alti, pari a \sim l'85%. Si osservano conversioni maggiori sia fra la fase iniziale e il tempo 0, passando da una media del 73% per il livello 1 di catalizzatore al 76% per il livello 2, sia fra il tempo 0 e il tempo finale, passando da una media del 2,4% per il livello 1 di catalizzatore a valori fra il 5 e il 12% per il livello 2. Come già accennato, tali risultati sono indici dell'importanza del KAc come catalizzatore delle reazioni di rottura del trimero.

A parità di rapporto catalizzatore/schiuma ed al variare del rapporto glicole/schiuma si osservano invece conversioni complessive del trimero piuttosto simili fra loro. Le differenze più evidenti si osservano in corrispondenza del tempo 0, con conversioni tanto maggiori quanto minore è il rapporto glicole/schiuma, probabilmente in ragione del fatto che la concentrazione di catalizzatore (in quanto fissata sulla base del quantitativo di schiuma) è maggiore per sistemi che presentano un maggior quantitativo di schiuma sul totale.

Sebbene l'effetto della quantità di catalizzatore sia preponderante e si manifesti soprattutto nelle fasi iniziali, esso sembra non essere l'unico effetto ad influire sull'andamento delle reazioni. Osservando le conversioni del trimero fra il tempo 0 e il tempo finale, si nota infatti che esse compensano le differenze rilevate al tempo 0. Per il gruppo di reazioni a livello 1 di catalizzatore tali valori sono quasi identici, non osservando in ogni caso differenze sostanziali nemmeno fra i valori al tempo 0; per le reazioni condotte con livello di catalizzatore 2 invece, le conversioni del trimero progressivamente crescenti osservate al tempo 0 passando da rapporto glicole/schiuma 75:25 a rapporto 45:55, sono compensate da conversioni fra il tempo zero e tempo finale progressivamente decrescenti nello stesso ordine di variazione del rapporto glicole/schiuma. Pur avendo infatti per il rapporto 75:25 la conversione iniziale di trimero più bassa, al proseguire della reazione si osserva un'ulteriore conversione di ~ il 12%, contro ~ il 5% osservato per rapporto 45:55 che mostra invece la conversione iniziale più alta, ad indicare che anche la concentrazione di glicole influisce sull'andamento delle reazioni. Si pensa infatti che un'alta concentrazione di glicole nel sistema possa spingere verso i prodotti l'equilibrio della reazione di formazione di gruppi uretanici da molecole di glicole libero e gruppi isocianici liberatisi a seguito della rottura degli anelli isocianurici, promuovendo dunque la rottura di quest'ultimi, come mostrato di seguito:



5.3.3.4. Misura del numero di ossidrilie dei prodotti di glicolisi

I prodotti delle reazioni, simili a polioli, sono stati sottoposti alla misura del numero di ossidrilie, secondo il metodo illustrato al § 4.2.2.2. Si ricorda che il metodo si basa sull'uso di una retta di calibrazione che riporta l'area del picco IR relativo agli stretching dei gruppi

ossidrilici in funzione del numero di ossidrile. Per ogni prodotto di reazione è stato dunque sufficiente misurare l'area del picco IR dei gruppi ossidrilici per ottenere il valore corrispondente del numero di ossidrile.

I valori ottenuti sono stati confrontati con valori teorici, calcolati per mezzo di un metodo innovativo, in grado di tener conto del consumo di glicole per effetto delle reazioni fra molecole di glicole libero e gruppi isocianici liberatisi per rottura degli anelli isocianurici della schiuma.

Il consumo di glicole in particolare si calcola secondo la logica di seguito illustrata.

Poiché ciascun gruppo isocianico reagisce con un solo gruppo ossidrilico, si ha che il numero di equivalenti di isocianato è uguale al numero di equivalenti ossidrilici:

$$n_{eq,NCO} = n_{eq,OH} \quad (5.21)$$

dove:

$$n_{eq} = \frac{g}{P_{eq}} \quad (5.22)$$

da cui risulta:

$$g_{DPG\ consumati} = \frac{g_{isocianato}}{P_{eq,NCO}} \cdot P_{eq,OH} \quad (5.23)$$

dove il peso equivalente di gruppi ossidrilici si esprime come:

$$P_{eq,OH} = \frac{PM_{DPG}}{f_{DPG}} = \frac{56100}{nOH_{DPG}}, \text{ poiché vale: } nOH_{DPG} = \frac{56100 \cdot f_{DPG}}{PM_{DPG}} \quad (5.24)$$

e il peso equivalente dei gruppi isocianici si esprime come:

$$P_{eq,NCO} = \frac{PM_{isocianato}}{f_{isocianato}} = \frac{42 \cdot 100}{\%NCO}, \text{ poiché vale: } \%NCO = \frac{42 \cdot f_{isocianato}}{PM_{isocianato}} \cdot 100 \quad (5.25)$$

In definitiva la formula risulta:

$$g_{DPG\ consumati} = \frac{g_{isocianato} \cdot \%NCO}{0,075 \cdot nOH_{DPG}} \quad (5.26)$$

I grammi di isocianato liberatosi per reazioni di rottura dei trimeri, dal momento che la massa si conserva, risultano pari ai grammi di trimero scomparso, per cui si calcolano sulla base dei dati sulle frazioni in peso di trimero iniziali e finali precedentemente ottenuti. In formule:

$$\frac{g_{isocianato\ liberato}}{g_{schiuma+DPG+cat}} = \frac{g_{trimero\ IN}}{g_{schiuma+DPG+cat}} - \frac{g_{trimero\ tFIN}}{g_{schiuma+DPG+cat}} \quad (5.27)$$

A questo punto si può calcolare la frazione in peso di glicole residuo e da questa derivare il numero di ossidrile teorico come segue:

$$\frac{g \text{ DPG residui}}{g \text{ schiuma+DPG+cat}} = \frac{g \text{ DPG iniziali}}{g \text{ schiuma+DPG+cat}} - \frac{g \text{ DPG consumato}}{g \text{ DPG iniziali}} \quad (5.28)$$

$$nOH_{teorico} = \frac{g \text{ DPG residui}}{g \text{ schiuma+DPG+cat}} \cdot nOH_{DPG} \quad (5.29)$$

Un numero di ossidrile teorico così calcolato risulta quindi inferiore rispetto a quello calcolato per la glicolisi di una normale schiuma poliuretana, durante la quale il glicole prende parte solo a reazioni di transesterificazione che non modificano la concentrazione di gruppi ossidrilici. Il numero di ossidrile teorico per glicolisi di schiuma poliuretana viene infatti calcolato come:

$$nOH_{teorico*} = \frac{g \text{ DPG iniziali}}{g \text{ schiuma+DPG+cat}} \cdot nOH_{DPG} \quad (5.30)$$

Per la logica del metodo sopra riportato, si osserva dunque una riduzione percentuale del numero di ossidrile, rispetto al valore teorico per sole transesterificazioni, pari al consumo percentuale di glicole, calcolati rispettivamente come:

$$Riduzione \% nOH = \frac{(nOH_{teorico*} - nOH_{teorico})}{nOH_{teorico*}} \cdot 100 \quad (5.31)$$

$$Consumo \% DPG = \frac{g \text{ DPG consumati}}{g \text{ DPG iniziali}} \cdot 100 \quad (5.32)$$

Per valutare l'accuratezza del sistema utilizzato per la misura del numero di ossidrile sono stati dunque calcolati gli errori relativi fra i numeri di ossidrile effettivi misurati ed i numeri di ossidrile teorici, secondo la formula:

$$err_{rel} = \frac{(nOH_{misurato} - nOH_{teorico})}{nOH_{teorico}} \cdot 100 \quad (5.33)$$

I risultati del confronto sono riportati in Tabella 5.11.

Tabella 5.11. Confronto fra i numeri di ossidrile effettivi misurati ed i numeri di ossidrile teorici.

Rapporto KAc/schiuma	10 mmol / 100 g			100 mmol / 100 g		
	75:25	60:40	45:55	75:25	60:40	45:55
Area picco OH misurata	17,399	14,606	11,512	16,489	13,555	11,103
N_OH misurato [mgKOH/g]	572	477	372	542	442	358
N_OH teorico [mgKOH/g]	581	426	271	561	402	250
Err rel n_OH (%)	-2	12	37	-3	10	43

Si osserva che se gli errori risultano sufficientemente piccoli per i più alti rapporti glicole/schiuma, sono tuttavia notevoli in caso di rapporto glicole/schiuma pari a 45:55. La possibile ragione di tale inaccuratezza è stata individuata attraverso un confronto degli spettri IR dei prodotti di tali reazioni con lo spettro della schiuma originaria (Figura 5.20), il quale mostra picchi ampi e fra loro sovrapposti a numeri d'onda superiori a 3000 cm^{-1} , riconducibili ai gruppi ossidrilici del poliolo non reagiti in fase di sintesi della schiuma: tali picchi, negli spettri dei prodotti di glicolisi, sembrano sovrapporsi all'ampio picco dei gruppi ossidrilici relativi alle transesterificazioni con glicole, in modo tanto più evidente quanto maggiore è la frazione di schiuma nel sistema totale. Si osserva infatti in Figura 5.21. che lo spettro IR di un prodotto di reazione con rapporto glicole/schiuma 45:55 mostra un profilo del picco degli OH molto irregolare, come se la sua area inglobasse aree di picchi più piccoli; lo spettro di un prodotto ottenuto con rapporto glicole/schiuma 75:25 invece, data la maggiore diluizione con glicole, mostra un profilo molto più regolare.

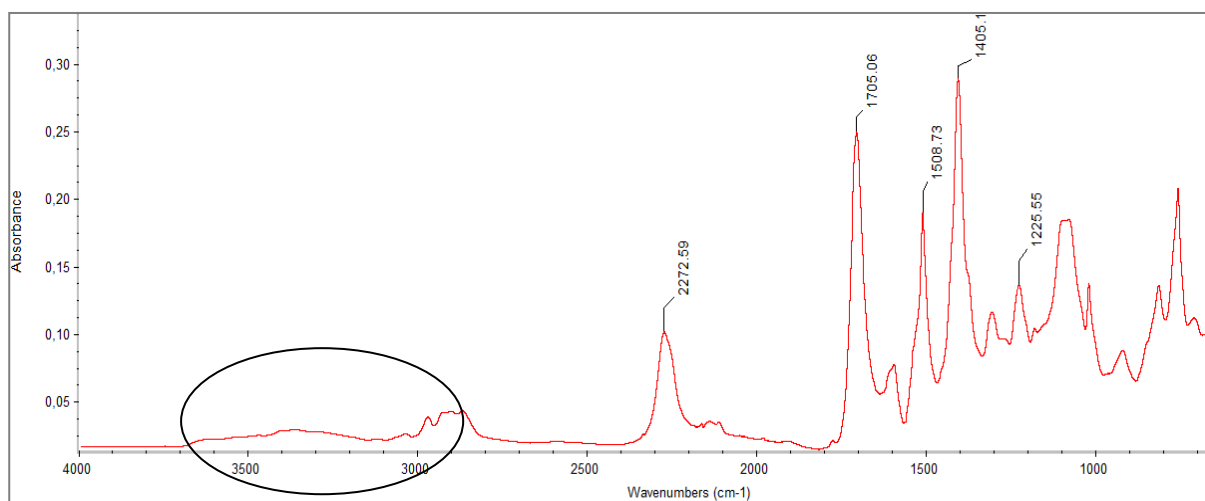


Figura 5.20. Spettro IR della schiuma poliisocianurica.

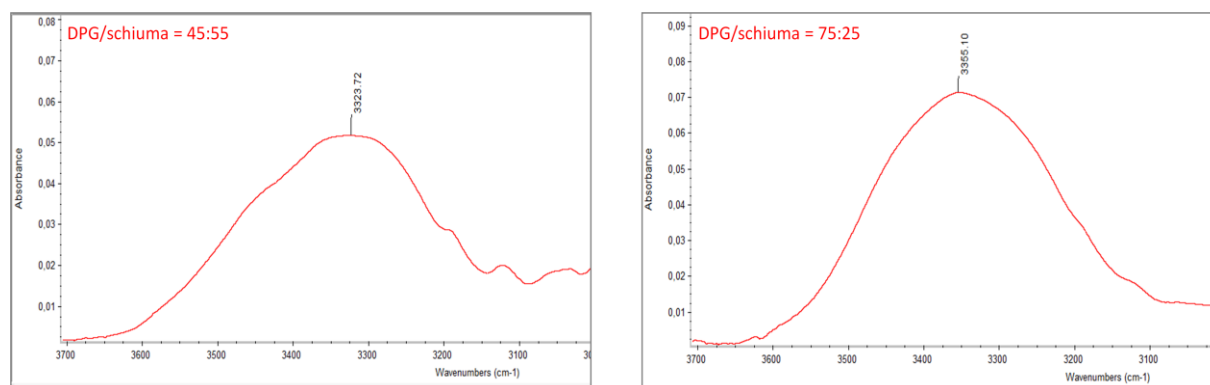


Figura 5.21. Spettri IR del picco degli OH di un prodotto di reazione con rapporto DPG/schiuma 45:55 (A) e di un prodotto di reazione con rapporto DPG/schiuma 75:25 (B).

Si ritiene inoltre che l'errore sulla misura del numero di ossidrilici possa essere accentuato dalla sovrapposizione al picco dei gruppi ossidrilici di picchi relativi ai gruppi amminici formati a seguito di reazioni secondarie di idrolisi e pirolisi, dal momento che dati di letteratura pongono le vibrazioni di stretching del legame N-H di gruppi amminici a numeri d'onda superiori ai 3000 cm^{-1} .

Si è dunque pensato di correggere, ove presente, l'asimmetria dei picchi dovuta alla sovrapposizione di diversi segnali, tramite una tecnica matematica di elaborazione dei dati chiamata *deconvoluzione*, in grado di scomporre il segnale risultante in una somma di bande simmetriche, a forma di campana, interpolabili, ad esempio, con funzioni di tipo gaussiano o lorentziano. La tecnica consiste in un processo di diverse fasi ripetuto iterativamente: il calcolo della trasformata di Fourier inversa dello spettro, la moltiplicazione per una funzione di *smoothing*, che riduce il rumore degradando la misura spettroscopica ad un grado di risoluzione inferiore, la moltiplicazione per una funzione contenente Gaussiane e Lorentziane, la trasformata di Fourier del risultato. Tale tecnica risulta implementata nel software utilizzato per l'elaborazione di segnali FTIR e può essere svolta in modo automatico, o utilizzando la funzione di ricerca dei picchi sovrapposti e successivamente la funzione di interpolazione, o selezionando manualmente il numero d'onda del picco che si vuole evidenziare e utilizzando successivamente la funzione di interpolazione. È sufficiente fornire delle impostazioni per l'interpolazione, relative alla forma da conferire alle bande, ad esempio Gaussiana, al grado di dettaglio, che se troppo piccolo fa sì che lo spettro risultante non differisca molto dall'originale e se troppo grande fa sì che si producono false bande e che anche il rumore tenda ad essere deconvoluto, al metodo di definizione della linea di base. Per i casi esaminati in questa sede è stato selezionato manualmente il numero d'onda del picco da evidenziare ($\sim 3350\text{ cm}^{-1}$, in corrispondenza dell'assorbanza massima del picco degli OH nello spettro di un prodotto di glicolisi), scegliendo la Gaussiana quale funzione interpolante, in quanto si è mostrata la più adatta ad approssimare la forma della curva originaria, impostando una bassa sensibilità a scopo cautelativo e adottando il metodo lineare per la definizione della linea di base. Si riportano di seguito i risultati grafici delle procedure di deconvoluzione.

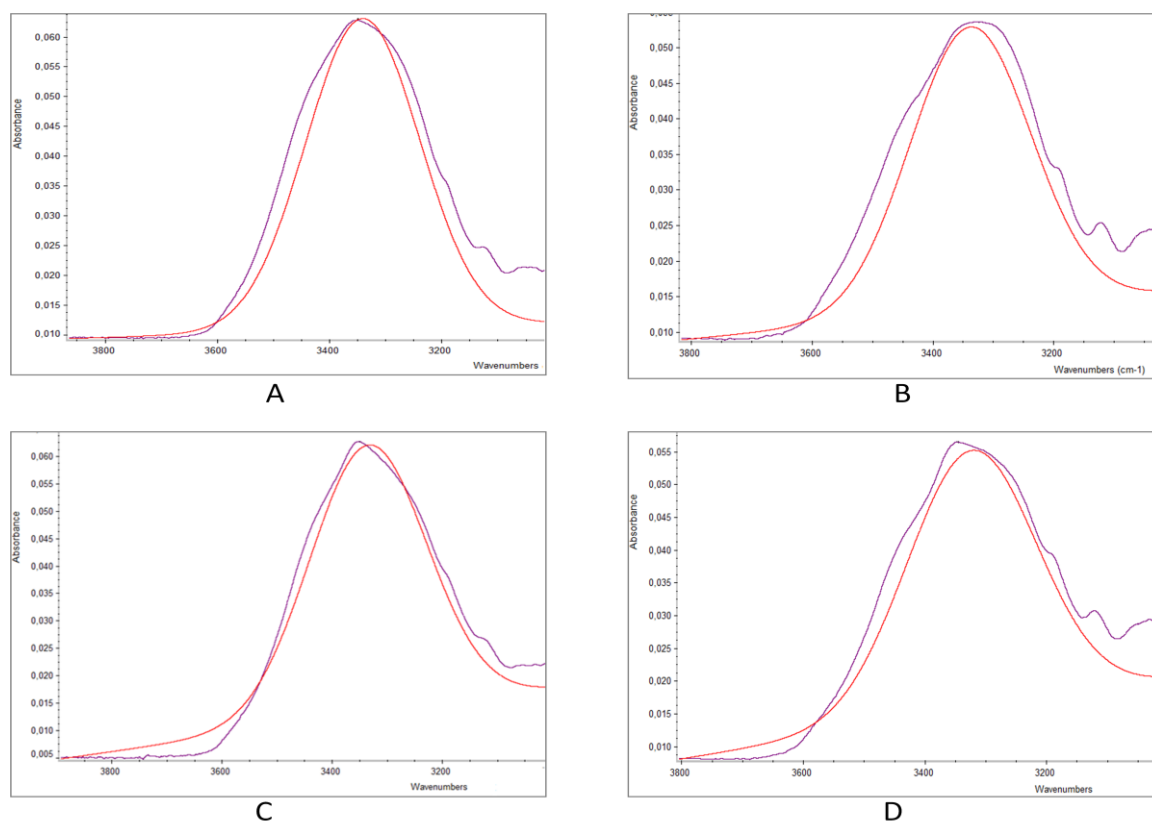


Figura 5.22. Risultati grafici delle deconvoluzioni del picco relativo al gruppo OH di spettri dei prodotti delle reazioni: - rapporto DPG/schiuma=60:40 e rapporto KAc/schiuma=10mmol/100g (A);
- rapporto DPG/schiuma=45:55 e rapporto KAc/schiuma=10mmol/100g (B);
- rapporto DPG/schiuma=60:40 e rapporto KAc/schiuma=100mmol/100g (C);
- rapporto DPG/schiuma=45:55 e rapporto KAc/schiuma=100mmol/100g (D).

Si riportano dunque i nuovi valori di numero di ossidrile, ottenuti sempre facendo uso della retta di calibrazione ma utilizzando come dati in ingresso le aree dei picchi deconvoluti, e gli errori relativi sulla misura ricalcolati. In aggiunta si riportano i risultati relativi al consumo percentuale di glicole e alla corrispondente riduzione percentuale del numero di ossidrile.

Tabella 5.12. Risultati della misura corretta del numero di ossidrile, dell'errore sulla misura, del calcolo del consumo di glicole e della corrispondente riduzione del numero di ossidrile per i vari esperimenti.

Rapporto KAc/schiuma	10 mmol / 100 g			100 mmol / 100 g		
	75:25	60:40	45:55	75:25	60:40	45:55
Rapporto DPG/schiuma						
Area picco OH misurata	17,399	13,084	9,793	16,489	12,555	9,573
N_OH misurato [mgKOH/g]	572	426	314	542	408	306
N_OH teorico [mgKOH/g]	581	426	271	561	402	250
Err rel n_OH (%)	-2	0	16	-3	1	22
(g DPG/g tot) IN (%)	74,8	59,8	44,8	73,2	57,7	42,7
(g DPG/g tot) consumati (%)	5,3	8,9	12,3	6,1	9,6	12,8
Consumo DPG (%)	7,1	14,8	27,6	8,3	16,6	29,9
N_OH teorico* [mgKOH/g]	625	500	374	612	483	357
Riduzione n_OH (%)	7,1	14,8	27,6	8,3	16,6	29,9

Si osserva che a seguito delle deconvoluzioni del picco degli OH negli spettri dei prodotti, gli errori sulla misura del numero di ossidrile per le reazioni condotte con rapporti glicole/schiuma più bassi diminuiscono notevolmente, quasi annullandosi per le reazioni con rapporto 60:40 e portandosi a valori accettabili, intorno al 20%, per le reazioni con rapporto 45:55. Per le reazioni con rapporto 75:25 si è preferito non apportare correzioni allo spettro, dal momento che il picco degli OH risulta già sufficientemente simmetrico e fornisce una misura del numero di ossidrile abbastanza accurata. La vicinanza dei valori misurati ai valori teorici stimati mostra dunque la validità del metodo utilizzato per la misura del numero di ossidrile e fornisce un'ulteriore conferma della teoria avanzata relativamente alla partecipazione del glicole a reazioni con i gruppi isocianici derivanti dall'apertura degli anelli isocianurici.

I risultati sul consumo di glicole, o più precisamente di gruppi ossidrilici, mostrano che tale consumo è tanto più evidente quanto minore è il rapporto glicole/schiuma, ovvero la concentrazione di glicole nel sistema di glicolisi, e tanto maggiore quanto maggiore è la concentrazione di catalizzatore nel sistema, anche se tale effetto è meno rilevabile e si evidenzia principalmente mettendo a confronto i risultati ottenuti, a parità di rapporto glicole/schiuma, aumentando il rapporto catalizzatore/schiuma.

In conclusione si può affermare che i prodotti di glicolisi analizzati mostrano valori del numero di ossidrile accettabili, in quanto simili ai valori tipici di polioli utilizzati per la sintesi di schiume PUR e PIR, che si aggirano fra 150 e 500 mgKOH/g. L'applicabilità di tali prodotti alla sintesi di nuove schiume con proprietà meccaniche adeguate resta in ogni caso da valutare, in particolare per quanto riguarda i prodotti con i numeri di ossidrile più alti, ottenuti lavorando con rapporto glicole/schiuma pari a 75:25, il cui glicole in eccesso, andando a reagire con l'isocianato, può formare segmenti di struttura corti e rigidi, dato il ridotto peso molecolare.

5.3.3.5 Misura della viscosità dei prodotti di glicolisi

Ai fini della valutazione dell'applicabilità dei prodotti di glicolisi nella sintesi di nuove schiume, è stata inoltre misurata la viscosità di ogni prodotto, condizionato a 25°C, tramite viscosimetro di Brookfield, secondo le modalità descritte al § 4.2.2.4.

I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 5.13.

Tabella 5.13. Risultati delle misure di viscosità dei prodotti di glicolisi.

Rapporto KAc/schiuma	10 mmol / 100 g			100 mmol / 100 g		
Rapporto DPG/schiuma	75:25	60:40	45:55	75:25	60:40	45:55
Viscosità (25°C) [cP]	1080	16900	-	1013	15160	-

Si osserva innanzitutto che per i prodotti delle reazioni condotte con rapporto glicole/schiuma pari a 45:55 non è stato possibile ottenere una misura di viscosità con la strumentazione a disposizione, avendo a che fare con prodotti praticamente solidi a temperatura ambiente (una maggiore fluidità del prodotto si osserva solo a temperature superiori ai ~150°C).

Si osserva in ogni caso che, a parità di rapporto catalizzatore/schiuma, la viscosità decresce notevolmente al crescere del rapporto glicole/schiuma, dal momento che la concentrazione di glicole nel sistema cresce progressivamente. Nel sistema di glicolisi il glicole ha infatti sia funzione di solvente, per cui garantisce una maggiore mobilità delle macromolecole solubilizzate, sia di reagente nelle reazioni di transesterificazione, per cui una maggiore diluizione con glicole incrementa il contributo entropico negativo del ΔG e favorisce la reazione, che porta alla progressiva frammentazione di strutture complesse in catene lineari e ramificate a basso peso molecolare.

A parità di rapporto glicole/schiuma, si osserva invece una riduzione modesta della viscosità al crescere della quantità di catalizzatore, ad indicare che la spinta che il catalizzatore dà alle reazioni di transesterificazione, oltre che alle reazioni di rottura degli anelli isocianurici, è più moderata rispetto all'effetto del glicole.

I prodotti con le viscosità più adatte all'applicazione nella sintesi di nuove schiume risultano quindi quelli ottenuti con rapporto glicole schiuma 75:25, sebbene i prodotti ottenuti con rapporto 60:40 mostrino valori di viscosità ancora accettabili, cui si affiancano numeri di ossidrilici più bassi.

5.3.3.6 Analisi cromatografica tramite GPC dei prodotti di glicolisi

È stata effettuata un'analisi cromatografica tramite GPC dei prodotti delle varie reazioni, allo scopo di frazionare le macromolecole presenti in base al loro peso molecolare e determinare il peso molecolare medio della miscela. Un'analisi di questo tipo consente infatti di valutare il grado di avanzamento delle reazioni di transesterificazione alla base del processo di glicolisi, le quali portano ad una progressiva diminuzione del peso molecolare delle specie. Si riportano di seguito i cromatogrammi dei vari prodotti di reazione.

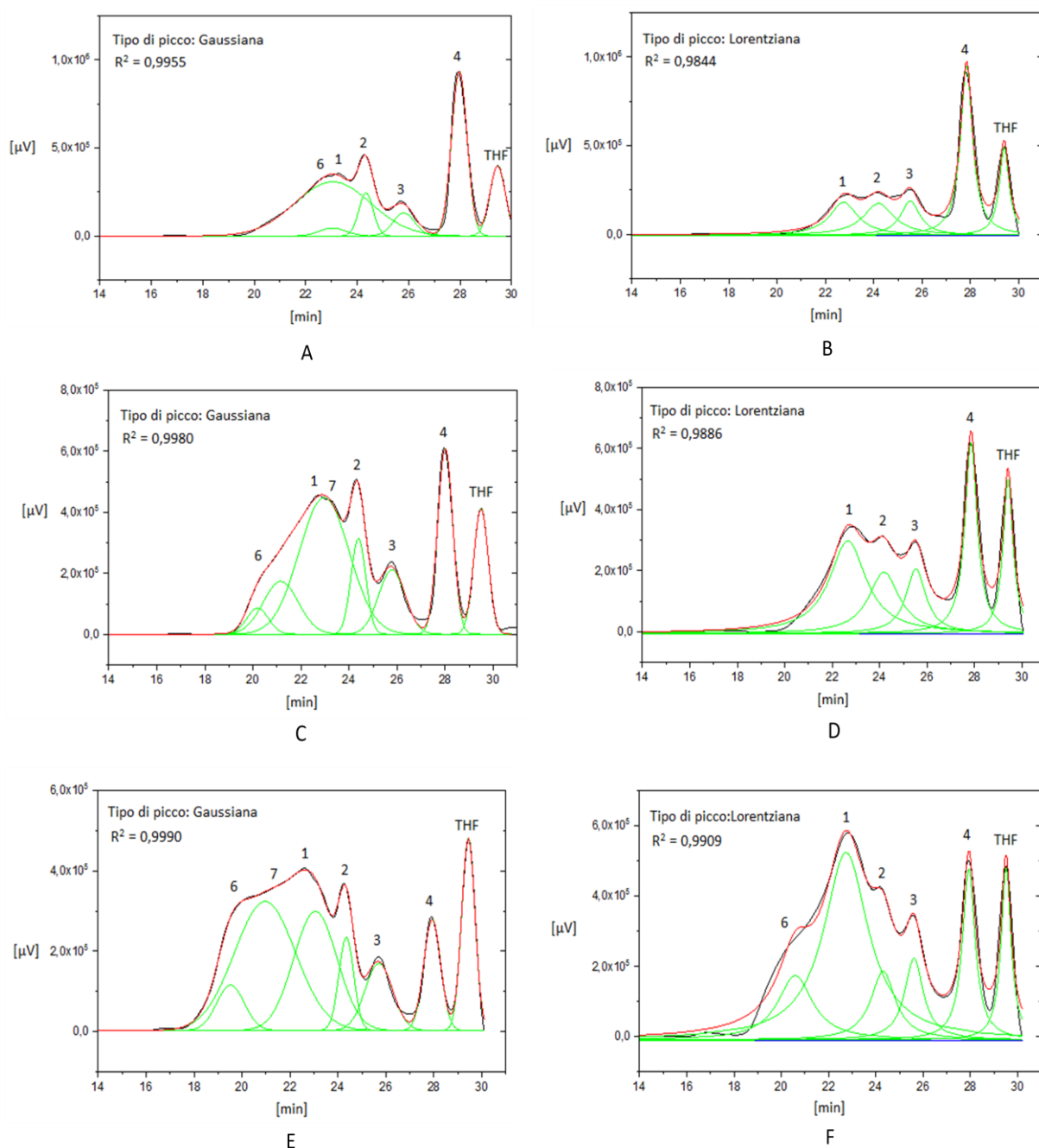


Figura 5.23. Cromatogrammi GPC dei prodotti delle reazioni:

- DPG/schiuma=75:25 e KAc/schiuma=10mmol/100g (A);
- DPG/schiuma=75:25 e KAc/schiuma=100mmol/100g (B);
- DPG/schiuma=60:40 e KAc/schiuma=10mmol/100g (C);
- DPG/schiuma=60:40 e KAc/schiuma=100mmol/100g (D);
- DPG/schiuma=45:55 e KAc/schiuma=10mmol/100g (E);
- DPG/schiuma=45:55 e KAc/schiuma=100mmol/100g (F).

Un confronto puramente qualitativo fra i cromatogrammi A, C ed E, relativi a reazioni condotte con livello di catalizzatore 1 e diversi rapporti glicole/schiuma, mostra che, a parità di tempo di reazione, il grado di avanzamento delle reazioni di transesterificazione è tanto maggiore quanto maggiore è il rapporto glicole/schiuma, in accordo con la teoria. Guardando infatti i cromatogrammi da sinistra verso destra ed escludendo gli ultimi due picchi (relativi al

DPG ed al THF), si osserva che i picchi a tempi di ritenzione più alti, relativi ai pesi molecolari più bassi, crescono progressivamente rispetto ai picchi a tempi di ritenzione più bassi, relativi ai pesi molecolari più alti, al crescere del rapporto glicole/schiuma. Analoghe osservazioni si possono fare confrontando i cromatogrammi B, D e F, relativi a reazioni condotte con livello di catalizzatore 2.

Si sottolinea che i cromatogrammi B, D e F mostrano segnali corrispondenti alle molecole del prodotto di glicolisi meno intensi, rispetto al segnale del DPG, di quanto si osservi per i cromatogrammi A, C ed E, in ragione del fatto che le soluzioni B, D e F, mostratesi molto torbide, sono state filtrate prima di essere iniettate, causando probabilmente una perdita nel filtro di una parte delle molecole di prodotto.

L'uso della curva di calibrazione che riporta il logaritmo del peso molecolare in funzione del tempo di ritenzione, la cui costruzione è descritta al § 4.2.2.3, ha consentito di associare ai tempi di ritenzione evidenziati dai cromatogrammi i corrispettivi pesi molecolari.

Un'analisi quantitativa dei cromatogrammi ha inoltre consentito di determinare il peso molecolare medio ponderale di ciascun prodotto di reazione. Tale analisi quantitativa è stata svolta determinando le aree dei vari picchi del cromatogramma (ad esclusione del picco del THF), in quanto proporzionali alle concentrazioni delle varie specie a diverso peso molecolare presenti in soluzione, e calcolando le frazioni ponderali di tali specie secondo la formula:

$$w_i = \frac{A_i \cdot M_i}{\sum_i A_i \cdot M_i} \quad (5.34)$$

Il peso molecolare medio è stato dunque calcolato come media ponderata, secondo la formula:

$$M_w = \sum_i w_i \cdot M_i \quad (5.35)$$

Come si può osservare in Figura 5.23, ai fini del calcolo delle aree dei diversi picchi del cromatogramma è stato necessario applicare la tecnica matematica della *deconvoluzione* per scomporre il cromatogramma in una serie di picchi definiti e simmetrici, dal momento che nelle acquisizioni fatte i picchi risultano poco risolti e sovrapposti fra loro. L'operazione è stata condotta con il supporto del software *OriginPro* di analisi dei dati, attraverso lo strumento *Peak Analyzer*, che consente di individuare picchi "convoluti", di interpolarli con funzioni matematiche note e di calcolarne le aree una volta definita la linea di base. Si sottolinea che nelle impostazioni della procedura la linea di base è stata posizionata alla quota minima del cromatogramma, i picchi di interesse sono stati selezionati manualmente ed è stata scelta la funzione interpolante in grado di fornire una forma della curva cumulativa più somigliante possibile all'originale, selezionando la funzione gaussiana per i cromatogrammi

delle reazioni svolte con livello di catalizzatore 1 e la funzione lorentziana per le reazioni con livello di catalizzatore 2.

Si riportano dunque di seguito i risultati dell'assegnazione dei pesi molecolari ai tempi di ritenzione evidenziati nei cromatogrammi ed i risultati del calcolo del peso molecolare medio ponderale di ogni prodotto di reazione.

Tabella 5.14. Risultati dell'analisi quantitativa del cromatogramma GPC del prodotto della reazione con rapporto DPG/schiuma=75:25 e rapporto KAc/schiuma=10mmol/100g.

DPG/schiuma=75:25 KAc/schiuma=10mmol/100g						
N.picco	t [min]	logM	M	A	w	Mw [Da]
6	22,700	3,262190	1829	57962	0,054	1278
1	23,267	3,141249	1384	1,13E+06	0,794	
2	24,267	2,927949	847	170053	0,073	
3	25,700	2,622290	419	136599	0,029	
4 (DPG)	27,917	2,149404	141	702841	0,050	

Tabella 5.15. Risultati dell'analisi quantitativa del cromatogramma GPC del prodotto della reazione con rapporto DPG/schiuma=60:40 e rapporto KAc/schiuma=10mmol/100g.

DPG/schiuma=60:40 KAc/schiuma=10mmol/100g						
N.picco	t [min]	logM	M	A	w	Mw [Da]
6	20,400	3,752780	5660	95860	0,174	2112
1	22,733	3,255151	1799	315088	0,182	
7	23,250	3,144875	1396	1,16E+06	0,520	
2	24,283	2,924536	840	240443	0,065	
3	25,767	2,607999	406	289602	0,038	
4 (DPG)	27,950	2,142365	139	474140	0,021	

Tabella 5.16. Risultati dell'analisi quantitativa del cromatogramma GPC del prodotto della reazione con rapporto DPG/schiuma=45:55 e rapporto KAc/schiuma=10mmol/100g.

DPG/schiuma=45:55 KAc/schiuma=10mmol/100g						
N.picco	t [min]	logM	M	A	w	Mw [Da]
6	20,117	3,813144	6503	162462	0,177	3437
7	21,500	3,518150	3297	1,02E+06	0,562	
1	22,617	3,279894	1905	669775	0,213	
2	24,250	2,931575	854	179700	0,026	
3	25,683	2,625916	423	238698	0,017	
4 (DPG)	27,900	2,153030	142	243150	0,006	

Tabella 5.17. Risultati dell'analisi quantitativa del cromatogramma GPC del prodotto della reazione con rapporto DPG/schiuma=75:25 e rapporto KAc/schiuma=100mmol/100g.

DPG/schiuma=75:25 KAc/schiuma=100mmol/100g						
N.picco	t [min]	logM	M	A	w	Mw [Da]
1	22,917	3,215904	1644	395383	0,507	1159
2	24,133	2,956531	905	411158	0,290	
3	25,500	2,664950	462	281141	0,101	
4 (DPG)	27,800	2,174360	149	863854	0,101	

Tabella 5.18. Risultati dell'analisi quantitativa del cromatogramma GPC del prodotto della reazione con rapporto DPG/schiuma=60:40 e rapporto KAc/schiuma=100mmol/100g.

DPG/schiuma=60:40 KAc/schiuma=100mmol/100g						
N.picco	t [min]	logM	M	A	w	Mw [Da]
1	22,850	3,230195	1699	845615	0,683	1386
2	24,117	2,959944	912	470597	0,204	
3	25,500	2,664950	462	322680	0,071	
4 (DPG)	27,817	2,170734	148	588059	0,041	

Tabella 5.19. Risultati dell'analisi quantitativa del cromatogramma GPC del prodotto della reazione con rapporto DPG/schiuma=45:55 e rapporto KAc/schiuma=100mmol/100g.

DPG/schiuma=45:55 KAc/schiuma=100mmol/100g						
N.picco	t [min]	logM	M	A	w	Mw [Da]
6	20,75	3,678125	4766	492137	0,392	2823
1	22,817	3,237234	1727	1,79E+06	0,517	
2	24,167	2,949279	890	370319	0,055	
3	25,567	2,650659	447	334301	0,025	
4 (DPG)	27,917	2,149404	141	471873	0,011	

Si osserva che, a parità di rapporto catalizzatore/schiuma, il peso molecolare medio del prodotto di reazione diminuisce considerevolmente al crescere del rapporto glicole/schiuma, ad indicare che una maggiore concentrazione di glicole nel sistema favorisce le reazioni di transesterificazione, come precedentemente illustrato.

Un confronto fra i risultati ottenuti per reazioni svolte con pari rapporto glicole/schiuma ma diverso rapporto catalizzatore/schiuma deve essere condotto con maggiore cautela, dal momento che l'interpolazione dei picchi del cromatogramma in fase di deconvoluzione è stata svolta utilizzando funzioni matematiche differenti per le reazioni condotte con livello di catalizzatore 1 e per le reazioni condotte con livello di catalizzatore 2, rispettivamente gaussiana e lorentziana, a causa di alcuni problemi di convergenza. Si è tuttavia osservato che l'interpolazione dei picchi di uno stesso cromatogramma con le due diverse funzioni

matematiche (nel caso in cui ciò sia possibile) fornisce risultati del peso molecolare medio del sistema sufficientemente simili fra loro, perlomeno fino all'ordine delle centinaia, per cui in definitiva si può effettuare il suddetto confronto, osservando che a parità di rapporto glicole/schiuma e al crescere del rapporto catalizzatore/schiuma si ottiene un peso molecolare medio del prodotto minore.

5.3.4 Effetto della temperatura

Nell'ultima fase dello studio dell'influenza dei parametri di processo sulla glicolisi di espansi poliisocianurici, è stato valutato l'effetto della temperatura sulla cinetica delle reazioni e sulle caratteristiche del prodotto finale. L'obiettivo dell'indagine è stato quello di valutare la possibilità di ridurre i tempi di reazione grazie ad un aumento della temperatura, senza incrementare considerevolmente lo sviluppo di reazioni secondarie di idrolisi e pirolisi.

È stato dunque portato avanti un confronto con la reazione, fra quelle sopra descritte, condotta nelle condizioni più moderate, ovvero la reazione (2), caratterizzata da un rapporto glicole/schiuma pari a 60:40 e un rapporto catalizzatore/schiuma pari a 10mmol/100g, portando la temperatura da 200°C a 215°C. L'osservazione dei risultati ha poi mostrato una somiglianza fra quest'ultimo esperimento e la prova (5), condotta con una maggiore quantità di catalizzatore e risultante in un processo più rapido ma meno selettivo nei confronti delle reazioni desiderate.

Si riporta di seguito il confronto fra l'andamento di reazione dell'ultimo esperimento e quelli delle due prove di riferimento, ottenuti riportando in funzione del tempo l'assorbanza dei picchi IR relativi ai gruppi funzionali di interesse, ovvero gli anelli isocianurici (trimeri) ed i gruppi uretanici.

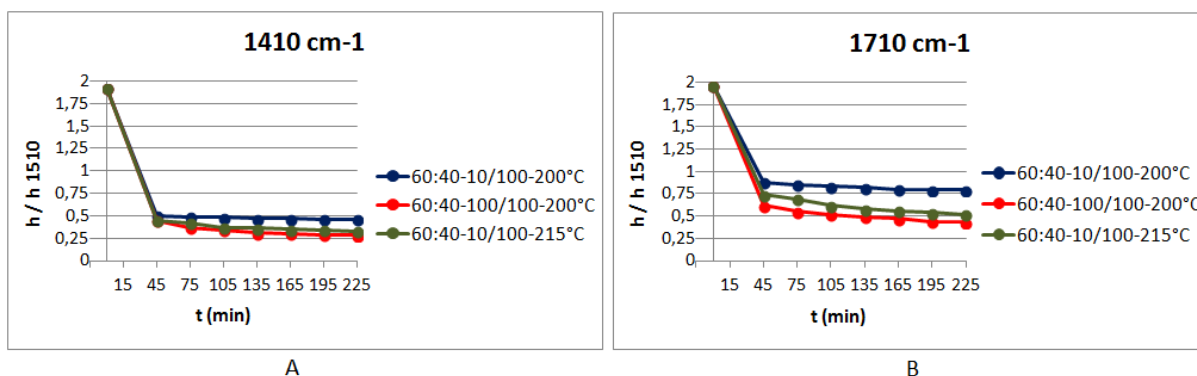


Figura 5.24. Confronto fra gli andamenti dell'assorbanza del picco a $\sim 1410\text{ cm}^{-1}$ (A) e del picco a $\sim 1710\text{ cm}^{-1}$ (B), relativi ai moti vibrazionali dei trimeri, per la reazione a 215°C e per le reazioni di riferimento (2) e (5).

Osservando gli andamenti dei picchi relativi ai moti vibrazionali dei trimeri si nota una riduzione molto maggiore della concentrazione di trimeri nel tempo per la reazione condotta, a parità di quantità di catalizzatore, alla temperatura di 215°C piuttosto che di 200°C. Tale andamento è confrontabile con quello osservato per la reazione condotta a 200°C ma con quantità maggiore di catalizzatore. Ciò sta ad indicare che un aumento della temperatura accelera non solo le reazioni di transesterificazione dei gruppi uretanici, come già noto, ma anche le reazioni di demolizione dei trimeri, con un effetto simile a quello dato dall'aumento della concentrazione di catalizzatore.

Come si può osservare nei grafici successivi, l'incremento di temperatura favorisce tuttavia anche lo sviluppo di reazioni secondarie di idrolisi e pirolisi, che si manifesta in un aumento più contenuto della concentrazione di gruppi uretanici nel corso delle operazioni di carico e dissoluzione della schiuma nel sistema ed in una più rapida e drastica diminuzione nel corso delle tre ore di vera e propria reazione. I gruppi uretanici già presenti nella schiuma ed i nuovi gruppi uretanici formati per reazione con glicole dei gruppi isocianici derivanti dalle demolizioni dei trimeri vengono infatti distrutti e trasformati più rapidamente.

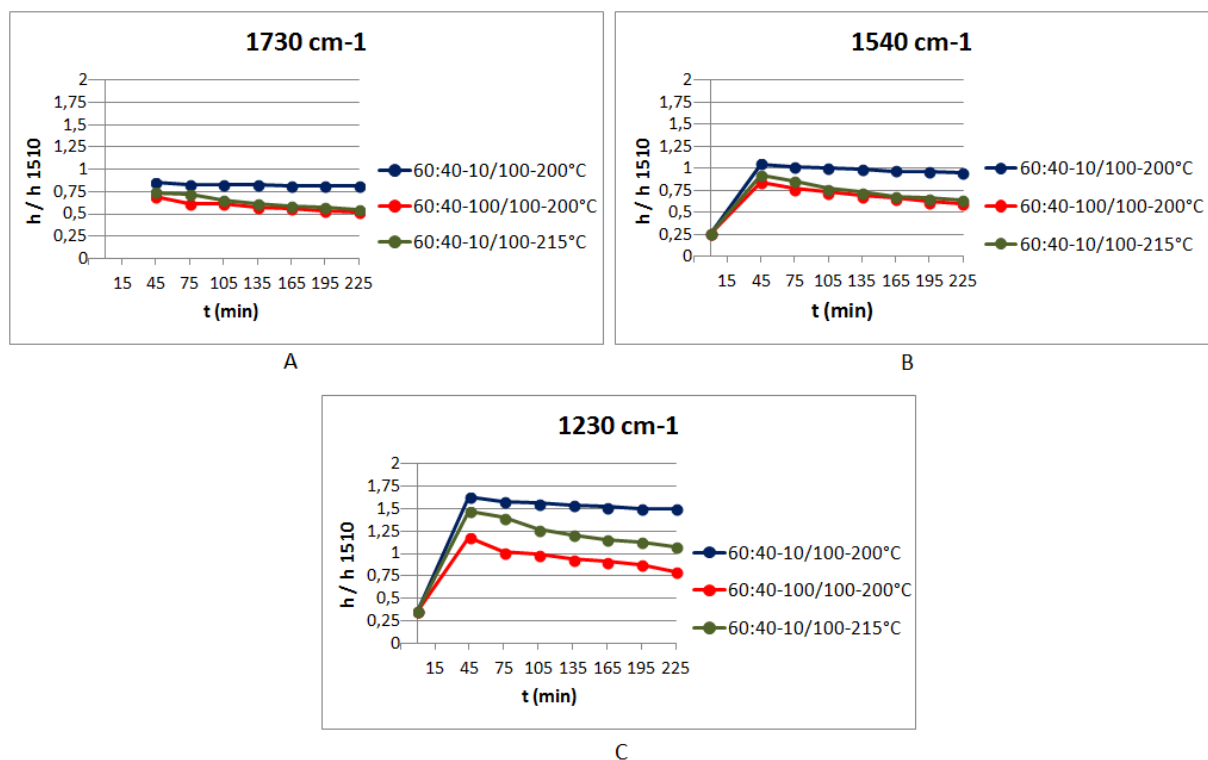


Figura 5.25. Confronto fra gli andamenti dell'assorbanza del picco a $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ (A), del picco a $\sim 1540\text{ cm}^{-1}$ (B) e del picco a $\sim 1230\text{ cm}^{-1}$ (C), relativi ai moti vibrazionali dei gruppi uretanici, per la reazione a 215°C e per le reazioni di riferimento (2) e (5).

I risultati del calcolo della conversione del trimero nel corso della reazione, condotto secondo il metodo illustrato al § 5.3.3.3, sono riportati in Tabella 5.20 e confrontati con i valori di conversione delle due reazioni di riferimento.

Tabella 5.20. Risultati del calcolo della percentuale di trimero residuo e della sua conversione nelle varie fasi delle reazioni di riferimento (2) e (5) e della reazione a 215°C.

Rapporto DPG/schiuma	60:40		
	10	100	10
Rapporto KAc/schiuma [mmol/100g]	10	100	10
Temperatura [°C]	200	200	215
t fine carico = t0 [min]	45	45	45
t finale [h]	3	3	3
(g trimero/g tot) IN (%)	23,6	22,8	23,6
(g trimero/g tot) t0 (%)	6,2	5,3	5,5
(g trimero/g tot) t fin (%)	5,7	3,3	4,0
Conversione trimero, IN -> t0 (%)	73,6	76,7	76,5
Conversione trimero, t0 -> t fin (%) (rispetto al valore IN)	2,4	8,6	6,4
Conversione trimero, t0 -> t fin (%) (rispetto al valore a t0)	9,1	37,1	27,4
Conversione trimero, IN -> t fin (%)	76	85,3	83

Per la reazione condotta a più alta temperatura si osserva una conversione maggiore del trimero rispetto a quella ottenuta per la stessa reazione condotta a più bassa temperatura, con un valore prossimo all'85% e confrontabile con quello della reazione condotta con alta concentrazione di catalizzatore. Un valore maggiore di conversione si osserva già nelle primissime fasi della reazione, al termine delle operazioni di carico della schiuma.

Tale risultato comporta, per la reazione condotta a più alta temperatura, la stima di un maggiore consumo di glicole per reazione con i gruppi isocianici derivanti dalla demolizione dei trimeri, come si osserva in Tabella 5.21.

Tabella 5.21. Confronto fra le stime del consumo di glicole e del numero di ossidrile teorico del prodotto per le reazioni di riferimento (2) e (5) e per la reazione a 215°C.

Rapporto DPG/schiuma	60:40		
	10	100	10
Rapporto KAc/schiuma [mmol/100g]	10	100	10
Temperatura [°C]	200	200	215
(g DPG/g tot) IN (%)	59,8	57,7	59,8
(g DPG /g tot) consumati (%)	8,9	9,6	9,7
Consumo DPG (%)	14,8	16,6	16,2
N_OH teorico [mgKOH/g]	426	402	419
N_OH teorico* [mgKOH/g]	500	483	500
Riduzione n_OH (%)	14,8	16,6	16,2

A tale stima dovrebbe corrispondere una pari riduzione del numero di ossidrilici del prodotto rispetto ad un valore teorico che non tiene conto della reazione del glicole con i gruppi isocianici ($nOH_{teorico}^*$, Formula (5.30)).

In realtà il valore del numero di ossidrilici misurato risulta minore rispetto al $nOH_{teorico}^*$ ma maggiore rispetto alla stima che tiene invece conto del consumo di glicole ($nOH_{teorico}$, Formula (5.29)). Tale errore tuttavia può essere attribuito al fatto che al picco IR dei gruppi ossidrilici del glicole, di cui viene misurata l'area, si sovrappongono le assorbanze dei gruppi ossidrilici del poliolo non reagiti in fase di sintesi del polimero e dei gruppi amminici formati a seguito di reazioni di idrolisi e pirolisi. A seguito di una "correzione" dell'irregolarità del picco tramite la procedura di *deconvoluzione* del picco centrato a $\sim 3350\text{ cm}^{-1}$, il valore misurato si è infatti avvicinato al $nOH_{teorico}$ (Tabella 5.22).

Tabella 5.22. Risultati della misura del numero di ossidrilici del prodotto della reazione condotta a 215°C .

	Prima della correzione	Dopo la correzione
Area picco OH	15,114	13,200
nOH misurato [mgKOH/g]	495	430
nOH teorico [mgKOH/g]	419	419
Err rel nOH (%)	18	3

La misura di viscosità del prodotto di reazione, effettuata secondo la stessa modalità delle precedenti misure, ha mostrato un valore notevolmente più basso rispetto a quelli osservati sia per la stessa reazione condotta a più bassa temperatura, sia per la reazione condotta con alta concentrazione di catalizzatore (Tabella 5.23), ad indicare che l'effetto della temperatura sulle cinetiche delle reazioni che portano alla progressiva demolizione delle strutture e riduzione dei pesi molecolari delle specie è notevolmente più forte dell'effetto della quantità di catalizzatore.

Tabella 5.23. Confronto fra le viscosità dei prodotti delle reazioni (2) e (5) e della reazione a 215°C .

Rapporto DPG/schiuma	60:40		
Rapporto KAc/schiuma [mmol/100g]	10	100	10
Temperatura [$^\circ\text{C}$]	200	200	215
Viscosità (25°C) [cP]	16900	15160	5200

L'analisi tramite GPC del prodotto di reazione ha poi evidenziato un peso molecolare medio della miscela minore rispetto a quello ottenuto per la stessa reazione svolta a più bassa temperatura ma simile a quello ottenuto per la reazione eseguita con maggiore concentrazione di catalizzatore. È a questo punto necessario sottolineare che non sempre gli andamenti della viscosità e del peso molecolare medio sono perfettamente coerenti fra loro, dato che la

separazione delle macromolecole nel GPC viene fatta sulla base del loro volume idrodinamico, che dipende molto dalla struttura, lineare o ramificata, e che può anche essere diverso per molecole con PM simile ma diversa struttura.

Si riportano di seguito il cromatogramma GPC del prodotto della reazione condotta a più alta temperatura, a confronto con quelli dei prodotti delle due reazioni di riferimento, ed il calcolo del peso molecolare medio della miscela, bastato sulla stima delle aree dei diversi picchi del cromatogramma tramite procedura di *deconvoluzione*.

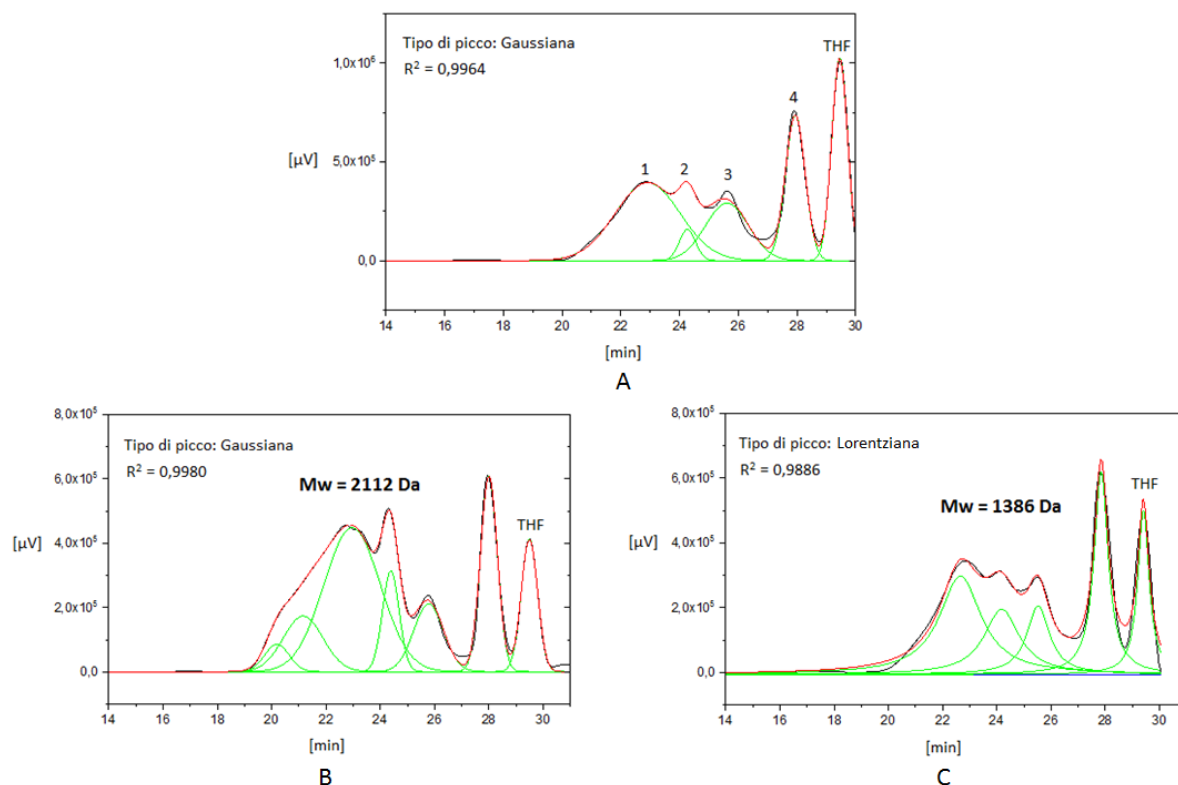


Figura 5.26. Cromatogrammi GPC delle reazioni:

A. $T = 215^{\circ}\text{C}$, rapporto DPG/schiuma=60:40 e rapporto KAc/schiuma=10mmol/100g;

B. $T = 200^{\circ}\text{C}$, rapporto DPG/schiuma=60:40 e rapporto KAc/schiuma=10mmol/100g;

C. $T = 200^{\circ}\text{C}$, rapporto DPG/schiuma=60:40 e rapporto KAc/schiuma=100mmol/100g.

Tabella 5.24. Analisi quantitativa del cromatogramma GPC del prodotto della reazione condotta a 215°C .

DPG/schiuma=60:40 KAc/schiuma=10mmol/100g T = 215°C						
N.picco	t [min]	logM	M	A	w	Mw [Da]
1	22,850	3,230195	1699	1,09E+06	0,816595	1474
2	24,217	2,938614	868	110397	0,042263	
3	25,633	2,636581	433	535870	0,102335	
4 (DPG)	27,900	2,153030	142	618720	0,038807	

La viscosità tanto bassa rilevata per il prodotto della reazione condotta a 215°C ha suggerito la possibilità di raggiungere una viscosità del prodotto adeguata in tempi di reazione minori di quelli fin'ora applicati, grazie all'aumento della temperatura di reazione.

Attraverso misure di viscosità effettuate su campioni di prodotto prelevati ogni ora nel corso di una reazione condotta nelle medesime condizioni della reazione precedente (DPG/schiuma=60:40, KAc/schiuma=10mmol/100g e T=215°C), è stato dunque studiato l'andamento della viscosità nel tempo, individuando il tempo di reazione più breve possibile tale da dare una viscosità del prodotto confrontabile con quella di polioli normalmente utilizzati nella sintesi delle schiume.

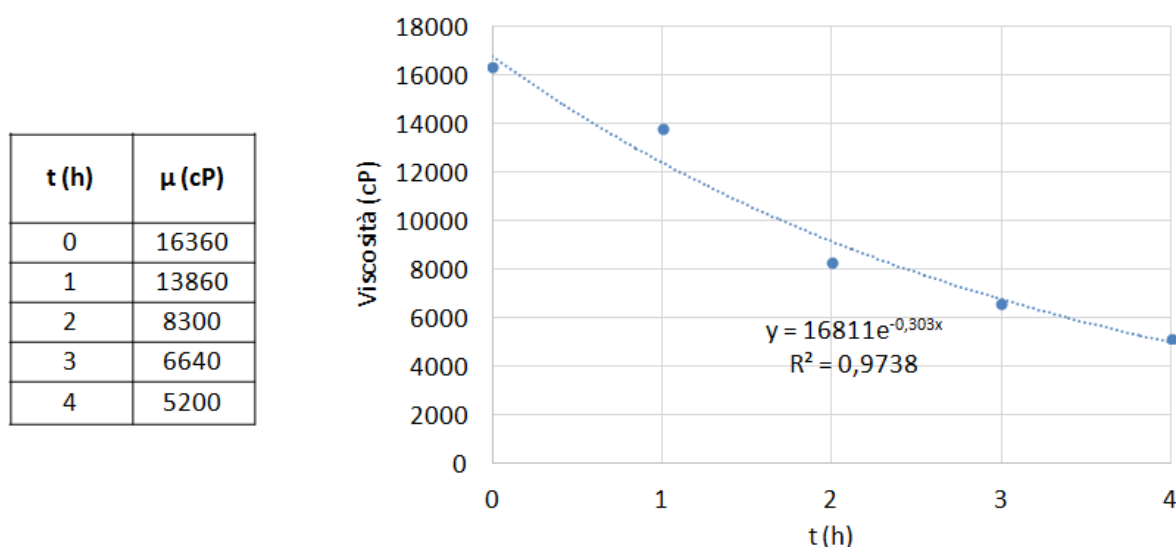


Figura 5.27. Andamento in funzione del tempo della viscosità del prodotto della reazione condotta a T=215°C, con rapporto DPG/schiuma=60:40 e rapporto KAc/schiuma=10mmol/100g.

Il grafico sovrastante mostra che la viscosità del prodotto di reazione decresce nel tempo con andamento tendenzialmente esponenziale. Si osserva inoltre che operando a 215°C dopo un tempo di reazione di solo un'ora si ottiene una viscosità minore di quella osservata dopo più di 3 ore di reazione a 200°C e dopo 2 ore di reazione si raggiunge una viscosità inferiore ai 10000 cP, da reputarsi sufficientemente vicina ai valori di viscosità di polioli generalmente utilizzati nella sintesi di espansi.

I campioni di prodotto prelevati nel corso della reazione sono stati sottoposti anche a GPC e grazie all'analisi quantitativa dei cromatogrammi è stato osservato un andamento del peso molecolare medio del prodotto di reazione decrescente nel tempo.

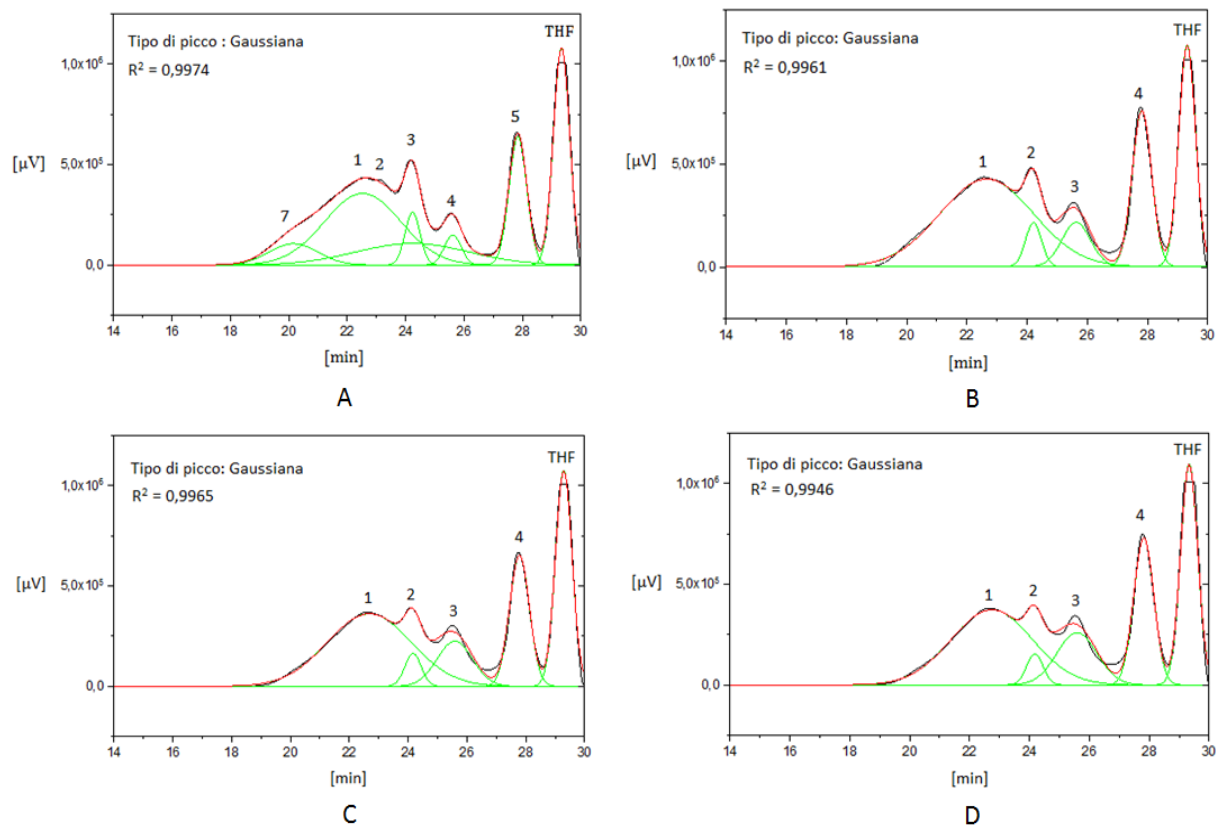


Figura 5.28. Cromatogrammi GPC del prodotto della reazione condotta a $T=215^{\circ}\text{C}$, rapporto DPG/schiuma = 60:40 e rapporto KAc/schiuma = 10mmol/100g, al tempo 0 (A), dopo 1 ora di reazione (B), dopo 2 ore di reazione (C) e dopo 3 ore di reazione (D).

Tabella 5.25. Analisi quantitativa dei cromatogrammi GPC del prodotto della reazione condotta a 215°C , campionato ogni ora.

DPG/schiuma=60:40 KAc/schiuma=10mmol/100g T = 215°C							
	N.picco	t [min]	logM	M	A	w	Mw [Da]
t0	7	20,567	3,717159	5214	222215	0,259	2629
	1	22,583	3,287146	1937	1,17E+06	0,506	
	2	23,100	3,176870	1503	519548	0,174	
	3	24,167	2,949279	890	167577	0,033	
	4	25,500	2,664950	462	107666	0,011	
	5(DPG)	27,800	2,174360	149	484822	0,016	
1 h	N.picco	t [min]	logM	M	A	w	Mw [Da]
	1	22,583	3,287146	1937	1,66E+06	0,905	1805
	2	24,133	2,956531	905	141454	0,036	
	3	25,533	2,657911	455	257000	0,033	
	4 (DPG)	27,767	2,181399	152	610140	0,026	
2 h	N.picco	t [min]	logM	M	A	w	Mw [Da]
	1	22,600	3,283520	1921	1,29E+06	0,877	1750
	2	24,083	2,967196	927	113355	0,037	
	3	25,500	2,664950	462	339326	0,056	
	4 (DPG)	27,750	2,185025	153	551874	0,030	

	N.picco	t [min]	logM	M	A	w	Mw [Da]
3 h	1	22,650	3,272855	1874	1,27E+06	0,860	1682
	2	24,117	2,959944	912	105619	0,035	
	3	25,533	2,657911	455	434330	0,071	
	4 (DPG)	27,783	2,177986	151	612800	0,033	

Si osserva che dopo solo 2 ore di reazione a 215°C il peso molecolare medio del prodotto (1750 Da) è notevolmente più basso di quello ottenuto dopo più di 3 ore di reazione a 200°C (2112 Da, come mostrato in Figura 5.26.B).

Le caratteristiche del prodotto estratto dopo 2 ore di reazione, in termini conversione del trimero e numero di ossidrilici, sono riportate in Tabella 5.26.

Tabella 5.26. Risultati del calcolo della conversione del trimero e del numero di ossidrilici per il prodotto estratto dopo 2 ore della reazione condotta a 215°C con rapporto DPG/schiuma=60:40 e rapporto catalizzatore/schiuma=10mmol/100g.

(g trimero/g tot) IN (%)	23,6
(g trimero/g tot) t fin (%)	4,5
Conversione trimero, IN-> t fin (%)	80,9
(g DPG/g tot) IN (%)	59,8
(g DPG/g tot) consumati (%)	9,4
Consumo DPG (%)	15,8
N_OH teorico [mgKOH/g]	421
N_OH teorico* [mgKOH/g]	500
Riduzione n_OH (%)	15,8
N_OH misurato senza correzione [mgKOH/g]	481
N_OH misurato con correzione [mgKOH/g]	416
Err rel n_OH (%)	-1

Si osservano una conversione di trimero ed un corrispondente consumo teorico di glicole ragionevolmente inferiori a quelli ottenuti per il prodotto estratto dopo più di 3 ore di reazione (risultati mostrati nelle Tabelle 5.20 e 5.21). Il numero di ossidrilici misurato senza correzione dell'area del picco IR dei gruppi ossidrilici risulta invece minore, probabilmente grazie ad uno sviluppo più contenuto delle reazioni secondarie di idrolisi e pirolisi i cui prodotti danno assorbimenti agli stessi numeri d'onda dei gruppi ossidrilici. Dato l'errore di misura iniziale più basso, anche il valore corretto risulta inferiore e più preciso.

Capitolo 6

Analisi di significatività dei parametri del processo di glicolisi tramite Reponse Surface Methodology

Nel capitolo precedente è stato studiato l'effetto di alcune variabili controllabili in ingresso al processo di glicolisi sulle caratteristiche del prodotto, variando in particolare su più livelli il rapporto glicole/schiuma ed il rapporto catalizzatore/schiuma ed individuando nel numero di ossidire e nella viscosità del prodotto le variabili risposta più importanti da analizzare. Sempre in linea con l'obiettivo di individuare le variabili che influenzano maggiormente la risposta e di capire come aggiustarle in modo da avere la risposta desiderata, è stata svolta un'analisi dei dati ottenuti sulla base di metodi statistici, in modo da rendere la valutazione più obiettiva possibile. Tale studio viene di seguito riportato e consiste in un'analisi di significatività dei parametri di processo tramite *Response Surface Methodology*, la quale costituisce la fase terminale della procedura di *Design of Experiment* (DoE), o programmazione degli esperimenti. Si tratta dunque di un'analisi a partire da dati storici, non provenienti da un piano sperimentale che, secondo il criterio fondante il DoE, deve essere frutto di una selezione randomizzata di prove a partire da un piano fattoriale 2^k , dove k è il numero di fattori in ingresso. Si è infatti preferito non scegliere casualmente le prove da effettuare ma piuttosto testare tutte le combinazioni di parametri di processo che si era interessati a valutare, in modo da poter affiancare a valutazioni di tipo statistico un'osservazione soggettiva dei risultati, guidata da conoscenze di tipo teorico e dal confronto con esperienze precedenti.

6.1. Cenni sugli indici statistici utilizzati ⁽²⁷⁾

L'obiettivo dell'analisi è quello di proporre un modello predittivo per spiegare il comportamento del processo, per cui è necessario effettuare una verifica delle ipotesi per capire se i valori dei coefficienti suggeriti siano attendibili o meno.

La *verifica di ipotesi* è una procedura inferenziale che consiste nel fare un'ipotesi su un parametro di una popolazione e nel decidere, sulla base di un campione casuale (statistica campionaria), se essa è accettabile o meno.

Il test di ipotesi applicato in questo studio è *l'analisi della varianza* (ANOVA, ANalysis Of VAriance), che consente di confrontare i parametri di più *gruppi* (o popolazioni) formati secondo *livelli* o combinazioni di livelli assunti dai *fattori* di interesse (o variabili in ingresso). Nello specifico, se si considera un fattore di interesse A caratterizzato da c livelli, cui corrispondono c gruppi, si verifica l'eventuale effetto del fattore su una variabile quantitativa X detta risposta.

Si formula quindi un'*ipotesi nulla* H_0 secondo cui le medie di tutti i gruppi con riferimento alla variabile X sono uguali fra loro e la si sottopone a verifica.

Si specifica poi un'*ipotesi alternativa* H_1 secondo cui non tutte le medie dei diversi gruppi sono uguali fra loro per cui si considera l'effetto del fattore, che rappresenta la conclusione raggiunta quando H_0 viene rifiutata.

Per verificare l'ipotesi nulla si scompone la variabilità totale, misurata come *scarto quadratico medio totale* (SST), in due componenti:

- la variabilità fra gruppi o effetto del fattore, misurata come *scarto quadratico medio sul fattore* (SSF);
- la variabilità entro i gruppi o effetto dell'errore causale, misurata come *scarto quadratico medio sull'errore* (SSE).

In formule:

$$SST = \sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^{n_j} (X_{ij} - \bar{X})^2 \quad (6.1)$$

con: $\bar{X} = (\sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^{n_j} X_{ij})/n = \text{media complessiva}$; $n = \sum_{j=1}^c n_j = \text{numero di prove}$.

$$SSF = \sum_{j=1}^c n_j (\bar{X}_j - \bar{X})^2 \quad (6.2)$$

con: $\bar{X}_j = (\sum_{i=1}^{n_j} X_{ij})/n_j = \text{media del } j\text{-esimo gruppo}$.

$$SSE = SST - SSF \quad (6.3)$$

Si dividono quindi gli scarti quadratici sul fattore e sull'errore per i rispettivi gradi di libertà e si ottengono le *medie dei quadrati sul fattore* (MSF) e *sull'errore* (MSE) (o varianze):

$$MSF = \frac{SSF}{c-1} \quad (6.4)$$

$$MSE = \frac{SSE}{n-c} \quad (6.5)$$

Si fa infine riferimento alla *statistica test F* data dal rapporto fra le due varianze campionarie:

$$F = \frac{MSF}{MSE} \quad (6.6)$$

Tale statistica test segue una distribuzione che, sulla base di un *criterio di significatività α* del test scelto pari al 5%, è divisibile in:

- una *regione di accettazione* dell'ipotesi H_0 , ovvero l'insieme dei valori della statistica test che è probabile che si verifichino quando H_0 è vera;
- una *regione di rifiuto*, ovvero l'insieme dei valori della statistica test che è probabile che si verifichino quando H_0 è falsa.

In realtà in questa analisi il risultato del test è stato evidenziato calcolando il *p-value* (o *livello di significatività osservato*), ovvero la probabilità di osservare un valore della statistica test uguale o più estremo del valore ottenuto dal campione, quando l'ipotesi nulla viene accettata.

La regola decisionale risulta quindi la seguente:

- se il *p-value* è $\geq \alpha$, H_0 non è rifiutata, poiché i dati mostrano una debole evidenza contraria;
- se il *p-value* è $< \alpha$, H_0 è rifiutata, poiché i dati mostrano una forte evidenza contraria.

6.2. Analisi delle superfici di risposta

L'analisi statistica sopra illustrata è stata applicata ai risultati delle 6 prove di glicolisi di sistemi poliisocianurici descritte nel capitolo precedente, condotte variando il rapporto *catalizzatore(KAc)/schiuma* su due livelli, ovvero 10mmol/100g e 100mmol/100g, ed il rapporto in peso *glicole(DPG)/schiuma* su tre livelli, ovvero 45:55, 60:40 e 75:25. I risultati analizzati riguardano in particolare le misure di numero di ossidrile e viscosità effettuate su ogni prodotto di reazione ottenuto da una certa combinazione dei due parametri citati, il quale costituisce uno specifico *gruppo*.

Utilizzando la terminologia di settore sono dunque stati definiti due *fattori*, denominati *catalizzatore* e *glicole*:

- il fattore *catalizzatore* ha assunto 2 livelli numerici - 10 e 100 - dati dalla quantità di catalizzatore in [mmol] utilizzata ogni 100 g di schiuma, cui sono stati attribuiti rispettivamente i valori codificati -1 e +1;

- il fattore *glicole* ha assunto 3 livelli numerici - 45, 60 e 75 - relativi alla percentuale in peso di glicole rispetto al sistema glicole+schiuma, cui sono stati attribuiti rispettivamente i valori codificati -1,0 e +1.

È stato quindi valutato l'effetto di tali fattori su due *risposte*:

- il numero di ossidrile, *nOH*, per il quale si avevano a disposizione 6 dati;
- la viscosità, η , per la quale si avevano a disposizione solamente 4 dati, dato che le prove condotte con livello di glicole 45 hanno dato prodotti solidi a T_{amb} di cui non è stato possibile misurare la viscosità con i mezzi disponibili.

Si riassumono dunque in Tabella 6.1 i dati forniti in ingresso al software di analisi statistica *Design-Expert*.

Tabella 6.1. *Dati in ingresso all'analisi statistica.*

Prova	Fattore 1: catalizzatore [mmol/100g sch.]	Valore codificato	Fattore 2: glicole [% w/w]	Valore codificato	Risposta 1: nOH [mgKOH/g]	Risposta 2: η [cP]
1	10	-1	45	-1	314	-
2	10	-1	60	0	426	16900
3	10	-1	75	1	572	1080
4	100	1	45	-1	306	-
5	100	1	60	0	408	15160
6	100	1	75	1	542	1013

6.2.1. Superficie di risposta del numero di ossidrile

Quale modello predittivo per il numero di ossidrile il software ha suggerito un modello lineare, in quanto caratterizzato da un *p-value* molto basso rispetto al criterio di significatività fissato al 5% e corrispondente allo 0,07% della probabilità che un valore della statistica test *F* alto quanto quello ottenuto possa derivare dal rumore. Tale modello mostra inoltre uno scarto quadratico pari a 0,9922, per cui risulta piuttosto attendibile.

Si riporta quindi la tabella dell'ANOVA del modello lineare per la risposta del numero di ossidrile alla variazione dei fattori *catalizzatore* e *glicole*.

Tabella 6.2. Tabella dell'ANOVA del modello lineare per la risposta del numero di ossidrile.

Fonte	Scarti quadratici	Gradi di libertà	Medie dei quadrati	F	p-value
Modello lineare	61531,67	2	30765,83	190,57	0,0007
Fattore 1: catalizzatore	522,67	1	522,67	3,24	0,1698
Fattore 2: glicole	61009,00	1	61009	377,69	0,0003

Dall'analisi risulta che il termine del modello relativo al fattore *glicole* è molto significativo, dal momento che presenta un *p-value* molto minore di 0,05 (ovvero il criterio di significatività imposto). Il *p-value* del termine del modello relativo al fattore *catalizzatore* invece è molto maggiore di 0,05, per cui l'effetto della quantità di catalizzatore sul numero di ossidrile si reputa non significativo.

L'equazione del modello risulta:

$$nOH = -54,59259 - 0,20741 \cdot catalizzatore + 8,23333 \cdot glicole \quad (6.7)$$

In tale espressione il livello di ogni fattore deve essere riportato nell'unità di misura originaria dello specifico fattore, per cui tale equazione non può essere utilizzata per determinare l'impatto relativo dei fattori, dato che i coefficienti sono scalati per adattarsi alle unità di misura e l'intercetta non è al centro dello spazio grafico.

L'equazione espressa in termini di fattori codificati, ovvero associando ai livelli più alti dei fattori il valore +1 ed ai livelli più bassi il valore -1, consente invece di identificare l'impatto relativo dei fattori tramite la comparazione dei corrispettivi coefficienti. In tal caso l'equazione risulta:

$$nOH = 428 - 9,33 \cdot catalizzatore + 123,50 \cdot glicole \quad (6.8)$$

Si osserva che il coefficiente moltiplicativo del livello del fattore *catalizzatore* è negativo, poiché apparentemente un aumento della quantità di catalizzatore in gioco determina una riduzione del numero di ossidrile, ma molto piccolo rispetto al coefficiente del livello del fattore *glicole*, ad indicare che l'influenza della quantità di catalizzatore (imputata al maggior consumo di glicole per reazione con gli isocianati formati per rottura degli anelli isocianurici) è molto meno forte dell'influenza della quantità di glicole e praticamente trascurabile. L'influenza del rapporto glicole/schiuma invece, coerentemente con le aspettative, è tangibile e si manifesta in un aumento del numero di ossidrile al crescere di tale rapporto.

In definitiva dunque le due equazioni andrebbero riscritte come segue, trascurando il termine relativo all'effetto del catalizzatore:

$$nOH = -54,59259 + 8,23333 \cdot glicole \quad (6.9)$$

$$nOH = 428 + 123,50 \cdot glicole \quad (6.10)$$

La Figura 6.1 evidenzia che i valori predetti dal modello si discostano molto poco dai valori effettivi per cui il modello è adeguato a riprodurre i risultati ottenuti.

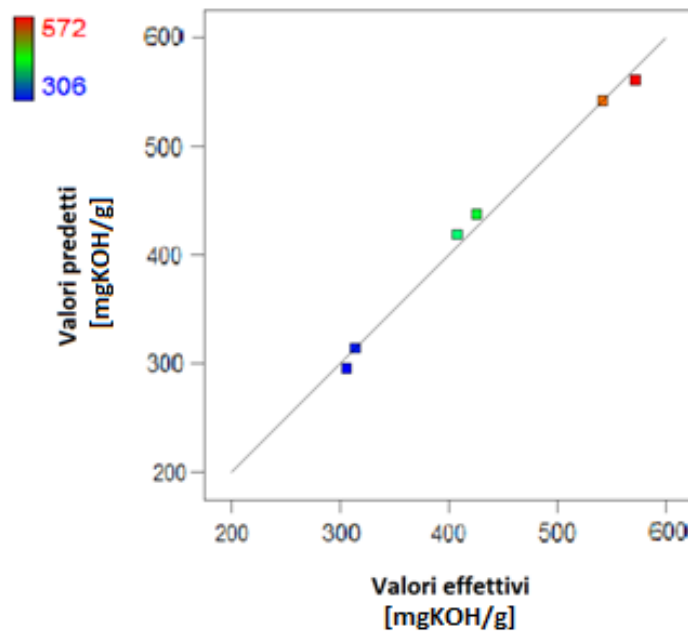


Figura 6.1. Confronto fra i valori predetti dal modello ed i valori effettivi del numero di ossidrilie.

Coerentemente con le precedenti osservazioni, il grafico delle curve di livello (Figura 6.2) che riporta l'andamento del numero di ossidrilie al variare del rapporto catalizzatore/schiuma e del rapporto glicole/schiuma, mostra un considerevole aumento del numero di ossidrilie al crescere della quantità di glicole e a parità di quantità di catalizzatore ed una lieve e trascurabile diminuzione al crescere della quantità di catalizzatore e a parità di quantità di glicole.

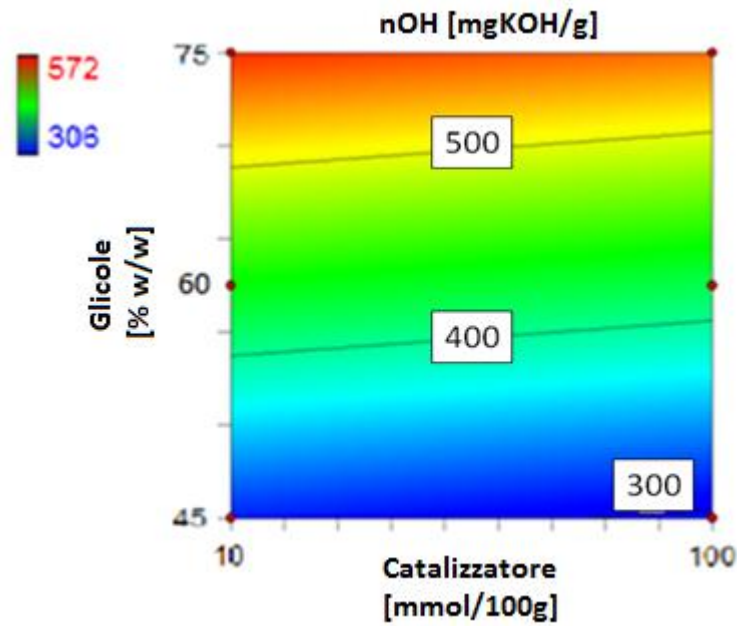


Figura 6.2. Andamento del numero di ossidire del prodotto di glicolisi al variare del rapporto glicole/schiuma e del rapporto catalizzatore/schiuma.

In Figura 6.3 si riporta infine la rappresentazione grafica della superficie di risposta del numero di ossidire, che si mostra come una superficie piana fortemente inclinata rispetto alla direzione dell'asse del fattore *glicole* e quasi orizzontale e parallela alla direzione dell'asse del fattore *catalizzatore*.

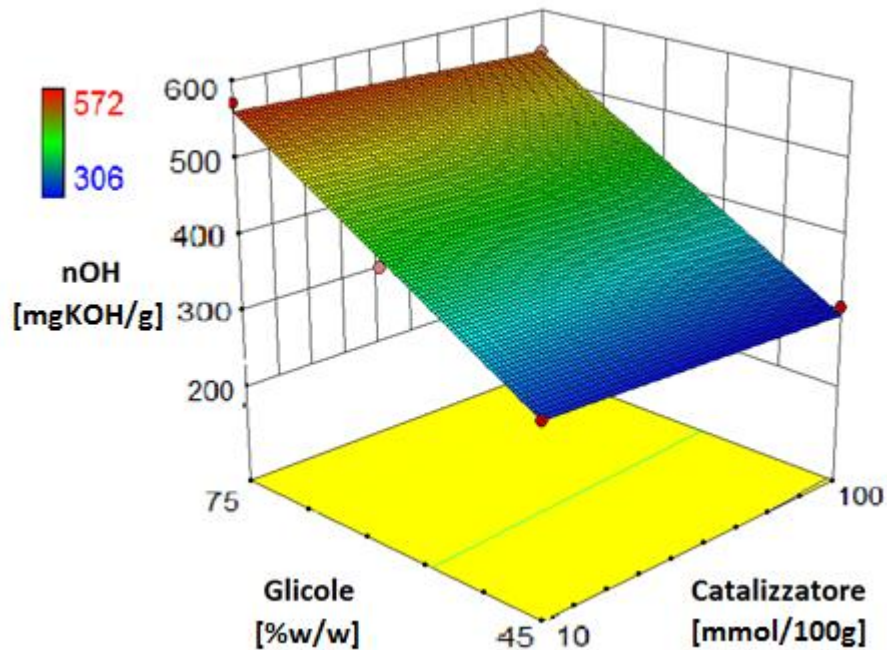


Figura 6.3. Superficie di risposta del numero di ossidire.

Si può quindi concludere che ai fini del raggiungimento del valore desiderato del numero di ossidrilici del prodotto di glicolisi è preferibile agire sul rapporto glicole/schiuma, portandolo al più basso valore possibile, compatibilmente con l'efficacia del processo nel quale il glicole fa sia da reagente che da solvente.

6.2.2. Superficie di risposta della viscosità

Poiché in tal caso la risposta varia fra 1013 e 16900 cP, con un rapporto fra massimo e minimo piuttosto alto e pari a 16.68, il software ha suggerito la trasformazione del valore della risposta nel logaritmo naturale, per cui risulta: $y' = \ln y$. È stata poi preferita una relazione lineare fra il logaritmo naturale della risposta ed i fattori di interesse, in quanto ha mostrato un valore del *p-value* sufficientemente basso rispetto al criterio di significatività del 5% e corrispondente allo 0,82% della probabilità che un valore della statistica test F alto tanto quanto quello ottenuto possa essere dovuto al rumore. Il modello lineare ha inoltre mostrato uno scarto quadratico molto prossimo all'unità e pari a 0,9999, dimostrandosi adeguato a rappresentare i risultati ottenuti.

In Tabella 6.3 si riportano dunque i risultati dell'ANOVA del modello lineare per la risposta del logaritmo naturale della viscosità alla variazione dei fattori *catalizzatore* e *glicole*.

Tabella 6.3. Tabella dell'ANOVA del modello lineare per la risposta del logaritmo naturale della viscosità.

Fonte	Scarti quadratici	Gradi di libertà	Medie dei quadrati	F	p-value
Modello lineare	7,45	2	3,72	7487,47	0,0082
Fattore 1: catalizzatore	0,007456	1	0,007456	14,99	0,1609
Fattore 2: glicole	7,44	1	7,44	14959,96	0,0052

L'analisi evidenzia che il termine del modello che tiene conto dell'effetto della quantità di glicole è significativo, in quanto presenta un *p-value* adeguatamente minore di 0,05, mentre l'effetto della quantità di catalizzatore si può considerare trascurabile poiché il termine corrispondente mostra un *p-value* molto maggiore di 0,05.

Il modello individuato può essere definito con la seguente equazione:

$$\ln \mu = 20,64570 - 0,00096 \cdot \text{catalizzatore} - 0,18187 \cdot \text{glicole} \quad (6.11)$$

nella quale il valore di ogni fattore deve essere espresso nell'unità di misura specifica, per cui i coefficienti sono scalati per adattarsi a tali unità di misura e non sono fra loro comparabili.

Se ai valori effettivi dei fattori si sostituiscono invece i valori codificati (-1, 0,+1), l'equazione assume una forma differente, di seguito riportata, i cui coefficienti possono essere confrontati per intuire l'impatto relativo dei vari fattori:

$$\ln \mu = 9,68 - 0,043 \cdot \text{catalizzatore} - 2,73 \cdot \text{glicole} \quad (6.12)$$

Si osserva dunque che sia il termine dell'effetto del catalizzatore che il termine dell'effetto del glicole mostrano coefficienti negativi, ad indicare che un aumento della quantità di catalizzatore o di glicole determina apparentemente una riduzione della viscosità del prodotto di glicolisi. Tuttavia il coefficiente del fattore *catalizzatore* è molto più piccolo rispetto al coefficiente del fattore *glicole*, ad indicare che l'effetto del primo fattore è praticamente trascurabile in confronto all'effetto del secondo.

In definitiva dunque le due equazioni andrebbero riscritte come segue, trascurando il termine relativo all'effetto del catalizzatore:

$$\ln \mu = 20,64570 - 0,18187 \cdot \text{glicole} \quad (6.13)$$

$$\ln \mu = 9,68 - 2,73 \cdot \text{glicole} \quad (6.14)$$

La Figura 6.4 mostra le differenze fra i valori predetti ed i valori effettivi della risposta e permette di concludere che il modello è rappresentativo del comportamento mostrato dal processo.

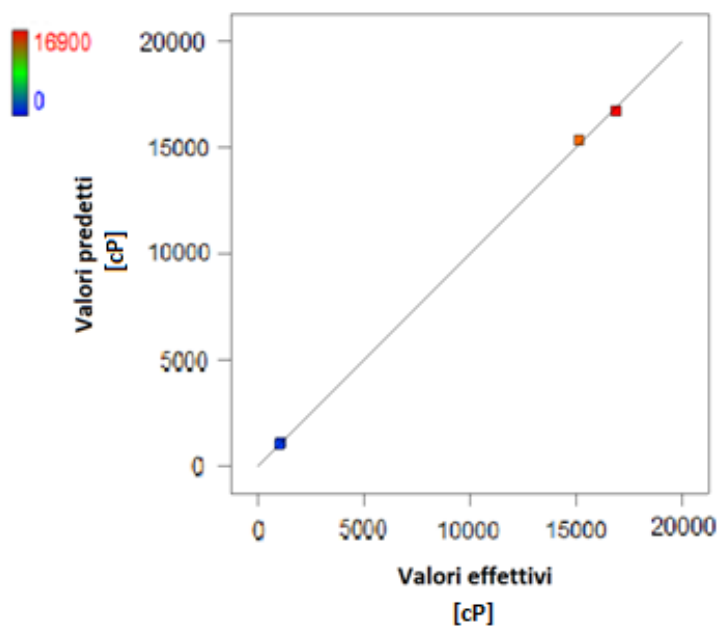


Figura 6.4. Confronto fra i valori predetti dal modello ed i valori effettivi della viscosità.

L'andamento della viscosità del prodotto di glicolisi al variare del rapporto catalizzatore/schiuma e del rapporto glicole/schiuma secondo il modello ipotizzato è rappresentato sia in Figura 6.5, attraverso curve di livello, sia in Figura 6.6, attraverso una superficie.

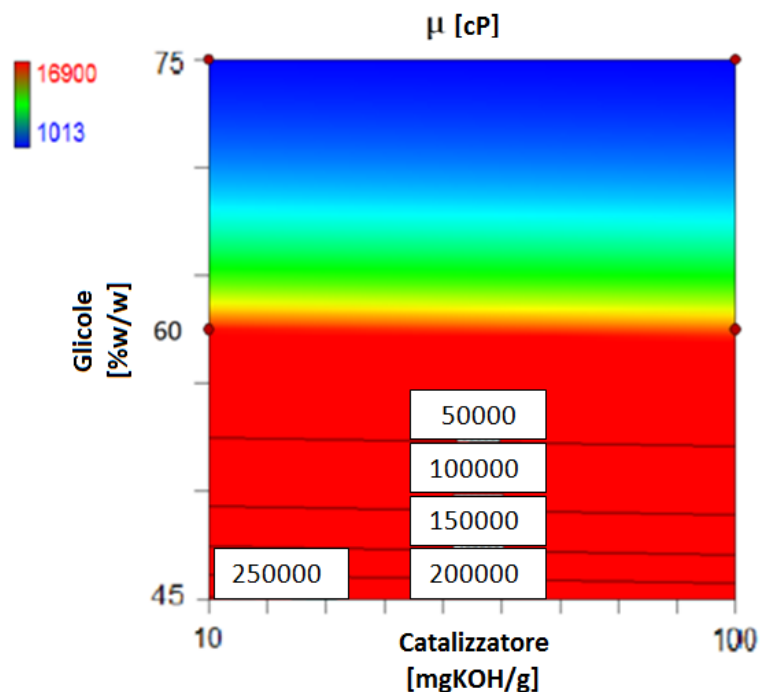


Figura 6.5. Andamento della viscosità del prodotto di glicolisi al variare del rapporto glicole/schiuma e del rapporto catalizzatore/schiuma.

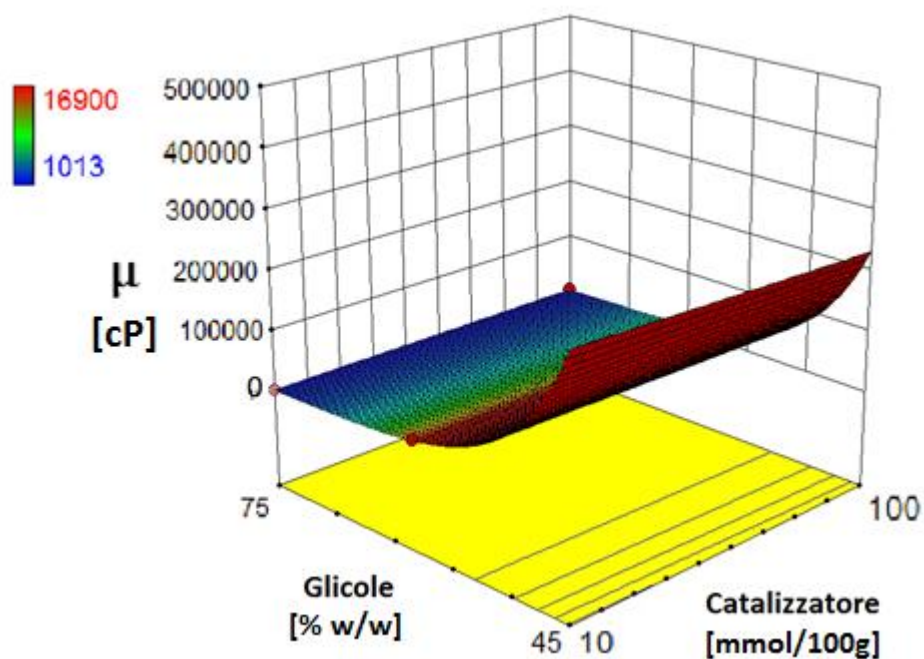


Figura 6.6. Superficie di risposta della viscosità.

Si osserva quindi la forte influenza che la quantità di glicole presente nel sistema di reazione ha sulla viscosità del prodotto, la quale si manifesta in una crescita esponenziale della viscosità al diminuire del rapporto glicole/schiuma, a partire da valori dell'ordine di 1000 cP per rapporto 75:25, fino a valori dell'ordine di 250000 cP predetti per rapporto 45:55 (per cui non si avevano dati a disposizione). L'effetto di un aumento della quantità di catalizzatore si mostra invece trascurabile. Anche in questo caso si può quindi concludere che per ottenere il valore desiderato della viscosità del prodotto di glicolisi è conveniente agire sul rapporto glicole/schiuma, favorendo la riduzione dei pesi molecolari delle specie in soluzione per effetto delle reazioni di transesterificazione e la mobilità di tali specie. Coerentemente con le osservazioni di studi precedenti infatti, l'effetto sulle reazioni di un'alta concentrazione di catalizzatore non è altrettanto apprezzabile.

Capitolo 7

Glicolisi di espansi rigidi poliuretanic

Il presente capitolo riporta i risultati di uno studio sul processo di glicolisi di espansi rigidi poliuretanic, svolto allo scopo di consentire il confronto con le caratteristiche ed i prodotti del processo adattato al trattamento di sistemi poliisocianurici. In particolare si è voluto effettuare un confronto fra le proprietà meccaniche di schiume sintetizzate utilizzando prodotto di glicolisi di schiume PIR e le proprietà di schiume ottenute da prodotto di glicolisi di schiume PUR, i cui risultati saranno illustrati nel capitolo successivo.

7.1 Materiali, reagenti e condizioni di reazione

Gli esperimenti sono stati condotti su una schiuma ad indice di isocianato 110, prodotta in laboratorio secondo la formulazione riportata in Tabella 7.1.

Tabella 7.1. Formulazione della schiuma ad indice di isocianato 110.

Componenti		g
Poliolo	LUPRANOL 3530	100
Catalizzatore	DMCHA	3
Silicone	NIAX L69	2,5
Espandenti	H2O	1
	miscela isopentano/ciclopentano 70:30	14,07
Isocianato	ISOCOM L	164,5

Tale materiale è stato caratterizzato dal punto di vista chimico attraverso l'acquisizione di uno spettro IR su un campione (Figura 7.1) e l'assegnazione dei vari picchi ai segnali di vibrazione di legami appartenenti a determinati gruppi funzionali.

Limitando l'osservazione ai picchi di maggiore interesse si nota che, al di là della presenza dei picchi caratteristici dei gruppi uretanici (~ 1730 , 1540 e 1230 cm^{-1}), lo spettro di una schiuma poliuretanic mostra delle differenze rispetto allo spettro di una schiuma poliisocianurica, quali:

- la presenza di un picco più intenso con assorbanza massima a $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$, attribuito ai gruppi ossidrilici del poliolo non reagito, e l'assenza quasi totale del picco a 2273 cm^{-1} , relativo a gruppi isocianici non reagiti, dovute al fatto che nella sintesi dei poliuretani non si lavora in eccesso di isocianato bensì con rapporto poliolo/isocianato praticamente stechiometrico;
- l'intensità molto ridotta del picco a $\sim 1410\text{ cm}^{-1}$, relativo alla deformazione dell'anello isocianurico, dal momento che nella sintesi dei poliuretani l'entità delle reazioni di trimerizzazione è trascurabile.

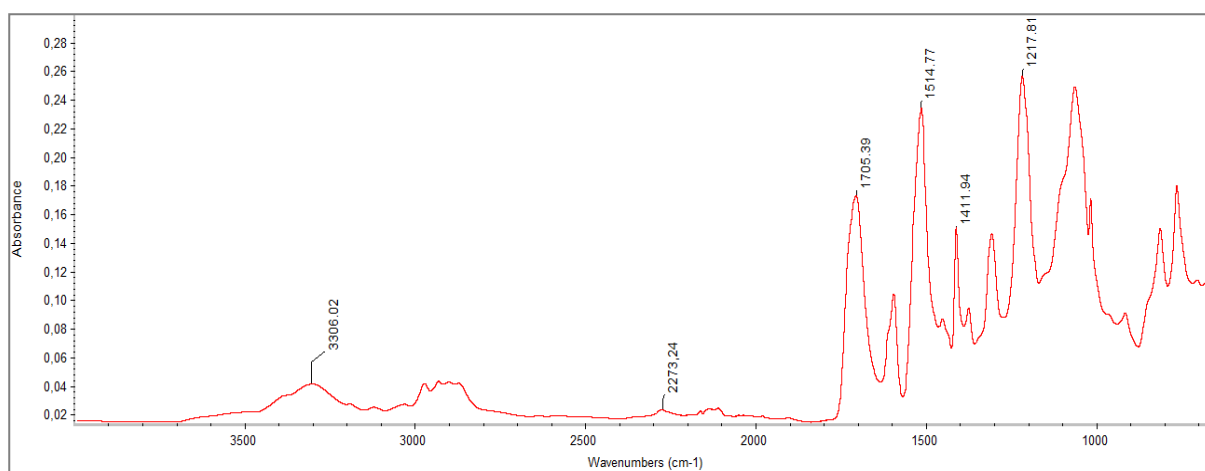


Figura 7.1. Spettro IR della schiuma poliuretanicca.

Tabella 7.2 Assegnazione dei picchi di interesse dello spettro IR della schiuma poliuretanicca.

Numero d'onda [cm ⁻¹]	Assegnazione
3306	Stretching OH poliolo non reagito
2273	Stretching N=C=O gruppo isocianico
1705	Stretching C=O carbonile
1515	Stretching C=C anello aromatico
1412	Deformazione anello isocianurico
1218	Stretching C=O gruppo uretanico

Coerentemente con gli esperimenti svolti su sistemi poliisocianurici si è utilizzato dipropilenglicole come solvente e reagente, testando anche in questo caso l'effetto sulle caratteristiche del prodotto di una variazione del rapporto in peso rispetto alla schiuma da 75:25 a 45:55.

Per quanto riguarda la scelta del catalizzatore, non essendo, per le caratteristiche della schiuma in esame, nella necessità di demolire una struttura altamente reticolata dovuta ad un'alta concentrazione di anelli isocianurici (come nel caso dei PIR), difficoltà che come si è

visto richiede l'uso di acetato di potassio come catalizzatore specifico, si è deciso di utilizzare un catalizzatore di transesterificazione più selettivo quale il titanio(IV)-n-butossido (TNBT). Per quanto riguarda la quantità di catalizzatore, si è deciso di testare un rapporto catalizzatore/schiuma pari a $10 \cdot 10^{-3} \text{ mol/100g}$, corrispondente ad un rapporto in peso abbastanza alto pari a $\sim 3\text{g/100g}$, e di valutarne l'efficacia, dal momento che rapporti più alti potrebbero risultare difficili da gestire in termini di costi in caso di applicazione del processo su scala industriale.

La temperatura infine, è stata mantenuta fissa a 200°C per le varie prove della durata di 3 ore. Per ognuna delle condizioni di reazione sperimentate si è osservata, durante la fase di carico della schiuma nel sistema preriscaldato glicole-catalizzatore, la completa dissoluzione della schiuma. La durata delle operazioni di carico, condotte regolando la portata di carico sulla base della rapidità di dissoluzione della schiuma, è stata di 1 ora e 10 min, 1 ora e 20 min e 1 ora e 40 min rispettivamente per le reazioni condotte con rapporto glicole/schiuma 75:25, 60:40 e 45:55, in ragione sia del fatto che una maggiore concentrazione di glicole facilita la dissoluzione, sia del fatto che i più bassi rapporti glicole/schiuma hanno richiesto l'uso di una maggiore quantità di schiuma allo scopo di garantire un adeguato riempimento del reattore ed un migliore mescolamento.

7.2. Caratterizzazione chimico-fisica dei prodotti delle reazioni

Gli andamenti delle reazioni sono stati seguiti utilizzando il metodo descritto per gli esperimenti precedenti, ovvero attuando un'analisi qualitativa e quantitativa di spettri IR acquisiti su campioni di prodotto prelevati dal sistema ogni 30 min durante la reazione.

Come mostrato in Figura 7.2. sono state rilevate lievissime riduzioni delle assorbanze dei picchi caratteristici dei gruppi uretanici (dunque delle concentrazioni di gruppi uretanici nel sistema) nel corso delle 3 ore di reazione, dovute probabilmente al modesto sviluppo di reazioni di idrolisi e pirolisi.

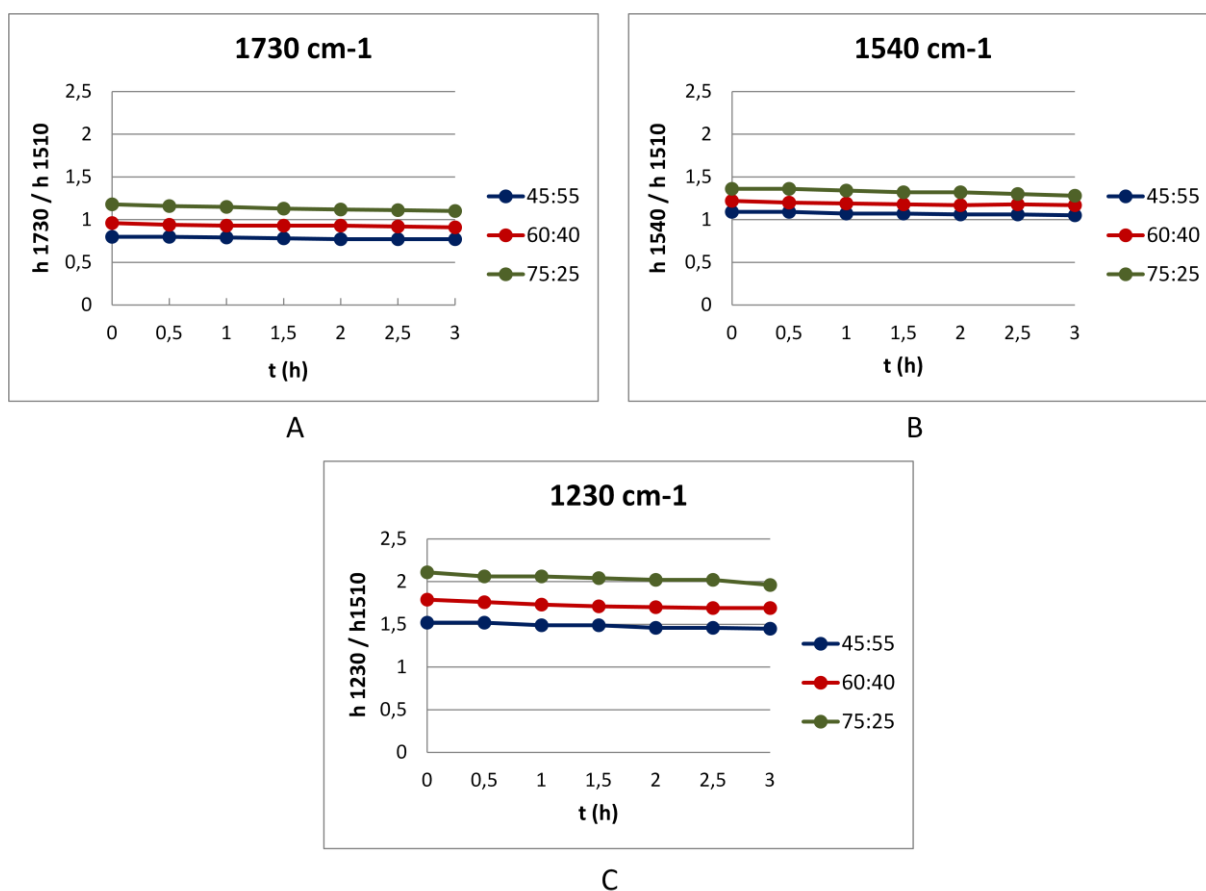


Figura 7.2. A. Andamenti dell'altezza del picco a $\sim 1730 \text{ cm}^{-1}$ per le tre prove effettuate.
 B. Andamenti dell'altezza del picco a $\sim 1540 \text{ cm}^{-1}$ per le tre prove effettuate.
 C. Andamenti dell'altezza del picco a $\sim 1230 \text{ cm}^{-1}$ per le tre prove effettuate.

I prodotti delle varie reazioni sono quindi stati sottoposti alla misura del numero di ossidrilici e della viscosità, che, come già accennato, costituiscono le caratteristiche più importanti da valutare ai fini dell'applicazione del prodotto di glicolisi nella sintesi di nuove schiume poliuretaniche che mostrino proprietà meccaniche confrontabili con quelle di schiume ottenute da poliolo vergine.

Per la misura del numero di ossidrilici si è utilizzato il metodo sperimentale già applicato per le prove condotte su poliisocianurati, basato sull'analisi dello spettro IR del prodotto di reazione e sull'uso di una retta di calibrazione che riporta l'assorbanza del picco delle vibrazioni dei gruppi ossidrilici (misurata in termini di area) in funzione del numero di ossidrilici.

I valori del numero di ossidrilici così ottenuti sono stati confrontati con valori teorici calcolati come segue:

$$nOH_{teorico} = \frac{g_{DPG \text{ iniziali}}}{g_{schiuma+DPG+cat}} \cdot nOH_{DPG} \quad (7.1)$$

L'errore relativo sulla misura è stato dunque definito come:

$$err_{rel} = \frac{(nOH_{misurato} - nOH_{teorico})}{nOH_{teorico}} \cdot 100 \quad (7.2)$$

I risultati del confronto sono riportati in Tabella 7.3.

Tabella 7.3. Confronto fra i numeri di ossidrilici effettivi misurati ed i numeri di ossidrilici teorici.

Rapporto TNBT/schiuma	10 mmol/100g		
Rapporto DPG/schiuma	75:25	60:40	45:55
Area picco OH misurata	18,061	16,505	14,473
N_OH misurato [mgKOH/g]	595	542	473
N_OH teorico [mgKOH/g]	622	495	369
Err rel n_OH (%)	-4	9	28

Analogamente a quanto osservato per le misure svolte sui prodotti delle glicolisi di poliisocianurati, si nota che l'errore sulla misura risulta sufficientemente piccolo per i rapporti glicole/schiuma più alti, mentre si mostra notevole per il rapporto glicole/schiuma 45:55. Tale fenomeno è stato plausibilmente attribuito alla sovrastima dell'area del picco IR dei gruppi ossidrilici legati al glicole, a causa della sovrapposizione di picchi relativi ai gruppi ossidrilici del poliolo che non hanno reagito nella sintesi della schiuma, dal momento che risulta tanto più evidente quanto maggiore è il quantitativo di schiuma rispetto alla massa totale, manifestandosi in un'irregolarità e asimmetria del picco. Ove più evidente, ovvero negli spettri dei prodotti delle reazioni con rapporto glicole/schiuma 45:55 e 60:40, l'asimmetria del picco è stata quindi corretta tramite la tecnica di deconvoluzione, ovvero interpolando con la funzione gaussiana il picco centrato a $\sim 3350\text{ cm}^{-1}$. Si riportano in Figura 7.3 i profili corretti del picco dei gruppi ossidrilici ed in Tabella 7.4 i nuovi valori del numero di ossidrilici associati alle aree dei picchi deconvoluti, a confronto con i valori ottenuti per i prodotti delle glicolisi di schiuma poliisocianurica condotte a parità di rapporti glicole/schiuma e a parità di rapporto catalizzatore/schiuma.

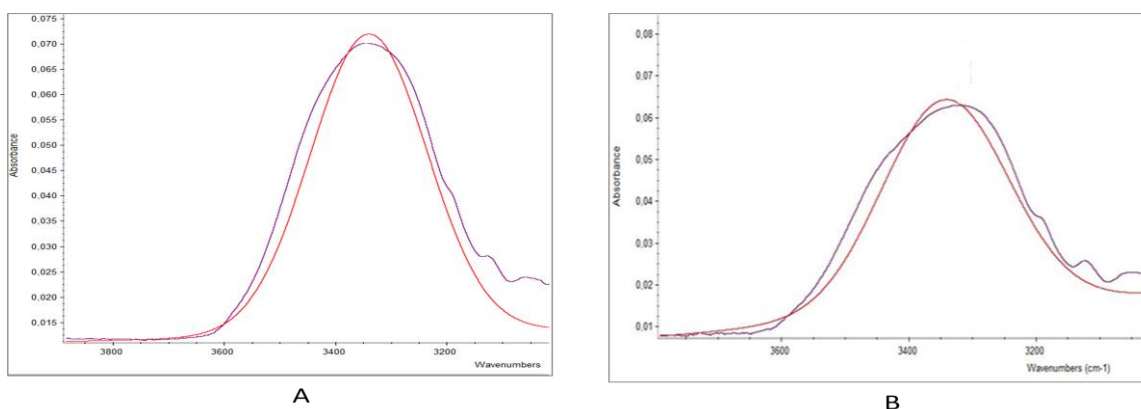


Figura 7.3. Risultati grafici delle deconvoluzioni del picco relativo ai gruppi OH degli spettri dei prodotti delle reazioni con rapporto DPG/schiuma=60:40 (A) e rapporto DPG/schiuma=45:55 (B).

Tabella 7.4. Risultati della misura corretta del numero di ossidrile e dell' errore sulla misura.

Schiuma	PUR (I _{NCO} =110)			PIR (I _{NCO} =600)		
Catalizzatore	Titanio(IV)-n-butossido			Acetato di potassio		
Rapporto catalizzatore/schiuma	10 mmol/100g			10 mmol/100g		
Rapporto DPG/schiuma	75:25	60:40	45:55	75:25	60:40	45:55
Area picco OH misurata	18,061	15,246	11,828	17,399	13,084	9,793
N_OH misurato [mgKOH/g]	595	499	383	572	426	314
N_OH teorico [mgKOH/g]	622	495	369	581	426	271
Err rel n_OH (%)	-4	1	4	-2	0	16

Si osserva che, a seguito delle correzioni, gli errori rispetto ai valori teorici sulla misura del numero di ossidrile risultano ridotti, ad conferma della validità del metodo utilizzato. Per la reazione condotta con rapporto glicole/schiuma=75:25, per la quale la concentrazione di glicole nel sistema è tanto alta da rendere trascurabile l'effetto di sovrapposizione dei picchi sopra descritto, si osserva un valore del numero di ossidrile misurato molto vicino al teorico e addirittura inferiore, fenomeno ragionevolmente spiegabile con una perdita di glicole per evaporazione nel corso della reazione.

In generale, ciò che i risultati ottenuti in diverse condizioni di reazione evidenziano è che il numero di ossidrile del prodotto di glicolisi è tanto più alto quanto maggiore è il rapporto glicole/schiuma. I prodotti di glicolisi di schiume PUR inoltre, mostrano numeri di ossidrile più alti rispetto ai prodotti di glicolisi di schiume PIR (Tabella 5.12) dal momento che nelle reazioni di glicolisi di sistemi PUR non si osserva consumo di gruppi ossidrilici dovuto a reazioni con gli isocianati prodotti dall'apertura degli anelli isocianurici. I prodotti di glicolisi di schiume PUR da ritenersi più adatti alla sintesi di nuove schiume, sulla base del valore del numero di ossidrile, risultano dunque i prodotti da reazioni condotte con rapporto glicole/schiuma 60:40 e 45:55.

La viscosità dei prodotti di glicolisi è stata misurata sui campioni condizionati a 25°C tramite viscosimetro di Brookfield. Come illustrato al § 4.2.2.4, per generare risultati il più possibile confrontabili fra di loro, si è cercato di effettuare tutte le misure ad una stessa velocità di rotazione della girante, pari a 30 RPM, dal momento che le misure su campioni a viscosità molto diversa fra loro rendono necessario l'uso di una girante di diverso diametro per ogni campione. Dai risultati riportati in Tabella 7.5. si osserva tuttavia che per il prodotto della reazione condotta con rapporto glicole/schiuma=45:55, il quale ha mostrato la viscosità più alta, sono stati raggiunti i limiti di misura dello strumento, per cui è stato necessario applicare

una velocità di rotazione molto più bassa per poter ottenere una misura cui corrispondesse un momento torcente compreso fra il 20÷80 % del fondo scala, ovvero l'intervallo di affidabilità della misura.

Tabella 7.5. Risultati delle misure di viscosità dei prodotti di glicolisi di schiuma poliuretanic e confronto con i valori ottenuti per i prodotti di glicolisi di schiuma poliisocianuric.

Schiuma	PUR (I _{NCO} =110)			PIR (I _{NCO} =600)		
Catalizzatore	Titanio(IV)-n-butossido			acetato di potassio		
Rapporto catalizzatore/schiuma	10 mmol / 100 g			10 mmol / 100 g		
Rapporto DPG/schiuma	75:25	60:40	45:55	75:25	60:40	45:55
Viscosità (25°C, 30 RPM) [cP]	824	9400	415200 (5 RPM)	1080	16900	-

In ogni caso i risultati mostrano una viscosità tanto minore al crescere del rapporto glicole/schiuma, data la maggiore concentrazione di glicole che influisce positivamente sulla mobilità delle molecole e sulle reazioni di transesterificazione che riducono progressivamente il peso molecolare medio del sistema.

Un confronto con i valori di viscosità misurati per i prodotti di glicolisi di poliisocianurati, a parità di rapporto catalizzatore/schiuma e di rapporto glicole/schiuma, mostra viscosità molto minori per i prodotti di glicolisi di poliuretani, i quali derivano da strutture di partenza meno reticolate che hanno dato ragionevolmente origine a catene più lineari, in grado di scorrere più facilmente le une sulle altre, data la minore formazione di entanglements. L'ipotesi sul meccanismo complessivo del processo di glicolisi dei poliisocianurati (Figura 5.12) lascia invece prevedere la formazione di catene ramificate e meno mobili che conferiscono al prodotto una viscosità maggiore.

Valutando sia i risultati delle misure del numero di ossidrilic che della viscosità, si può concludere che il prodotto di glicolisi di schiuma PUR da ritenersi più adatto alla sintesi di nuove schiume è il prodotto della reazione condotta con rapporto glicole/schiuma pari a 60:40, in quanto mostra il miglior compromesso fra le necessità di un ridotto numero di ossidrilic ed una adeguata viscosità.

Il grado di transesterificazione raggiunto al termine delle 3 ore di reazione, per le tre prove condotte in diverse condizioni, è stato valutato sottoponendo i prodotti di reazione a cromatografia a permeazione di geli (GPC). Tale analisi ha consentito infatti di frazionare, grazie a tempi di ritenzione differenti, le molecole costituenti il prodotto in base al loro peso molecolare, di quantificare le frazioni delle varie popolazioni a diverso peso molecolare presenti e di determinare il peso molecolare medio ponderale della distribuzione. L'uso della

curva di calibrazione che riporta il logaritmo del peso molecolare in funzione del tempo di ritenzione, ha in particolare consentito di associare ai tempi di ritenzione evidenziati dai cromatogrammi i corrispettivi pesi molecolari.

Si riportano di seguito i cromatogrammi dei prodotti delle varie reazioni.

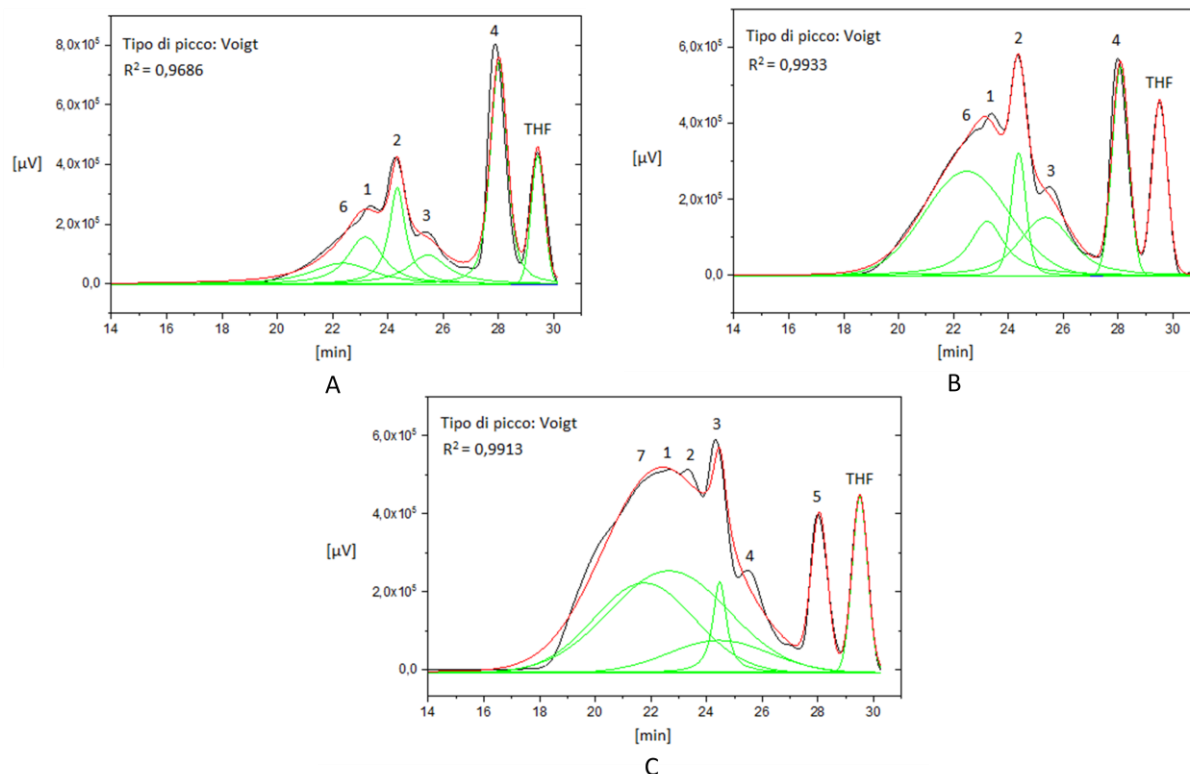


Figura 7.4. Cromatogrammi GPC dei prodotti delle reazioni:

- DPG/schiuma=75:25 e TNBT/schiuma=10mmol/100g (A);
- DPG/schiuma=60:40 e TNBT/schiuma=10mmol/100g (B);
- DPG/schiuma=45:55 e TNBT/schiuma=10mmol/100g (C);

Il confronto qualitativo fra i cromatogrammi mostra che al crescere del rapporto glicole/schiuma si osservano intensità minori per i picchi a tempi di ritenzione più bassi, relativi alle specie a pesi molecolari più alti, ed intensità maggiori per i picchi a tempi di ritenzione più alti, relativi alle specie a pesi molecolari più bassi, confermando che una maggiore concentrazione di glicole favorisce le reazioni di transesterificazione, consentendo alle specie costituenti il prodotto di raggiungere pesi molecolari più bassi.

L'analisi quantitativa dei cromatogrammi è stata svolta attraverso il calcolo delle aree dei vari picchi, per il quale, come mostrato in Figura 7.4 è stato necessario attuare la tecnica della deconvoluzione, dal momento che i picchi si mostrano fra loro sovrapposti. Nelle impostazioni della procedura, svolta per mezzo dello strumento *Peak Analyzer* contenuto nel software *OriginPro* di analisi dei dati, la linea di base è stata posizionata alla quota minima del cromatogramma, i picchi di interesse sono stati selezionati manualmente e quale funzione interpolante, in grado di fornire la migliore approssimazione della curva cumulativa, è stata

scelta la funzione di Voigt. Per ogni cromatogramma dunque, a partire dalle aree dei diversi picchi, sono state calcolate le frazioni ponderali delle varie specie a diverso peso molecolare presenti in soluzione ed il peso molecolare medio della distribuzione come media ponderata (per le formule utilizzate si rimanda al capitolo 5).

Si riportano di seguito i risultati del calcolo dei pesi molecolari medi dei prodotti di reazione.

Tabella 7.6. Risultati dell'analisi quantitativa del cromatogramma GPC della reazione condotta con rapporto DPG/schiuma=75:25

DPG/schiuma=75:25 cat./schiuma=10mmol/100g						
N.picco	t [min]	logM	M	A	w	Mw [Da]
6	22,7	3,262190	1829	262644	0,331	1242
1	23,367	3,119919	1318	342870	0,312	
2	24,267	2,927949	847	347958	0,203	
3	25,35	2,696945	498	247164	0,085	
4 (DPG)	27,867	2,160069	145	685710	0,068	

Tabella 7.7. Risultati dell'analisi quantitativa del cromatogramma GPC della reazione condotta con rapporto DPG/schiuma=60:40

DPG/schiuma=60:40 cat./schiuma=10mmol/100g						
N.picco	t [min]	logM	M	A	w	Mw [Da]
6	22,7	3,262190	1829	1,05E+06	0,682	1544
1	23,383	3,116506	1308	332160	0,154	
2	24,333	2,913871	820	242968	0,071	
3	25,483	2,668576	466	438561	0,073	
4 (DPG)	27,983	2,135326	137	413746	0,020	

Tabella 7.8. Risultati dell'analisi quantitativa del cromatogramma GPC della reazione condotta con rapporto DPG/schiuma=45:55

DPG/schiuma=45:55 cat./schiuma=10mmol/100g						
N.picco	t [min]	logM	M	A	w	Mw [Da]
7	22,233	3,361801	2300	1,04E+06	0,419	1932
1	22,7	3,262190	1829	1,40E+06	0,448	
2	23,317	3,130584	1351	377836	0,089	
3	24,317	2,917284	827	198366	0,029	
4	25,467	2,671989	470	106062	0,009	
5 (DPG)	28	2,131700	135	283613	0,007	

Confrontando tali risultati si osserva l'influenza della concentrazione di glicole sull'equilibrio delle reazioni di transesterificazione, dal momento che al crescere del rapporto glicole/schiuma si ottiene un peso molecolare medio del prodotto progressivamente minore.

Il confronto con i pesi molecolari medi dei prodotti di glicolisi di poliisocianurati condotte in simili condizioni di reazione è invece da condurre con cautela, dal momento che, per problemi di convergenza, non è stato possibile interpolare i picchi del cromatogramma con lo stesso tipo di funzione matematica per i due casi.

Capitolo 8

Espansi rigidi da prodotti di glicolisi

Ai fini di uno studio completo del processo di glicolisi e della sua validità nell'ambito del riciclo dei poliuretani e dei poliisocianurati, è stata valutata l'applicabilità dei prodotti di glicolisi nella sintesi di nuovi materiali espansi. In particolare sono state valutate le proprietà meccaniche di campioni ottenuti da diversi prodotti di glicolisi, mescolati in diverse percentuali con poliolo vergine. Come obiettivo dell'indagine si è prefissa l'individuazione delle condizioni di glicolisi in grado di generare il prodotto più adatto alla sintesi di nuovi materiali con proprietà competitive e di un eventuale limite sulla quantità di prodotto di riciclo utilizzabile.

8.1. Preparazione dei campioni

8.1.1. Calcolo delle quantità dei componenti

Per ottenere determinate caratteristiche nella schiuma da sintetizzare, quali ad esempio indice di NCO o densità apparente, è stato necessario calcolare l'esatta quantità di reagenti da utilizzare nella formulazione, tenendo conto del contenuto di gruppi funzionali per unità di peso dei vari reagenti.

L'indice di isocianato della schiuma, cui si associa una certa concentrazione di anelli isocianurici nella struttura, che influisce sulle proprietà del prodotto, è dato dalla quantità di isocianato posta in eccesso rispetto alla stechiometrica (per la quale tutti i gruppi isocianici reagiscono con tutti i gruppi ossidrilici). Nello studio effettuato sono stati analizzati gli indici 110 e 300 ed il calcolo della quantità in grammi di isocianato da utilizzare è stato condotto secondo la logica di seguito indicata.

Si considera che ciascun gruppo isocianico dell'isocianato reagisce con un solo gruppo ossidrilico del poliolo, per cui il numero di equivalenti isocianici è uguale al numero di equivalenti ossidrilici:

$$n_{eq,NCO} = n_{eq,OH} \quad (8.1)$$

dove:

$$n_{eq} = \frac{g}{P_{eq}} \quad (8.2)$$

da cui risulta:

$$g_{isocianato} = \frac{g_{poliolo}}{P_{eq,OH}} \cdot P_{eq,NCO} \quad (8.3)$$

dove il peso equivalente dei gruppi ossidrilici si esprime come:

$$P_{eq,OH} = \frac{PM_{poliolo}}{f_{poliolo}} = \frac{56100}{nOH_{poliolo}}, \text{ poich\u00e9 vale: } nOH_{poliolo} = \frac{56100 \cdot f_{poliolo}}{PM_{poliolo}} \quad (8.4)$$

e il peso equivalente dei gruppi isocianici si esprime come:

$$P_{eq,NCO} = \frac{PM_{isocianato}}{f_{isocianato}} = \frac{42 \cdot 100}{\%NCO}, \text{ poich\u00e9 vale: } \%NCO = \frac{42 \cdot f_{isocianato}}{PM_{isocianato}} \cdot 100 \quad (8.5)$$

In definitiva la formula risulta:

$$g_{isocianato} = \frac{42 \cdot 100}{56100 \cdot \%NCO} \cdot g_{poliolo} \cdot nOH_{poliolo} \quad (8.6)$$

È inoltre necessario tener conto di tutti i gruppi ossidrilici che possono reagire con i gruppi isocianici, appartenenti a vari tipi di poliolo, di catalizzatori e all'acqua usata come espandente chimico, e dell'indice di isocianato che si vuole ottenere, per cui l'equazione finale risulta:

$$g_{isocianato} = \frac{42 \cdot 100}{56100 \cdot \%NCO} [\sum_i (g_{poliolo,i} \cdot nOH_{poliolo,i}) + \sum_i (g_{cat,i} \cdot nOH_{cat,i}) + g_{acqua} \cdot nOH_{acqua}] \cdot \frac{\%NCO}{100} \quad (8.7)$$

La densità apparente delle schiume dipende dalla quantità di espandente utilizzata, in quanto è data dal rapporto tra la massa totale della schiuma, ovvero la somma della massa poliuretanicopolisocianurica e della massa dell'espandente, ed il volume totale. In formule:

$$\rho = \frac{m_{PUR/PIR} + m_{espandente}}{V_{tot}} \quad (8.8)$$

Si stima che il volume totale della schiuma sia dovuto per il 96% al volume del gas espandente, per cui lo si può esprimere secondo l'equazione dei gas perfetti:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} \quad (8.9)$$

dove n è il numero di moli di espandente, R la costante universale dei gas, T la temperatura e P la pressione. Poiché in condizioni standard (T=0°C e P=1 atm) il volume di una mole di espandente è pari a:

$$V_0 = R \cdot T_0 = 22,414 \frac{L}{mol} \quad (8.10)$$

effettuando il rapporto tra il volume totale e il volume molare ed esplicitando in funzione del volume totale si ottiene:

$$V = V_0 \cdot n_{\text{espandente}} \cdot \frac{T}{T_0} \quad (8.11)$$

Sostituendo infine l'espressione del volume nell'equazione (8.8), considerando la somma delle moli di espandente fisico e di espandente chimico (acqua), si ottiene:

$$\rho = \frac{m_{\text{PUR/PIR}} + m_{\text{espandente}}}{V_0 \cdot \left(\frac{m_{\text{espandente}}}{PM_{\text{espandente}}} + \frac{m_{\text{acqua}}}{PM_{\text{acqua}}} \right) \cdot \frac{T}{T_0}} \quad (8.12)$$

dalla quale si ricava la massa di espandente fisico:

$$m_{\text{espandente}} = \frac{m_{\text{PUR/PIR}} - \rho \cdot V_0 \cdot \frac{m_{\text{acqua}}}{PM_{\text{acqua}}} \cdot \frac{T}{T_0}}{\frac{\rho \cdot V_0}{PM_{\text{espandente}}} \cdot \frac{T}{T_0} - 1} \quad (8.13)$$

Ai fini del calcolo della massa di espandente fisico da utilizzare è stata dunque imposta per tutti gli espansi una densità pari a $40 \pm 5 \text{ kg/m}^3$. Per il rapporto T/T_0 si è utilizzato un primo valore di tentativo, in media compreso fra 1,6 ed 1,8 e per i casi per cui si è ottenuto un valore della densità misurata diverso dal valore imposto, si è corretto tale rapporto, ricalcolando la massa di espandente e ripetendo la sintesi della schiuma. Come espandente fisico si è scelta una miscela 70:30 isopentano-ciclopentano, la quale ha tuttavia mostrato una ridotta solubilità nei polioli prodotti per glicolisi, generando difficoltà nella premiscelazione.

Per quanto concerne i catalizzatori, sono stati usati catalizzatori di gel e, per i prodotti ad indice di isocianato 300, catalizzatori di trimerizzazione, fissando le quantità in riferimento a linee guida sulle tempistiche ideali per le cinetiche di reazione, ovvero 30 s per il *cream time*, 80 s per il *gel time* e 100 s per il *tack free*. Va considerato nello specifico che tempi di *cream* e di *gel* ridotti sono indici di reazioni veloci che liberano calore e accelerano il processo, favorendo in particolare l'avvio delle reazioni di trimerizzazione, ma possono non consentire una corretta omogeneizzazione della miscela o un'adeguata formazione di trimero, in quanto il sistema forma rapidamente una reticolazione stabile che ostacola ulteriori reazioni. Inoltre un tempo di *cream* molto ridotto può comportare una maggiore ritenzione dell'espandente fisico, mentre per aumento del tempo di crema l'espansione può essere ostacolata dalla reticolazione in atto, entrambi fenomeni che causano variazioni della densità rispetto al valore desiderato.

Si è inoltre tenuto conto del fatto che alcuni prodotti di glicolisi utilizzati nelle sintesi in funzione di polioli, contengono una percentuale non trascurabile di acetato di potassio, che

risulta un catalizzatore di trimerizzazione oltre che di transesterificazione, per cui si è valutata la possibilità di ridurre il dosaggio di catalizzatore di trimerizzazione aggiuntivo.

8.1.2. Procedura di sintesi

I vari campioni sono stati prodotti in laboratorio secondo il metodo denominato *one shot*, che consiste nell'aggiungere da ultimo l'isocianato al formulato già contenente gli altri componenti ben miscelati. Si introducono dunque in un contenitore le quantità definite di poliolo, catalizzatori, siliconi e acqua (la quantità di reagenti da utilizzare dipende dalla dimensione della schiuma che si vuole ottenere) e si miscela con un agitatore meccanico fino ad ottenere un composto omogeneo. Si addiziona quindi la quantità di espandente calcolata procedendo con rapidità, in modo da ridurre le perdite in quanto molto volatile e da garantire una buona miscelazione con il restante preparato. Si aggiunge infine il quantitativo di isocianato calcolato e si mescola con l'agitatore meccanico per circa 10 secondi versando poi il composto in uno stampo chiuso su 5 lati e preriscaldato a 70°C per favorire l'avvio della reazione di polimerizzazione.

Durante la reazione si misurano i tre tempi caratteristici dell'espanso:

1. *cream time*: segna l'inizio della reazione e dell'espansione della schiuma e si identifica in un cambio di colore della miscela, che si schiarisce;
2. *gel time*: segna la formazione della struttura del polimero e viene individuato quando, toccando la schiuma con una bacchetta ed allontanandola, si forma un filamento polimerico, oppure, nel caso di espansi poliisocianurici, quando, introducendo la bacchetta appena al di sotto della superficie della schiuma, si sente che essa è indurita;
3. *tack free time*: corrisponde al momento in cui, toccando la superficie della schiuma, non vi rimane l'impronta, ad indicare che la reazione è già completa per il 70-80%.

Per il completamento delle reazioni chimiche dunque, la schiuma poliisocianurica viene posta in forno a 70°C per circa 12 ore.

8.1.3. Formulazioni dei campioni

In una prima fase dello studio si è pensato di utilizzare, per la sintesi dei campioni di schiuma, una quota di prodotto di glicolisi pari al 50% del quantitativo di poliolo richiesto, da completare con l'uso di poliolo vergine.

Sono stati testati innanzitutto i prodotti di glicolisi condotte alla temperatura standard di 200°C ed in particolare i prodotti delle reazioni condotte con rapporto glicole/schiuma pari a 60:40, in quanto offrono il miglior compromesso fra le richieste fra loro contrastanti di un numero di ossidrilie adeguato e di una viscosità moderata. In particolare sono stati utilizzati entrambi i prodotti di glicolisi di schiume poliisocianuriche ottenuti con livello di catalizzatore moderato (10 mmol/100 g di schiuma) e con livello di catalizzatore alto (100 mmol/100 g di schiuma), in maniera tale da confrontare l'uso di prodotti contenenti, l'uno una minore percentuale di KAc ed una maggiore percentuale di trimero residuo, l'altro una maggiore percentuale di KAc ed una minore percentuale di trimero residuo. Per confronto con i prodotti di glicolisi di schiume PIR si è inoltre testato l'uso del prodotto di glicolisi di schiuma poliuretanicamente ottenuto con analogo rapporto glicole/schiuma. Tali prodotti sono stati applicati alla sintesi sia di schiume PIR con indice di isocianato 300, sia di schiume PUR con indice di isocianato 110.

Successivamente sono stati applicati anche i prodotti di glicolisi di schiume PIR condotte con rapporto glicole/schiuma pari a 75:25, per provare se, nonostante i numeri di ossidrilie più alti dovuti all'alta quantità di glicole in eccesso, fosse possibile ottenere da tali prodotti schiume con proprietà meccaniche adeguate. Si tratta infatti di prodotti simili a dei prepolimeri, costituiti in buona parte da catene altamente ramificate contenenti gruppi uretanici e anelli isocianurici residui, che possono garantire un rinforzo della struttura delle schiume. Tali prodotti tuttavia sono stati utilizzati solo nella sintesi di schiume PUR con indice di isocianato 110 e non nella sintesi di schiume PIR, ipotizzando che la presenza di una gran quantità di molecole di glicole libero in grado di reagire con l'isocianato potesse richiedere quantità eccessive di isocianato nonché portare alla formazione di segmenti di struttura corti e rigidi, che uniti alla formazione di nuovi anelli isocianurici e domini reticolati generassero una struttura troppo rigida e fragile.

Infine sono stati testati i prodotti delle glicolisi di schiume PIR condotte con rapporto glicole/schiuma pari a 60:40 e rapporto catalizzatore/schiuma pari a 10mmol/100g ma a più alta temperatura, pari a 215°C, in particolare sia il prodotto ottenuto al termine delle consuete 3 ore di reazione, sia il prodotto estratto dopo sole 2 ore di reazione, avente già una viscosità ed un peso molecolare medio adeguati.

Si riportano in Tabella 8.1 i codici identificativi dei prodotti di glicolisi usati come polioli, affiancati dai dati sul numero di ossidrilie, la viscosità ed il contenuto di acetato di potassio.

Tabella 8.1. Codici identificativi e caratteristiche dei prodotti di glicolisi utilizzati nella sintesi di nuovi espansi.

Codice	Condizioni di glicolisi						% KAc	nOH [mgKOH/g]	η (25°C) [cP]
	Schiuma	T [°C]	t reaz. [h]	DPG/sch.	cat./sch. [mmol/110g]	cat.			
P.A	PIR	200	3	60:40	10	KAc	0,39	426	16900
P.B	PIR	200	3	60:40	100	KAc	3,9	408	15160
P.C	PUR	200	3	60:40	10	TNBT	0	499	9400
P.D	PIR	200	3	75:25	10	KAc	0,24	572	1080
P.E	PIR	200	3	75:25	100	KAc	2,4	542	1013
P.F	PIR	215	3	60:40	10	KAc	0,39	430	5200
P.G	PIR	215	2	60:40	10	KAc	0,39	416	8300

Per la componente vergine è stata utilizzata una miscela di polioli ad alta funzionalità, con numero di ossidrilie pari a 423 mgKOH/g e viscosità a 25°C pari a 1025 cP.

Si riportano a seguire le specifiche formulazioni dei campioni preparati, i quali sono stati denominati con sigle del tipo:

(% di prodotto di glicolisi) - (Codice prodotto di glicolisi) - (Indice NCO)

ad esempio per 50-P.A-300 si intende la schiuma preparata utilizzando per il 50% poliolo di glicolisi, in particolare il prodotto identificato con codice P.A, e per il restante 50% poliolo vergine e avente indice di isocianato 300.

Per consentire una valutazione delle proprietà di tali schiume sono state inoltre prodotte, utilizzando solo poliolo vergine, due schiume di riferimento, una ad indice di isocianato 300 ed una ad indice 110, denominate rispettivamente RIF-300 e RIF-110.

Tabella 8.2. Formulazioni del campione di riferimento e dei campioni ad $I_{NCO}=300$ preparati utilizzando poliolo da glicolisi in miscela al 50% con poliolo vergine.

Denominazione schiuma		50 P.A 300	50 P.B 300	50 P.C 300	50 P.F 300	50 P.G. 300	RIF 300
Polioli							
Prod. di glicolisi	g	50	50	50	50	50	
Poliolo vergine	g	50	50	50	50	50	100
Catalizzatori							
DMCHA (gel)	g	1,8	2	2,5	1,8	1,8	1,6
CATALYST LB (trimerizzazione)	g	2,4					
KOSMOS 75 MEG (trimerizzazione)	g		0,5	4	3	3	3
Siliconi							
Tegostab B 8871	g	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5

Espandenti							
H2O	g	1	1	1	1	1	1
iso/ciclopentano 70:30	g	20,5	20,3	23,1	20,3	20,8	21,3
Isocianato							
Isocom L	g	372	349	398	368	363	365
Indice NCO		300	300	300	300	300	300
<i>Cream time</i>	s	18	17	20	21	21	16
<i>Gel time</i>	s	72	54	64	86	80	65
<i>Tack free time</i>	s	92	63	84	145	140	82
Densità	Kg/m ³	39,5	40	38	39	39	44

Tabella 8.3. Formulazioni del campione di riferimento e dei campioni ad $I_{NCO}=110$ preparati utilizzando poliolo da glicolisi in miscela al 50% con poliolo vergine.

Denominazione schiuma		50 P.A 110	50 P.B 110	50 P.C 110	50 P.D 110	50 P.E 110	50 P.F 110	50 P.G 110	RIF 110
Polioli									
Prod. di glicolisi	g	50	50	50	50	50	50	50	
Poliolo vergine	g	50	50	50	50	50	50	50	100
Catalizzatori									
DMCHA (gel)	g	2	0,5	2,5	1,8	0,9	1	1	1,2
Siliconi									
Tegostab B 8460	g	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Espandenti									
H2O	g	1	1	1	1	0,5	1	1	1
iso/ciclopentano 70:30	g	8,4	6	8,9	6,5	5	6,78	6,7	8,3
Isocianato									
Isocom L	g	130	127	139	149	137	130	128	129
Indice NCO		110	110	110	110	110	110	110	110
<i>Cream time</i>	s	10	<10	10	16	12	16	20	20
<i>Gel time</i>	s	37	27	35	42	24	56	55	73
<i>Tack free time</i>	s	60	31	56	67	28	89	84	116
Densità	Kg/m ³	37,5	39	37	43	40	37	38	36

Confrontando i formulati delle schiume con indice di isocianato 300 si osserva che è stato possibile utilizzare quantità progressivamente minori di catalizzatore di trimerizzazione al crescere della percentuale di KAc già presente nel prodotto utilizzato come poliolo (ovvero passando dal prodotto P.C al P.A e poi al P.B), essendo il KAc un catalizzatore di trimerizzazione, ottenendo tempi di reazione abbastanza simili fra loro.

Osservando inoltre i tempi di reazione delle schiume con indice di isocianato 110, si nota che con le quantità di catalizzatore di *gel* di tentativo utilizzate si sono avute reazioni piuttosto rapide ed è stato necessario utilizzare quantità progressivamente minori di tale catalizzatore al crescere della percentuale di KAc presente nel prodotto utilizzato come poliolo, ad indicare che anche in caso di sintesi di schiume poliuretatiche tale catalizzatore è in grado di influenzare le cinetiche di reazione. Nel caso dell'uso del prodotto con la più alta percentuale di KAc, il P.B, i tempi sono stati talmente rapidi da far sì che le reazioni si sviluppavano già nel contenitore, prima che il formulato venisse del tutto versato nello stampo. La riduzione del quantitativo di catalizzatore di *gel* non ha apportato miglioramenti sostanziali delle cinetiche ed il formulato si è mostrato in grado di reagire molto rapidamente anche in assenza di tale catalizzatore. Inoltre le schiume con indice di isocianato 110 ottenute da prodotti contenenti di per se un certo quantitativo di KAc (in particolare P.B e P.E) hanno mostrato difficoltà nel raggiungere il valore di densità desiderato, ottenuto solo a seguito di considerevoli riduzioni del quantitativo di espandente fisico e, se necessario, di espandente chimico. È infatti possibile che un tempo di *cream* troppo ridotto abbia determinato una maggiore ritenzione di espandente, modificando la densità finale.

I formulati contenenti i prodotti delle glicolisi condotte a più alta temperatura (P.F e P.G) hanno inoltre mostrato una particolare reattività, rendendo necessaria una riduzione del quantitativo di catalizzatore di *gel* da utilizzare, probabilmente grazie alla presenza di un certo quantitativo di sottoprodotti di glicolisi particolarmente reattivi con l'isocianato quali specie con terminali amminici e ad una minore viscosità del prodotto, che garantisce un migliore mescolamento e una maggiore mobilità dei reagenti.

8.2. Caratterizzazione meccanica: resistenza a compressione

Avendo i poliuretani ed i poliisocianurati applicazioni strutturali, la caratterizzazione meccanica rappresenta il primo fondamentale passo per la valutazione della competitività di materiali ottenuti a partire da prodotti di glicolisi. Come già accennato infatti, l'uso di prodotto di glicolisi, in genere caratterizzato sia da una viscosità che da un numero di ossidrilie abbastanza elevati, può portare ad un eccessivo irrigidimento ed infragilimento delle strutture polimeriche.

Per ogni campione prodotto è stato quindi effettuato il test di resistenza a compressione, seguendo il metodo illustrato al § 4.2.3.1. I risultati sono riportati nelle Tabelle 8.4 e 8.5 e

riguardano sia i campioni prodotti utilizzando per il % 50 prodotto di glicolisi come poliolo, sia i campioni di riferimento.

Si sottolinea che i valori di deviazione standard abbastanza elevati che si osservano per le misure, possono essere attribuiti ad una certa irregolarità delle strutture delle schiume, dovuta alla varietà di specie costituenti il prodotto utilizzato come poliolo e alla ridotta compatibilità dello stesso con l'espandente utilizzato.

Tabella 8.4. Risultati delle prove di resistenza a compressione effettuate sul campione di riferimento e sui campioni con $I_{NCO} = 300$ preparati utilizzando poliolo da glicolisi in miscela al 50% con poliolo vergine.

Nome schiuma	50 P.A 300	50 P.B 300	50 P.C 300	50 P.F 300	50 P.G 300	RIF 300
Densità [kg/m ³]	39,5	40	38	39	39	44
σ [kPa]	387	331	315	369	366	330
Dev.Stdn.	18,81	7,26	19,03	14,72	4,84	7,9

Tabella 8.5. Risultati delle prove di resistenza a compressione effettuate sul campione di riferimento e sui campioni con $I_{NCO} = 110$ preparati utilizzando poliolo da glicolisi in miscela al 50% con poliolo vergine.

Nome schiuma	50 P.A 110	50 P.B 110	50 P.C 110	50 P.D 110	50 P.E 110	50 P.F 110	50 P.G 110	RIF 110
Densità [kg/m ³]	37,5	39	37	43	40	37	38	36
σ [kPa]	322	291	263	315	273	348	360	247
Dev.Stdn.	18,67	8,88	20,59	29,51	7,53	8,59	4,37	12,1

In Figura 8.1 si riportano i valori della sollecitazione misurati, in funzione dell'indice di isocianato delle schiume, al variare del poliolo utilizzato per la sintesi.

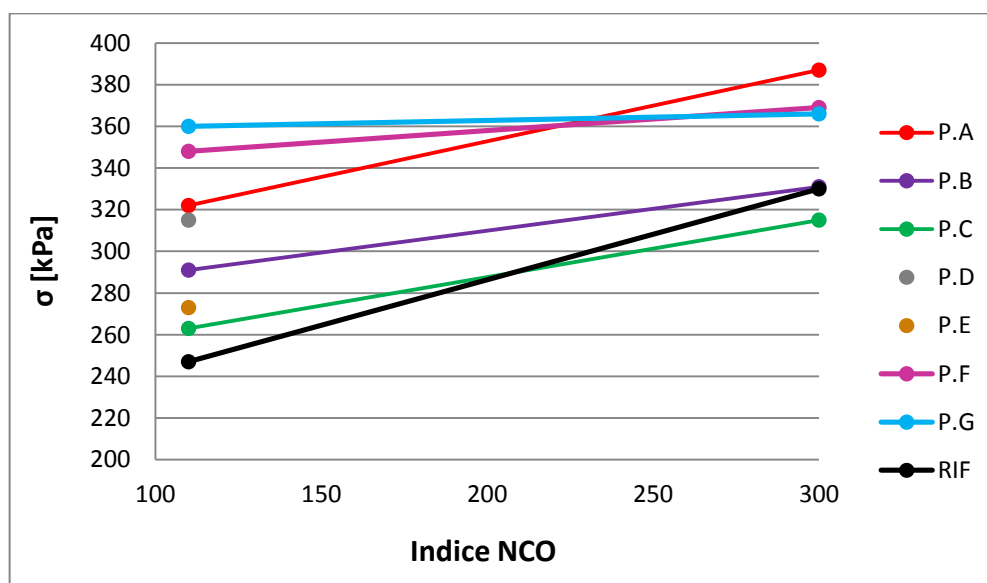


Figura 8.1. Valori di resistenza a compressione, in funzione dell'indice NCO, al variare del poliolo utilizzato.

Il grafico mostra innanzitutto un aumento della resistenza a compressione delle schiume all'aumentare dell'indice di isocianato a parità di poliolo utilizzato, dovuta al fatto che la matrice polimerica che si ottiene operando con isocianato in eccesso, ha struttura più reticolata e rigida, dunque più resistente, grazie all'alta concentrazione di anelli isocianurici e reticolazioni secondarie. È stato tuttavia provato attraverso studi specifici che un'eccessiva reticolazione, ottenibile con indici di isocianato più alti, rende la struttura più fragile e friabile.

Si osserva inoltre che, sia per $I_{NCO}=300$ che per $I_{NCO}=110$, si sono ottenuti, per le schiume sintetizzate utilizzando poliolo da glicolisi, valori di resistenza superiori o comunque molto simili a quelli di riferimento. Valori tanto più alti si osservano in particolare in caso di materiali preparati con prodotti di glicolisi di PIR, codici P.A e P.B per i prodotti da rapporto glicole/schiuma=60:40 e $T=200^{\circ}\text{C}$, codici P.D e P.E per i prodotti da rapporto glicole/schiuma=75:25 e $T=200^{\circ}\text{C}$, codici P.F e P.G per i prodotti da rapporto glicole/schiuma=60:40 e $T=215^{\circ}\text{C}$. Ciò si può spiegare considerando che tali prodotti di glicolisi, sono più simili a prepolimeri che a polioli, in quanto costituiti da catene sufficientemente lunghe e ramificate, contenenti specie aromatiche e contenenti già gruppi uretanici e anelli isocianurici residui dalle reazioni di glicolisi, in grado di rinforzare la struttura dell'espanso derivante. Per gli espansi ottenuti da prodotti di glicolisi di PIR condotte con alto livello di catalizzatore (codici P.B e P.E) si osservano prestazioni leggermente inferiori rispetto a quelle garantite dall'uso di prodotti di glicolisi condotte con medio livello di catalizzatore (codici P.A e P.D), probabilmente per via della maggiore conversione degli anelli isocianurici e il maggiore avanzamento delle reazioni di transesterificazione osservati in caso di uso di una quantità maggiore di catalizzatore in glicolisi. Per gli espansi ottenuti da prodotti di glicolisi di PIR condotte a più alta temperatura le prestazioni si mantengono comunque piuttosto elevate, nonostante il fatto che anche per tali condizioni di glicolisi si sia osservato un avanzamento maggiore delle reazioni che portano alla decomposizione della struttura della schiuma. Ciò è probabilmente dovuto alla maggiore reattività mostrata da tali prodotti in fase di sintesi degli espansi, imputabile alla loro ridotta viscosità e alla presenza di specie con terminali amminici piuttosto reattive con l'isocianato dovute allo sviluppo favorito dall'alta temperatura di reazioni secondarie di pirolisi e idrolisi in fase di glicolisi.

Va dunque messo in evidenza che l'uso di un eccesso di glicole in glicolisi, fino a rapporto glicole/schiuma 75:25, genera un prodotto che, se deriva da una schiuma PIR, non danneggia assolutamente le proprietà dei materiali da esso ottenuti, nonostante abbia un numero di ossidrilie abbastanza alto.

Le prestazioni migliori, in ogni caso, con un valore di sollecitazione pari a 387 kPa, sono state mostrate dalla schiuma ad indice di isocianato 300 ottenuta utilizzando il prodotto P.A, derivante da glicolisi di schiuma PIR condotta a $T=200^{\circ}\text{C}$, con rapporto glicole/schiuma pari a 60:40 e con livello medio di catalizzatore, pari a 10 mmol/100 g di schiuma.

Le schiume preparate utilizzando il prodotto di glicolisi di schiuma PUR sono risultate meno performanti, pur mostrando proprietà confrontabili con quelle delle schiume di riferimento, probabilmente per il fatto che le macromolecole che costituiscono tale prodotto hanno struttura meno ramificata e complessa e non contengono anelli isocianurici.

8.3. Valutazione della percentuale massima tollerabile di poliolo da glicolisi

Avendo individuato nel poliolo da glicolisi con codice P.A il prodotto in grado di formare le schiume dalle migliori prestazioni meccaniche, è stato testato l'effetto su tali prestazioni di un aumento nel formulato della percentuale di poliolo derivante da glicolisi.

Si riportano in Tabella 8.6 le formulazioni specifiche di due schiume ad indice 300 ottenute portando la percentuale di poliolo da glicolisi rispettivamente al 75% ed al 100%.

Tabella 8.6. Formulazioni di schiume ad indice NCO 300 preparate utilizzando il poliolo di glicolisi P.A in percentuali pari al 75 % e al 100% .

Denominazione schiuma		75-P.A-300	100-P.A-300
Polioli			
Prod. di riciclo	g	75	100
Poliolo vergine	g	25	
Catalizzatori			
DMCHA	g	2,5	3,5
KOSMOS 75 MEG	g	4,5	6
Siliconi			
Tegostab B 8871	g	3,5	4
Espandenti			
H2O	g	1	1
iso/ciclopentano 70:30	g	17,1	18,7
Isocianato			
Isocom L	g	370	376
Indice NCO		300	300
<i>Cream time</i>	s	17	20
<i>Gel time</i>	s	61	70
<i>Tack free time</i>	s	77	97
Densità	Kg/m ³	42,5	51

Si evidenzia che al crescere della percentuale di poliolo da glicolisi rispetto al quantitativo totale di poliolo, si è reso necessario l'uso di una maggiore quantità sia di catalizzatore di *gel* che di catalizzatore di trimerizzazione per ottenere tempi di indurimento e di *tack free* sufficientemente rapidi. Ciò è probabilmente dovuto alla viscosità elevata del poliolo da glicolisi utilizzato, che complica la miscelazione del formulato e rallenta le reazioni per via della ridotta mobilità delle specie presenti.

Inoltre, nel caso del campione ottenuto utilizzando il 100% di poliolo da glicolisi, la difficoltà ad omogeneizzare l'espandente nel formulato è stata tale da non consentire il raggiungimento della densità desiderata.

La Figura 8.2 mostra il peggioramento delle caratteristiche estetiche dei materiali al crescere della percentuale di poliolo da glicolisi dal 50% al 100%, dovuto probabilmente alle difficoltà crescenti avutesi nell'omogeneizzazione del formulato.



Figura 8.2. Campioni di schiume ad indice NCO 300 preparate con percentuali di poliolo da glicolisi pari rispettivamente al 50%, al 75% ed al 100% (da sx verso dx).

In Tabella 8.7 si riportano i risultati delle prove di resistenza a compressione effettuate sui due campioni, affiancati dai risultati ottenuti per il campione preparato con il 50% dello stesso poliolo da glicolisi e per il campione di riferimento.

Tabella 8.7. Risultati delle prove di resistenza a compressione per campioni ad indice NCO 300 preparati con percentuali crescenti del poliolo da glicolisi P.A.

Nome schiuma	RIF-300	50-P.A-300	75-P.A-300	100-P.A-300
Prodotto di riciclo		P.A	P.A	P.A
% prodotto di riciclo	0	50	75	100
Indice NCO	300	300	300	300
Densità [kg/m ³]	44	39,5	42,5	51
σ [kPa]	330	387	333	259
Dev.Stdn.	7,90	18,81	9,93	4,38

La Figura 8.3 riporta dunque i valori di sollecitazione misurati, in funzione della percentuale di poliolo da glicolisi utilizzata.

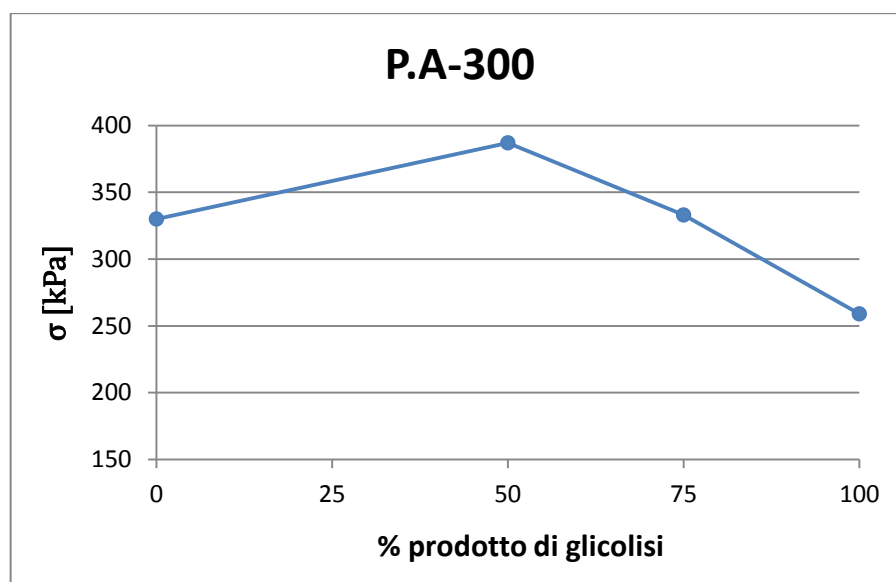


Figura 8.3. Valori di resistenza a compressione in funzione della percentuale di poliolo da glicolisi P.A., per indice NCO pari a 300.

Si osserva che al crescere della percentuale di poliolo da glicolisi utilizzata nella sintesi degli espansi, oltre il valore del 50%, si ottengono proprietà meccaniche progressivamente peggiori. Tuttavia, per il campione ottenuto utilizzando il 75% di prodotto di glicolisi si notano prestazioni ancora confrontabili con quelle del materiale di riferimento, preparato con il 100% di poliolo vergine, e tale risultato è estremamente positivo se considerato come la percentuale massima tollerabile di poliolo da glicolisi, almeno per quanto riguarda la garanzia di buone proprietà meccaniche.

Il campione ottenuto con il 100% di poliolo da glicolisi invece, pur essendo ad indice 300, mostra valori di sollecitazione molto bassi e confrontabili con quelli di un poliuretano ad indice 110.

Si può infatti ragionevolmente pensare che l'effetto positivo sulla resistenza del materiale dato dall'uso, in parziale sostituzione al poliolo, di un prodotto simile ad un prepolimero, costituito da macromolecole ramificate e complesse, contenenti di per se anelli aromatici, gruppi uretanici ed anelli isocianurici, cresce fino ad un massimo, cui corrisponde l'uso di una certa percentuale di tale prodotto, poi diminuisce in quanto si conferisce al materiale una rigidità tale da aumentarne la fragilità.

I risultati ottenuti sono in ogni caso estremamente interessanti e provano la validità del processo di glicolisi quale vantaggiosa soluzione per il riciclo dei poliuretani e dei poliisocianurati.

Conclusioni

L'obiettivo principale di questo studio è stato quello di valutare l'applicabilità del processo di riciclo chimico via glicolisi agli espansi rigidi poliisocianurici ed di ottimizzare le variabili di processo attraverso la valutazione degli effetti sulle caratteristiche del prodotto di reazione e sulle prestazioni dei nuovi materiali sintetizzati.

La demolizione di strutture poliisocianuriche si è dimostrata possibile ad alta temperatura, pari a 200°C, ed in presenza di acetato di potassio ($C_2H_3KO_2$) quale catalizzatore specifico, in grado di favorire sia reazioni di transesterificazione fra i gruppi uretanici della schiuma e il glicole, sia reazioni di demolizione degli anelli isocianurici con conseguente liberazione di gruppi isocianici e loro reazione con glicole a formare nuovi gruppi uretanici. L'uso di dipropilenglicole ($C_6H_{14}O_3$), sostanza adeguatamente lipofilica, quale agente di glicolisi ha inoltre consentito di ottenere un prodotto di reazione omogeneo, direttamente utilizzabile per la sintesi di nuovi espansi.

Uno studio approfondito sugli effetti del rapporto glicole/schiuma e del rapporto catalizzatore/schiuma sulle caratteristiche più importanti del prodotto di glicolisi ai fini del riuso nella sintesi di nuovi espansi, ovvero il numero di ossidrilie e la viscosità, ha rivelato che la variabile che influisce maggiormente su entrambe le caratteristiche è il rapporto glicole/schiuma, mentre il rapporto catalizzatore/schiuma influisce in modo poco significativo. Tale osservazione è stata suffragata anche da un'analisi di significatività di tipo statistico. In particolare si è osservato che un aumento della concentrazione di glicole nel sistema determina un aumento del numero di ossidrilie ed una riduzione della viscosità (e del peso molecolare medio) del prodotto e che l'uso di un moderato eccesso di glicole, dato da un rapporto glicole/polimero pari a 60:40, determina valori non troppo elevati sia del numero di ossidrilie che della viscosità, rispettivamente 426 mgKOH/g e 16900 cP, e tali da ritenersi adeguati per l'applicazione alla sintesi di nuovi materiali. A parità di rapporto glicole/schiuma, un aumento di 10 volte della quantità di catalizzatore (da 10 mmol ogni 100 g di schiuma a 100 mmol ogni 100 g di schiuma) non determina riduzioni apprezzabili della viscosità e del numero di ossidrilie, sebbene comporti un aumento della conversione di anelli isocianurici, da ~75% a ~85%. L'uso di un' alta concentrazione di catalizzatore ha inoltre mostrato un maggiore sviluppo di reazioni secondarie di idrolisi, le quali formano prodotti indesiderati che vanno a contaminare il prodotto, per cui si considera in definitiva da evitare. A parità di rapporto catalizzatore/schiuma e al variare del rapporto glicole/schiuma non si è osservata

invece una variazione apprezzabile dei valori di conversione degli anelli isocianurici, ad indicare che l'eccesso di glicole e la quantità di catalizzatore sul totale influiscono entrambi sulle reazioni e si bilanciano in modo da garantire alte conversioni in tutte le condizioni di reazione sperimentate.

Esperimenti svolti a più alta temperatura, pari a 215°C, e a parità delle restanti condizioni, hanno dimostrato la possibilità di ridurre i tempi di reazione agendo sulla temperatura. Lo studio dell'andamento della viscosità nel corso della reazione ha mostrato infatti che operando a 215°C la viscosità decresce esponenzialmente nel tempo, raggiungendo già dopo 1 ora una viscosità inferiore quella osservata al termine più di 3 ore di reazione a 200°C e dopo 2 ore una viscosità addirittura inferiore ai 10000 cP, da reputarsi sufficientemente vicina ai valori di viscosità di polioli generalmente utilizzati nella sintesi di espansi. Resta da meglio valutare lo sviluppo di reazioni secondarie di pirolisi e idrolisi che sembra anche in questo caso consistente.

L'applicazione dei prodotti di glicolisi, ottenuti nelle diverse condizioni di reazione, alla sintesi di nuovi espansi sia poliuretanic (I_{NCO}=110) che poliisocianurici (I_{NCO}=300) ha mostrato che tali prodotti sono in grado di conferire ai nuovi materiali proprietà meccaniche competitive con quelle di espansi ottenuti da materie prime vergini, aspetto fondamentale dato che tali materiali hanno generalmente applicazioni strutturali. Tutti i campioni prodotti utilizzando poliolo da glicolisi in miscela al 50% con poliolo vergine hanno mostrato infatti valori di resistenza a compressione superiori a quelli dei campioni di riferimento, ottenuti da solo poliolo vergine, raggiungendo valori di resistenza che si attestano fra 300-400 kPa per I_{NCO}=300. I prodotti di glicolisi di poliisocianurati, in quanto costituiti da catene lunghe e altamente ramificate e contenenti gruppi uretanici e anelli isocianurici residui, sembrano infatti in grado di rinforzare le strutture degli espansi derivanti. Si osserva tuttavia un peggioramento sia delle caratteristiche estetiche che delle prestazioni dei materiali al crescere della percentuale di poliolo da glicolisi dal 50% al 100%, probabilmente per un eccessivo irrigidimento delle strutture e per difficoltà crescenti nell'omogeneizzazione dei formulati dovute all'elevata viscosità dei prodotti di glicolisi e la loro ridotta compatibilità con l'espandente utilizzato. In ogni caso fino ad una percentuale di prodotto da glicolisi pari al 75% si osservano prestazioni confrontabili con quelle dei materiali di riferimento.

In studi futuri sarà in ogni caso necessario procedere ad un'ottimizzazione dei formulati da poliolo di riciclo, individuando le quantità specifiche di opportuni catalizzatori da aggiungere in funzione delle caratteristiche chimico fisiche del poliolo utilizzato (in particolare per quanto riguarda prodotti di glicolisi di espansi poliisocianurici, i quali contengono di per se

determinate quantità di un catalizzatore in grado di favorire reazioni di trimerizzazione in fase di nuova sintesi) e tipologie di espandenti e tensioattivi più compatibili con il prodotto di riciclo. La caratterizzazione degli espansi prodotti con il poliolo di riciclo dovrà inoltre riguardare oltre che le proprietà fisico-meccaniche, anche il punto di vista chimico, morfologico e le proprietà di isolamento termico, per definirne i possibili settori di applicazione

In ogni caso il processo di glicolisi si può considerare una valida alternativa nell'ambito del riciclo dei sistemi poliuretanici e poliisocianurici, per cui sviluppi futuri dello studio potrebbero riguardare anche valutazioni di tipo economico sulla redditività dell'applicazione del processo su scala industriale e la progettazione e realizzazione di un prototipo di impianto, con definizione di sistemi ottimali di miscelazione, riscaldamento/raffreddamento, abbattimento e recupero di freon (tipologia di espandenti di vecchia generazione), macinazione dei materiali, alimentazione e dosatura delle polveri, stoccaggio dei prodotti finali e gestione delle fasi tramite software.

Riferimenti bibliografici

1. Polyurethane (PU) Market Analysis By Product (Rigid Foam, Flexible Foam, Coatings, Adhesives & Sealants, Elastomers), By End-Use (Furniture & Interiors, Construction, Electronics & Appliances, Automotive, Footwear, Packaging), & Segment Forecasts, 2014 - 2025. www.grandviewresearch.com.
2. Circular Economy Strategy - Environment - European Commission. ec.europa.eu.
3. K.M.Zia, H.N.Bhatti e I.A.Bhatti (2007). Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. *Reactive & Functional Polymers*, **67**, 675–692.
4. W.Yang, Q.Dong, S.Liu, H.Xie, L.Liu, e J. Li (2012). Recycling and disposal methods for polyurethane foam wastes. *Procedia Environmental Sciences*, **16**, 167 – 175.
5. M.Modesti, F.Simioni e S.A.Rienzi (1991). Recycling of Polyurethane Waste. *Cellular Polymers, International Conference*, Londra.
6. M.Modesti, F.Simioni, R.Munari, N.Baldoin (1995). Recycling of flexible polyurethane foams with a low aromatic amine content. *Reactive & Functional Polymers*, **26**, 157-165.
7. M.Modesti, F.Simioni e S.A.Rienzi (1991). Recycling of Microcellular Polyurethane Elastomer Waste. *Polyurethanes World Congress*, 370-373.
8. M.Modesti, F.Simioni (1996). Chemical Recycling of Reinforced Polyurethane From the Automotive Industry. *Polymer Engineering and Science*, **36**, 17, 2173-2178.
9. E.Delebecq, J.P.Pascual, B.Boutevin e F.Ganachaud (2013). On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane. *Chemical Reviews*, **113**, 80–118.
10. J.H.Saunders e K.C.Frisch. *High polymers, Volume XVI. Polyurethanes, Chemistry and Technology, Part I*. John Wiley & Sons, New York, 1962, 91-97 e 113-116.
11. F. Piovesan (2016). Studio delle proprietà strutturali e del comportamento al fuoco di espansi poliisocianurici ad elevato indice di -NCO. *Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali*. Università degli Studi di Padova.
12. M. Meneghetti (2016). Sintesi e caratterizzazione di espansi poliisocianurici ad elevata stabilità termica e migliorata reazione al fuoco. *Tesi di Laurea Magistrale in Scienza dei Materiali*. Università degli Studi di Padova.
13. W.J.Farrissey Jr., R.J.Ricciardi e A.A.R.Sayigh (1968). Reactions of 1,3-Diphenyl-4-(phenylimino)-2-uretidinone. *The Journal of Organic Chemistry*, **33**, 5, 1913-1917.

14. NIST (National Institute of Standards and Technology) Chemistry WebBook, Standard Reference Database Number 69. *webbok.nist.gov*.
15. S.M.Clift, J.Grimminger, K.Muha (1994). New Polyisocyanurate Catalysts for Rigid Polyurethane Foams. *SPI Conference*, Abstract:112.
16. J.Jiricny e C.B.Reese (1980). The Thermal Decomposition of Isocyanurates. *The British Polymer Journal*, **12**, 81-84.
17. J.Zhang, Y.F.Tang, J.Liu, Y.Chen (2014). Thermal Stability and Thermal Degradation Reaction Kinetics of 4,4'-Diphenylmethane Diisocyanatetramer. *Asian Journal of Chemistry*, **26**, 5, 1527-1529.
18. N.Baldoin (1994). Demolizione controllata di poliuretani rigidi per il loro riciclo. *Tesi di Laurea*. Facoltà di Ingegneria, Istituto di chimica Industriale, Università degli Studi di Padova.
19. C.Molero, A.de Lucas, J.F.Rodríguez (2006). Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by "split phase" glycolysis: Glycol influence. *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 221-228.
20. C.Molero, A.de Lucas, J.F.Rodríguez (2008). Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by "split phase" glycolysis: Study on the influence of reaction parameters. *Polymer Degradation and Stability*, **93**, 353-361.
21. C.Molero, A.de Lucas, J.F.Rodríguez (2006). Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by "split phase" glycolysis with new catalysts. *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 894-901.
22. M.Murai, M.Sanou, T.Fujimoto e F.Baba (2003). Glycolysis of Rigid Polyurethane Foam under Various Reaction Conditions. *Journal of Cellular Plastics*, **39**, 15-28.
23. Schede tecniche fornite da: *Air Product Inc., Alfa Aesar, BASF, Coim S.p.a., Evonik Industries, Fluka Analytical e Honeywell*.
24. C.Daniel. Cromatografia a permeazione di gel (GPC). *www.polymertechnology.it*.
25. Viscosimetria. *www.urai.it*.
26. J.Coates. Interpretation of Infrared Spectra, a Practical Approach. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000, 10815-10837.
27. S.Scomparin (2007). Analisi di significatività dei parametri di processo mediante Response Surface Methodology nella produzione di nanofibre polimeriche. Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica per lo sviluppo sostenibile.

Ringraziamenti

Finalmente giunta al termine, sento il bisogno di ringraziare tutte le persone che mi hanno guidato ed accompagnato in questa lunga ed intensa esperienza.

Voglio ringraziare primi fra tutti i miei genitori, per avermi sostenuto con tutta la loro forza nonostante la distanza da casa, per avermi trasmesso l'onestà e la buona volontà e per avermi insegnato a lavorare mettendoci il cuore.

Voglio ringraziare il Prof. Michele Modesti, per aver saputo stimolare la mia curiosità di studentessa con le sue indimenticabili lezioni, per avermi dato massima fiducia in quanto aspirante ingegnere, affidandomi un argomento di ricerca tanto impegnativo quanto avvincente, per aver saputo infine gestire la mia ansia di fare e di sapere con un tocco di ironia e aver creato una collaborazione tanto efficace.

Voglio ringraziare l'Ing. Martina Roso, la Prof. Alessandra Lorenzetti e la Prof. Monica Dettin per aver supportato questo mio studio rispondendo con prontezza e gentilezza ad ogni mia richiesta di consulto.

Voglio ringraziare Romeo Rabachin, essenziale supervisore del Lab.Polimeri, per aver arginato ogni mia "emergenza" con professionalità e pazienza e per avermi insegnato la vita di laboratorio con saggezza e simpatia.

Voglio ringraziare tutti i componenti del Laboratorio Polimeri, per avermi trasmesso la loro esperienza, ognuno a proprio modo.

Voglio ringraziare i professori dell'Università di Padova che hanno saputo apprezzarmi e spronarmi a credere più in me stessa, perché mi hanno motivato ad arrivare fino alla fine con il giusto entusiasmo.

Voglio ringraziare gli amici di sempre e gli amici di Padova, per essere cresciuti con me e per aver segnato con momenti indimenticabili le tappe di questo percorso, in particolare Marco, fedele compagno di progetti e laboratori, confidente e consulente, ed Anna, compagna di casa e di vita e amica preziosa.

Infine voglio ringraziare Riccardo, per essere stato un buon collega per questi 5 lunghi anni e per aver, in quest'ultimo, unito le sue forze alla mie.

