

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 DI UN SISTEMA R-RIM POLIUREICO
TRAMITE IL PROCESSO DI GLICOLISI**

Relatore: Prof. Michele Modesti

Correlatore: Ing. Francesca Piovesan

Laureando: ANTONIO GASPARI

ANNO ACCADEMICO 2017 – 2018

Riassunto

I sistemi poliureici sono largamente impiegati nel settore automobilistico per la produzione di fasciame, scocche e plance tramite tecnologia RIM. Ne consegue un notevole volume di produzione, che a sua volta pone il problema delle modalità di smaltimento e/o riciclo sia degli scarti di produzione che del materiale post-consumo.

Tra i metodi di riciclo applicabili il processo di glicolisi risulta il più promettente per semplicità di processo e per la qualità dei manufatti ottenibili con il materiale riciclato.

Nello specifico in questo lavoro di tesi è stato studiato il riciclo di un sistema poliureico commerciale; è stata indagata l'influenza di: il tipo di glicole, il rapporto glicole-materiale, il tipo di catalizzatore e l'umidità sulle caratteristiche del riciclato di maggior rilevanza per l'ambito industriale quali: la viscosità, il numero di ossidrilici ed il contenuto di ammine aromatiche.

Successivamente il materiale ottenuto dalle varie prove di glicolisi è stato impiegato nella produzione in laboratorio di nuovi espansi rigidi, per testare la compatibilità del riciclato con gli altri componenti di una formulazione tipo. Le proprietà dei nuovi espansi sono state messe a confronto con un materiale vergine evidenziando la dipendenza da: il rapporto glicole-materiale, il catalizzatore di glicolisi e la percentuale di riciclato nella formulazione. Tutti i materiali sintetizzati hanno mostrato proprietà meccaniche e di isolamento termico interessanti, nonché ridotti tempi di polimerizzazione anche in assenza di catalizzatori.

Infine è stata condotta un'analisi economica preliminare per individuare quelle condizioni che portano al prodotto di glicolisi dal miglior rapporto costi-prestazioni.

In conclusione questo studio apre a numerosi sviluppi futuri quali: la realizzazione di un impianto pilota di glicolisi, la messa a punto di nuovi formulati per schiume a spruzzo, lo studio del comportamento dei prodotti di riciclo all'interno del ciclo produttivo RIM e la messa a punto di tecniche di mitigazione delle ammine aromatiche.

Indice

Introduzione	1
I Poliuretani e la tecnologia RIM	3
1.1 La chimica del poliuretano	3
1.2 Le formulazioni	4
1.3 La tecnologia RIM.....	5
1.3.1 R-RIM e S-RIM.....	7
Il riciclo	9
2.1 L'economia circolare.....	9
2.2 Le tecnologie di riciclo	10
2.2.1 Il riciclo fisico-meccanico	10
2.2.1.1 Utilizzo come carica.....	10
2.2.1.2 Rebounding	10
2.2.1.3 Hot Compression Molding.....	11
2.2.2 Il riciclo chimico.....	11
2.2.2.1 Idrolisi	11
2.2.2.2 Idroglicolisi	12
2.2.2.3 Amminolisi.....	12
2.2.2.4 Glicolisi	12
2.2.3 Termovalorizzazione	12
Il processo di glicolisi	13
3.1 Le reazioni principali.....	13
3.2 Le reazioni secondarie	14
3.3 I parametri di processo	14
3.3.1 La temperatura	14
3.3.2 Il glicole	15
3.3.3 Rapporto glicole/RIM	16
3.3.4 Il catalizzatore.....	16
3.3.5 L'acqua	17
3.4 Le prove effettuate.....	17
Materiali e metodi	19
4.1 I materiali utilizzati nella glicolisi	19
4.1.1 Glicoli	19
4.1.2 Catalizzatori.....	20
4.1.3 Poliuretano	20

4.2	I materiali utilizzati nella sintesi di nuovi espansi.....	22
4.3	I metodi.....	23
4.3.1	Glicolisi.....	23
4.3.2	Spettroscopia infrarossa.....	24
4.3.2.1	Il numero di ossidrile.....	24
4.3.3	Determinazione dell'Umidità	25
4.3.3.1	Nel materiale	25
4.3.3.2	Nel glicole	26
4.3.3.3	Essiccazione	27
4.3.4	Determinazione delle ammine	27
4.3.5	Cromatografia a Permeazione di Geli.....	29
4.3.6	Viscosità	31
4.3.7	Densità apparente.....	32
4.3.8	Resistenza a compressione	32
4.3.9	Conducibilità termica.....	33
4.3.10	Analisi termogravimetrica	34
4.3.11	Microscopio elettronico a scansione.....	35
	I prodotti di glicolisi	37
5.1	I frammenti	37
5.2	Le prove effettuate.....	38
5.2.1	DPG e Ti.....	38
5.2.2	DPG e KAc	38
5.2.3	DEG e Ti.....	39
5.3	La dinamica del processo di glicolisi	41
	La formulazione di nuovi espansi	45
6.1	Il calcolo del formulato.....	45
6.1.2	Isocianato	45
6.1.3	Espandente	47
6.1.4	Catalizzatore e tensioattivo.....	47
6.2	La realizzazione dei nuovi espansi	48
6.3	Le caratteristiche degli espansi.....	50
	Analisi economica	53
	Conclusioni.....	57
	Nomenclatura	59
	Appendice.....	61
	Riferimenti bibliografici	63

Introduzione

Il settore automobilistico in continua espansione è sempre alla ricerca di nuovi materiali e tecnologie per appagare il gusto del consumatore e contemporaneamente rientrare nelle sempre più stringenti normative anti-inquinamento. Ne consegue un massiccio impiego di materiali polimerici che uniscono leggerezza, flessibilità di utilizzo e proprietà meccaniche.

All'interno delle nuove vetture, oltre i classici termoplastici, trovano sempre più posto componenti realizzate in materiale termoindurente, nello specifico appartenente alla famiglia dei poliuretani che combinati con la tecnologia di *Reaction Injection Moulding* (RIM) consentono la realizzazione di pezzi di grande estensione e complessità.

Di questa grande famiglia fanno parte i sistemi poliureici, essi sono caratterizzati da ottime proprietà meccaniche, di resistenza all'urto, di stabilità dimensionale e verniciabilità che li rendono ottimi per la realizzazione di paraurti e scocche.

Grazie alle peculiarità dei sistemi poliureici, queste parti possono essere montate sulle vetture e verniciate in linea con la carrozzeria; ne consegue un risparmio di passaggi, tempo e quindi costi pur ottenendo una finitura superficiale indistinguibile dal resto.

L'impiego nel settore automobilistico ed il volume di produzione che ne consegue pone il problema delle modalità di smaltimento e/o riciclo di questa famiglia di materiali, sfida resa ancora più ardua considerato che non sono applicabili le tecniche comunemente utilizzate per i materiali termoplastici.

In passato lo smaltimento avveniva in discarica, ma questa soluzione non è più economicamente né moralmente sostenibile oltre che scontrarsi con le recenti disposizioni a livello europeo in materia di riciclo, sintetizzabili con il concetto di "economia circolare". La termovalorizzazione consente il recupero solo in minima parte dei costi sostenuti per la produzione del materiale, è quindi da utilizzare come ultima alternativa.

Una soluzione sembra essere rappresentata dal processo di glicolisi che, tramite una reazione chimica, consentirebbe di trasformare il materiale di riciclo in un prodotto liquido, simile ad un poliolo; ovvero una delle materie prime utilizzate per la sintesi del materiale di partenza.

In letteratura sono presenti numerosi studi sul processo di glicolisi applicato al riciclo di espansi poliuretani, sia rigidi che flessibili, ma è sorprendente come languano i casi di sistemi poliureici.

Il presente lavoro di tesi si pone dunque l'obiettivo di studiare il processo di glicolisi applicato ad un sistema poliureico commerciale, finalizzato al riciclo di scarti pre-consumo derivanti dalla produzione con tecnologia RIM.

La trattazione si articola in sette capitoli: partendo da una panoramica sulla chimica dei sistemi poliuretani/ureici e sulla tecnologia di produzione RIM; si passa ad illustrare i metodi di riciclo

attualmente disponibili e come questi si inseriscano nel concetto di economia circolare; per poi descrivere nel dettaglio il processo di glicolisi ed i principali parametri di processo studiati.

La parte sperimentale si apre dettagliando i materiali, la strumentazione ed i metodi utilizzati per la caratterizzazione dei prodotti di glicolisi e dei nuovi espansi realizzati. I risultati ottenuti sono riportati in due distinti capitoli e messi in correlazioni con i parametri del processo di glicolisi; si conclude con una analisi economica preliminare sul costo del materiale ottenuto dal riciclato.

Capitolo 1

I Poliuretani e la tecnologia RIM

I poliuretani sono una famiglia di materiali ottenuti fondamentalmente per polimerizzazione spontanea tra due componenti base; la cui struttura chimica ed il rapporto di miscelazione determinano le proprietà macroscopiche del materiale. Le caratteristiche ottenibili sono molto varie e determinano il vasto impiego di questa famiglia di materiali in differenti settori.

La maggior parte dei materiali poliuretanicici è di tipo termoindurente, ciò richiede specifiche tecnologie di produzione dei manufatti che consistono principalmente in una prima fase di miscelazione ed una successiva fase di polimerizzazione e formatura che può avvenire liberamente o confinando il materiale in stampi; in quest'ultimo caso parleremo di tecnologia RIM.

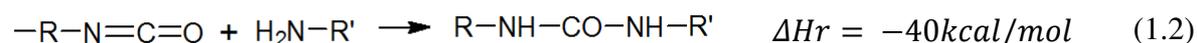
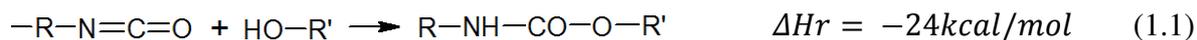
1.1 La chimica del poliuretano

I poliuretani e le poliuree sono una classe di polimeri caratterizzati dalla presenza lungo la catena, rispettivamente, del gruppo uretanico (Figura 1.1a) e del gruppo ureico (Figura 1.1b).



Figura 1.1 Gruppo uretano (a) e gruppo ureico (b).

Tali legami sono dovuti alla reazione di un gruppo isocianato con l'idrogeno attivo di un gruppo ossidrilico, reazione (1.1) o amminico, reazione (1.2); entrambe le reazioni sono esotermiche^a ed avvengono spontaneamente anche a temperatura ambiente.



Quindi la polimerizzazione avviene per poliaddizione a stadi senza generazione di prodotti secondari.

^a I valori esatti dipendono dai particolari composti reattivi.

I gruppi reattivi sono legati alle estremità di una *carbon backbone* in numero (funzionalità) non inferiore a 2 per consentire la formazione della catena polimerica; pertanto parleremo di *poliisocianato*, *polioli* e *poliammine*.

1.2 Le formulazioni

I poliuretani RIM ⁽¹⁾ sono dei copolimeri a blocchi i cui segmenti rigidi sono formati per reazione dell'isocianato con un diolo di basso peso molecolare ed i segmenti flessibili con un poliolo ad alto peso molecolare. Il diolo a basso peso molecolare (detto *estensore di catena*) dà origine a segmenti “rigidi” per i forti legami ad idrogeno della sua struttura; viceversa il poliolo ad alto peso molecolare (detto *oligomero*) è detto a “segmento flessibile” per la bassa temperatura di transizione vetrosa.

Nei poliuretani estensore e oligomero sono a terminali ossidrilici mentre nelle poliuree entrambi sono a terminali amminici, inoltre sono possibili formulazioni miste uretani-uree.

Si anticipa già che le formulazioni totalmente ureiche presentano un ciclo di produzione più breve dovuto alla maggiore reattività delle ammine ed alla maggiore *green-strength* del materiale che permette una più rapida estrazione dallo stampo; inoltre hanno proprietà auto-distaccanti, scarso assorbimento di umidità, una maggiore stabilità dimensionale ed una più alta temperatura di rammollimento.

La classica formulazione per RIM prevede quattro componenti base: isocianato, oligomero, estensore di catena e catalizzatore.

L'*isocianato* più usato è il 4,4-difenilmetano diisocianato (MDI) (Figura 1.2a) preferito al toluene diisocianato (TDI) (Figura 1.2b), per le scarse proprietà di quest'ultimo alle basse temperature. Entrambi tossici, l'MDI presenta una tensione di vapore più bassa rispetto al TDI. A temperatura ambiente l'MDI è solido, pertanto in genere lo si usa non puro ma modificato. I metodi per renderlo liquido sono tipicamente due:

- ottenimento di una miscela che presenti un eutettico con bassa temperatura di fusione, tipicamente: 85% di MDI e 15% di uretonimmina;
- ottenimento di un prepolimero liquido di cui si può controllare il peso molecolare, tipicamente: reazione con un diolo a basso peso molecolare in presenza di circa il 60% di eccesso di MDI.

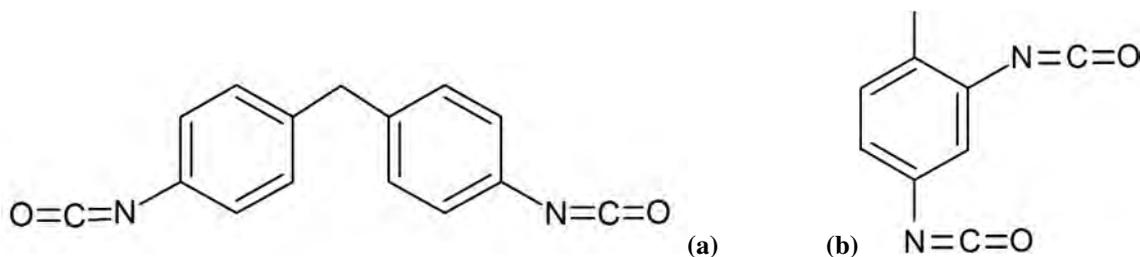


Figura 1.2. Formule di struttura di MDI (a) e TDI(b).

I *polioli* usati sono principalmente a base poliestere e polietere. La maggior parte si basano sull'ossido di propilene anche se questo comporta una reattività troppo bassa per i RIM dovuta ai gruppi $-OH$ secondari. Si ovvia fornendo gruppi $-OH$ primari aggiungendo dell'ossido di etilene. Una possibile alternativa per aumentare la reattività è quella di usare al posto di gruppi terminali $-OH$, gruppi $-NH_2$ che porta all'aumento considerevole della velocità di reazione. Originariamente le formulazioni prevedevano come *estensore di catena* l'1,4-butandiolo, molti altri estensori sono stati sperimentati e i migliori si sono dimostrati le diammine aromatiche, la più usata delle quali è una miscela degli isomeri 2,4 e 2,6 della 3,5-dietiltoluen diammina (DETDA), le cui strutture sono riportate in Figura 1.3.

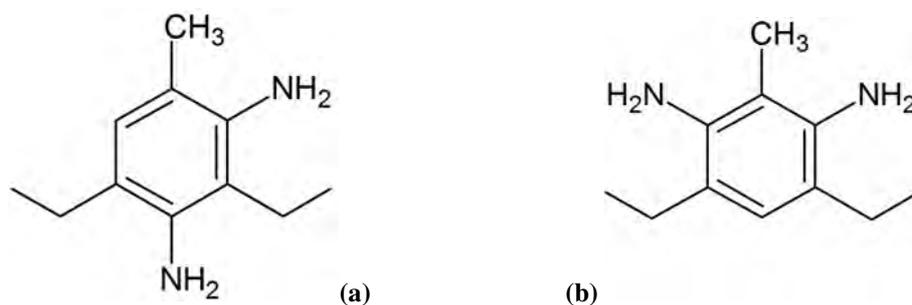


Figura 1.3. Formule di struttura di 2,4-DETDA (a) e 2,6-DETDA(b).

Per i sistemi poliuretanicici i *catalizzatori* sono miscele di ammine terziarie, mentre i sistemi totalmente poliureici non hanno bisogno di catalizzatori.

Chiaramente nella formulazione compaiono altri elementi quali: espandenti, tensioattivi, distaccanti, coloranti e cariche.

Generalmente il poliuretano/urea si trova commercialmente come un sistema a due componenti pronto all'uso, il reattivo contenente i gruppi isocianato è generalmente indicato come il *componenteA* della formulazione, mentre come *componenteB* quello contenente i composti ad idrogeno attivo ed i vari additivi.

1.3 La tecnologia RIM

Nella tecnologia RIM la polimerizzazione e la formatura del pezzo avvengono contemporaneamente all'interno di uno stampo apribile. Il ciclo produttivo si articola in genere nelle seguenti fasi:

- condizionamento dei reattivi;
- dosaggio;
- miscelazione ed iniezione;
- *cure time*;
- apertura dello stampo ed estrazione del pezzo;
- rifinitura e ricottura;

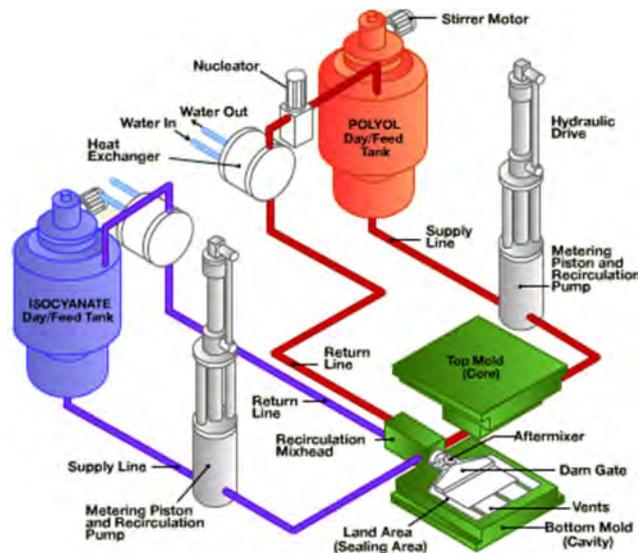


Figura 1.4. Sistema di condizionamento, dosaggio ed iniezione RIM.

Gli intermedi reattivi liquidi sono ripartiti su due sistemi di alimentazione e condizionamento che si occupano di mantenerli in temperatura e quindi alla fluidità e reattività richiesta. Inoltre provvedono a miscelare e disperdere aria secca o azoto che assolve ad una duplice funzione: proteggere i reagenti dall'umidità e compensare^b il ritiro che avviene durante la polimerizzazione. Possono essere miscelati anche altri elementi come coloranti, distaccanti o cariche.

Il dosaggio dei reagenti avviene mediante pompe a pistone ad alta pressione (*single stroke displacement pump lanch type*), che operano con ristretti margini di tolleranza per rispettare le stechiometrie in gioco.

Dosata la carica le pompe iniettano i reagenti ad alta pressione (dell'ordine 10 – 17 MPa) in una testa di miscelazione dove avviene il mescolamento per *jet impingement* ad alta velocità. Questa è la fase più critica dell'intero processo RIM: un non intimo contatto tra i reagenti ne impedirebbe la polimerizzazione portando ad un pezzo difettato.

Dalla camera la miscela fluisce rapidamente attraverso appositi profili e canali di colata per giungere nello stampo preriscaldato.

Dopo un certo tempo di reticolazione (*cure time*) il pezzo ha acquisito resistenza sufficiente da poter essere estratto dallo stampo senza subire deformazioni.

Complessivamente il tempo di ciclo è nell'ordine dei 90s.

^b Le bolle di gas disperso si espandono a causa dell'esotermicità della reazione di polimerizzazione.

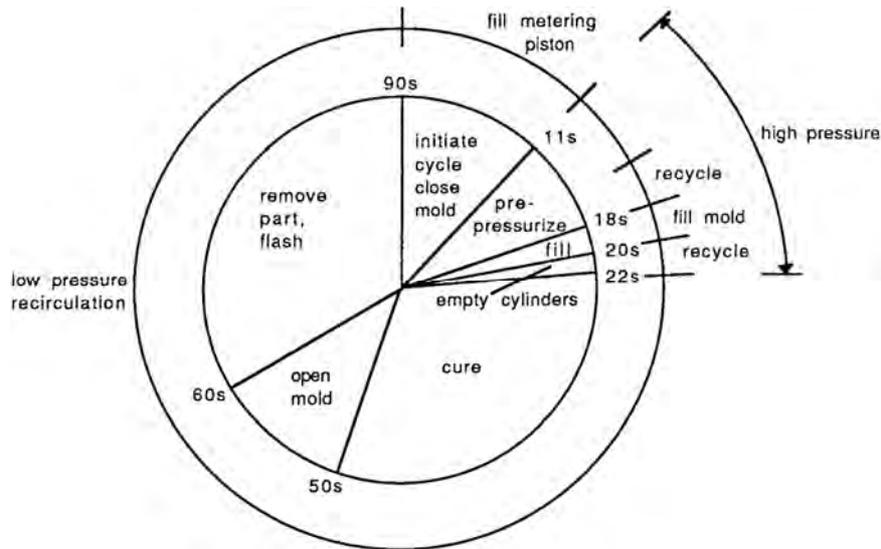


Figura 1.5. Tempi caratteristici del ciclo produttivo RIM.

Una volta rimosso il pezzo dallo stampo si devono eseguire altre operazioni di finitura che sono nell'ordine: rimozione delle bave e del canale di alimentazione, ispezione del pezzo, ricottura (circa 1h a 120 °C) e lavaggio dai distaccanti esterni.

I vantaggi della tecnologia RIM, rispetto allo stampaggio ad iniezione di termoplastici, sono legati principalmente alla bassa viscosità dei reagenti impiegati che consente di riempire grandi stampi con basse pressioni ed anche la forza di chiusura richiesta è minore, ciò implica stampi più leggeri ed economici e presse meno costose e ad azionamento più rapido.

I liquidi poco viscosi bagnano meglio le cariche e gli inserti

I liquidi poco viscosi bagnano meglio le cariche e gli inserti (vedi §1.3.1) ma nel contempo penetrano la superficie dello stampo aderendovi, ciò comporta il grosso problema del distacco dei pezzi dagli stampi oltre all'usura degli stessi. Inoltre i liquidi penetrano anche negli sfiati e nei punti di giunzione dello stampo dando bave che devono essere rimosse con un aggravio di costi.

1.3.1 R-RIM e S-RIM

I punti deboli dei materiali RIM sono costituiti soprattutto dal loro alto coefficiente di espansione termica, dal rilevante ritiro nello stampo e dalla bassa rigidità e/o resistenza meccanica e cedevolezza a caldo.

L'utilizzo di adatti materiali di rinforzo consente di ovviare a tali inconvenienti e porta alla formazione di materiali compositi denominati *Reinforced RIM* (R-RIM).

Solitamente i rinforzi sono fibrosi (ad es. fibre di vetro macinate) ed essendo miscelati con i reagenti sono distribuiti ed orientati in modo casuale nella matrice.

Rinforzi con forma molto allungata ($l/d \sim 100$) provocano un notevole incremento di viscosità della miscela reagente limitando di fatto la quantità impiegabile (<25%wt.).

Per ovviare a questo inconveniente nella tecnologia *Structural-RIM* (S-RIM) delle preforme di fibre continue disposte e orientate opportunamente sono posizionate direttamente nello stampo, ciò permette la fabbricazione di manufatti con prestazioni fisico-meccaniche elevate e di forma complessa utilizzando quantità di rinforzi molto alte (fino al 60%wt.).

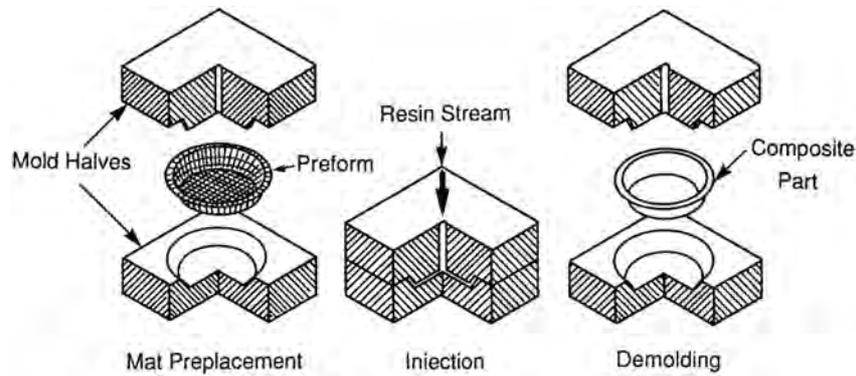


Figura 1.6. Stampaggio ad iniezione di S-RIM.

Per contro sono necessari sistemi reattivi più lenti per permettere l'impregnazione delle fibre con un aggravio dei costi in quanto le presse devono lavorare per tempi più lunghi e a pressione maggiore rispetto al RIM tradizionale.

Capitolo 2

Il riciclo

Complessivamente, la produzione mondiale di poliuretano (PU) è arrivata a toccare i 22 milioni di tonnellate nel 2016, di cui l'Europa contribuisce per 4.9 milioni ⁽²⁾. 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; in passato essi venivano semplicemente collocati in discarica ponendo notevoli problemi di impatto ambientale oltre alla totale perdita del valore del materiale.

In virtù anche dell'applicazione delle normative europee in materia di riciclo ^(3, 4, 5), risulta indispensabile il passaggio da un'economia di tipo lineare (materia prima → bene → discarica) ad una di tipo circolare in cui il materiale di scarto e/o a fine vita viene reinserto 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 e una minore produzione di rifiuti, che si trasformano da un costo in una risorsa, ma spesso necessita della modifica o della riprogettazione delle tecnologie di produzione considerando anche il riuso e lo smaltimento a fine vita dei prodotti.

2.1 L'economia circolare

L'idea di *economia circolare* è nata negli anni Settanta e si è evoluta nel tempo ma attualmente si può identificare in 5 principi fondanti ⁽⁶⁾.

Waste = food – fare in modo che ogni flusso di materiale di scarto possa essere riutilizzato nello stesso o in un altro ciclo produttivo, ciò rende necessario progettare i nuovi manufatti in modo che siano facilmente riciclabili ed impiegando materiali che possano essere facilmente separati o riciclati insieme.

Modularità e flessibilità – sono da preferire manufatti idonei a più situazioni di utilizzo piuttosto che specifici per un singolo uso; sono altresì preferibili i sistemi modulari facilmente riparabili, aggiornabili e durevoli nel tempo.

Energie rinnovabili – incrementare l'utilizzo di fonti energetiche e materie prime rinnovabili.
Riduzione del *tempo di non-utilizzo* dei prodotti – obiettivo raggiungibile ad esempio con il social-sharing.

Un *approccio ecosistemico* – per analizzare il sistema economico nel suo insieme considerando tutte le relazioni di causa ed effetto per prevedere come una modifica nella produzione possa influire poi in tutte le successive fasi di vita di un prodotto, incluso lo smaltimento.

Tutti questi principi sono di fatto applicabili anche all'industria del PU, ad esempio sono allo studio numerosi processi di riciclo chimico o la sempre maggiore disponibilità a catalogo di polioli da fonti rinnovabili.

2.2 Le tecnologie di riciclo

Il PU è un termoindurente e richiede tecnologie di riciclo ^(7, 8) diverse da quelle usate per i materiali termoplastici, in particolare il solo riscaldamento non è più sufficiente; per rimodellare il materiale si rende necessario attaccare i legami alla base della struttura polimerica e quindi un riciclo di tipo chimico. Alternativamente il materiale può essere impiegato come carica o per alimentare i termovalorizzatori ma perdendo il valore potenziale del materiale.

2.2.1 Il riciclo fisico-meccanico

Il riciclo meccanico consiste nella macinazione più o meno spinta degli scarti in PU e nella ricompattazione in diverse forme.

2.2.1.1 Utilizzo come carica

Il materiale viene polverizzato fino alla dimensione di 180 – 300 μ m e può essere impiegato come carica negli stessi RIM o nei termoplastici fino ad un 10% senza alterarne significativamente le caratteristiche. L'uso della polvere come carica negli stessi RIM, comporta l'adozione di teste di miscelazione a tre ugelli, in quanto la superficie porosa della polvere assorbe i reattivi comportando locali sbilanci stechiometrici e difetti superficiali. 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. Questo sistema di riciclo, oltre agli effetti secondari sopra citati, è di dubbia economicità in quanto si devono sostenere elevati costi energetici per la macinazione spinta del materiale oltre al costo non indifferente degli impianti di polverizzazione e dei sistemi di dosaggio e miscelazione.

2.2.1.2 Rebounding

Per gli espansi flessibili è il metodo di riciclo meccanico più comunemente utilizzato. Il materiale ridotto in fiocchi viene ricoperto con un legante, generalmente isocianato o isocianato polimerico, quindi compresso in stampi o tra nastri trasportatori; del vapore ad alta temperatura provvede ad attivare la polimerizzazione.

Gli scarti in PU possono essere utilizzati fino al 90% 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.

2.2.1.3 Hot Compression Molding

I prodotti RIM, anche verniciati, sono granulati, posti in uno stampo e termoformati. Usando temperature dello stampo sui 180 – 190 °C e pressioni maggiori di 35 MPa i granuli si ricombinano e dopo un intervallo di tempo che può variare da uno a tre minuti, si ottiene un nuovo prodotto con sufficienti proprietà meccaniche. Il processo si basa sul fatto che i legami fisici all'interno dei domini rigidi sono termicamente reversibili e questo permette un parziale scorrimento delle catene sotto pressione. Il basso scorrimento ottenibile, insieme ad una superficie di qualità scadente, limita fortemente l'uso che si può fare di questo tipo di riciclo oltre a richiedere presse costose e stampi soggetti a rapida usura.

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

2.2.2 Il riciclo chimico

Più promettenti sembrano essere sistemi di riciclo chimico ⁽⁹⁾, che prevedono la demolizione del polimero in condizioni di reazione controllate ed il recupero dei reagenti originari ed altri oligomeri da riutilizzare per la sintesi di nuovi poliuretani.

2.2.2.1 Idrolisi

Il processo di idrolisi di gruppi uretanici ed ureici porta alla formazione di prodotti a terminali ossidrilici ed amminici; il processo può essere condotto con acqua liquida ad alta pressione intorno ai 160 – 190°C, ma migliori risultati si ottengono operando con vapore secco a pressione atmosferica ed a temperature tra i 190 ed i 250 °C.

Le reazioni di idrolisi, in presenza di catalizzatori, portano alla liberazione di un poliolo di alta qualità e con distribuzione dei pesi molecolari identica a quella del prodotto di partenza ma le reazioni secondarie tra i prodotti di reazione portano alla formazione di una miscela difficilmente prevedibile. I problemi di questo processo stanno nella complessa separazione dei vari componenti della miscela di reazione e nella collocazione delle ammine prodotte che sono composti altamente tossici.

2.2.2.2 Idroglicolisi

Il processo consiste in una idrolisi eseguita in presenza di un glicole e di un catalizzatore basico, per cui alle reazioni di idrolisi si affiancano reazioni di transesterificazione con glicole. Tale processo mostra dei miglioramenti per quanto riguarda la separazione della fase ricca in poliolo tuttavia la purificazione resta complessa e permane il problema del difficile re-impiego dei sottoprodotti amminici.

2.2.2.3 Amminolisi

Consiste nella reazione di scarti in PU con alcanolammine ⁽¹⁰⁾ (come dietanolamina o dibutilamina) condotta in presenza di catalizzatori basici (NaOH, KOH) alla temperatura di circa 120°C. Il prodotto di reazione è costituito principalmente da polioli, ammine aromatiche e carbammati. La qualità del riciclato può essere in parte migliorata tramite conversione delle ammine per reazione con ossido di etilene o propilene e successiva separazione dei polioli. Tale processo non è stato diffusamente investigato, sempre in ragione della ridotta qualità dei prodotti ottenuti.

2.2.2.4 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. Consiste in una reazione di transesterificazione con glicole dei gruppi uretanici e ureici presenti nel polimero condotta a circa 200°C ed in presenza di un opportuno catalizzatore, ottenendo una miscela costituita principalmente dal poliolo originario ed oligomeri a basso peso molecolare. Il prodotto che si ottiene è liquido a temperatura ambiente e, a seconda del glicole utilizzato, anche monofasico. Il riciclato può essere direttamente utilizzato nella formulazione di nuovo PU, insieme a del poliolo vergine, anche in percentuali abbastanza alte.

2.2.3 Termovalorizzazione

Il RIM di scarto possiede un potere calorifico di 27 – 28 MJ/kg, che è quasi equivalente a quello del carbone. La combustione con recupero termico costituisce una valida alternativa al riciclo soprattutto per i prodotti dell'industria automobilistica di fine vita, viste le difficoltà di separazione dei vari polimeri come nel caso dei prodotti compositi; sebbene rappresenti un minimo recupero dell'onere energetico richiesto per la produzione di tali materiali.

Capitolo 3

Il processo di glicolisi

Dal punto di vista chimico il processo di glicolisi risulta molto complesso 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 le reazioni secondarie.

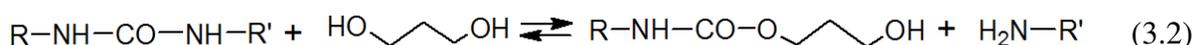
Il prodotto delle reazioni è poi influenzato da diversi parametri di processo.

3.1 Le reazioni principali

La glicolisi del gruppo uretano può essere così schematizzata:



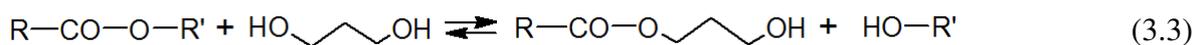
Il ΔH_r di questa reazione è pressoché nullo e il ΔG_r del sistema è legato prevalentemente a fattori entropici, pertanto risulta favorita da una diluizione con glicole. La glicolisi del gruppo ureico si può scrivere come:



Per questa reazione il ΔH_r è fra +2 e + 7 kcal/mole. Si tenga presente che quella rappresentata è solo una delle possibilità dato che l'attacco può avvenire da ambo i lati. Inoltre la reazione, letta nel verso opposto, rappresenta l'amminolisi del gruppo uretano.

È importante notare che entrambe le reazioni (3.1) e (3.2) non portano alla variazione del numero complessivo di gruppi reattivi (che siano $-OH$ o $-NH_2$).

Le reazioni di glicolisi sono anche dette di *trans-esterificazioni* in quanto viene interessato il legame $-CO-O-R$; infatti anche i polioli a base poliesteri possono subire glicolisi, secondo lo schema:



Questo valore è confermato da dati in letteratura oltre che direttamente da una prova effettuata con propilen glicole (PG). L'ebollizione del glicole ($T_{eb} = 188^{\circ}\text{C}$) ha limitato la temperatura del sistema a circa 185°C . In queste condizioni i tempi di carico sono più che raddoppiati rispetto alle altre prove, nonostante la maggiore reattività^c del PG.

3.3.2 Il glicole

Nel processo il glicole assolve sia alla funzione di solvente che di reagente, difatti è presente in largo eccesso rispetto allo stechiometrico e quindi rappresenta una grossa parte del prodotto finale. Sicché il glicole costituisce il punto di partenza per le caratteristiche del glicolizzato. Pertanto nella scelta del glicole si deve tener conto del numero di ossidrilici e della viscosità, oltre che di altri fattori quali la temperatura di ebollizione, la reattività, la solubilità con i prodotti di glicolisi ed il costo⁽¹⁴⁾.

Il numero di ossidrilici (nOH) è definito come i milligrammi di KOH equivalenti al contenuto di gruppi ossidrilici ($-OH$) presenti in 1 grammo di sostanza; il valore può essere calcolato come:

$$nOH = \frac{56100}{PM} \cdot f ; \quad (3.9)$$

dove: 56100 è il peso molecolare del KOH in milligrammi, PM è il peso molecolare della sostanza e f la sua funzionalità media.

Per una miscela il nOH può essere calcolato dal valore dei singoli componenti pesato sulle frazioni ponderali, secondo la formula:

$$nOH_{mix} = w_A \cdot nOH_A + w_B \cdot nOH_B + \dots ; \quad (3.10)$$

dove: w_i indica la frazione ponderale del componente e nOH_i il relativo numero di ossidrilici.

Nel caso del glicolizzato la formula può essere modificata tenuto conto che il polimero, almeno in teoria^d, non apporta alcun contributo e la reazione di glicolisi non produce né consuma $-OH$:

$$nOH_{glicolizzato} = w_{glicole} \cdot nOH_{glicole} . \quad (3.11)$$

Per un poliolo il valore limite per il nOH dipende dalla particolare applicazione ma in generale si può fissare a circa 500 unità; oltre tale valore le formulazioni richiederebbero un quantitativo eccessivo di isocianato che porterebbe ad un materiale fragile di scarso interesse. Per i rapporti glicole/polimero utilizzati il valore limite del nOH per il glicole risulta essere di circa 1000 unità.

^c Bassa viscosità, basso peso molecolare, a parità di massa una maggior concentrazione di gruppi $-OH$.

^d In quanto potrebbero essere presenti gruppi non reagiti, residui dalla fase polimerizzazione del materiale.

Il valore limite della viscosità dei componenti di una formulazione è dettato dalla specifica apparecchiatura utilizzata in fase di produzione (sia per RIM che schiume espanse) e si attesta solitamente sui 15000cP. La viscosità del glicolizzato aumenta al diminuire del rapporto glicole/polimero pertanto è sempre auspicabile una bassa viscosità del glicole di partenza in modo da poter lavorare con rapporti minori e riciclare un maggior quantitativo di materiale.

Una temperatura di ebollizione del glicole superiore a quella target di processo consente di operare a pressione atmosferica, semplificando notevolmente l'apparecchiatura necessaria per condurre la glicolisi, sia su scala di laboratorio che industriale.

La reattività del glicole è determinata in larga parte dal tipo di gruppi -OH: gli ossidrili primari sono più reattivi dei secondari ⁽¹⁵⁾.

La solubilità con i prodotti di reazione dipende dal carattere idro/lipo-filo del glicole, determinato da fattori quali il tipo di -OH ed il peso molecolare.

Infine bisogna tener conto della economicità del processo ed ovviamente si vorrebbe il costo del glicole più basso possibile.

Per le finalità di questo lavoro il di-propilen glicole (DPG) ed il di-etilen glicole (DEG) sono risultati dei buoni candidati in quanto presentano un buon compromesso tra tutte queste caratteristiche.

3.3.3 Rapporto glicole/RIM

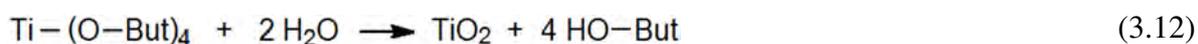
Le reazioni (3.1) e (3.2) sono spinte principalmente dal contributo entropico e quindi dalla diluizione del sistema reagente; per favorirle si tenderebbe a lavorare con rapporti glicole/polimero elevati ma ciò si scontra con la necessità pratica ed economica di utilizzare la maggior quantità possibile di materiale di riciclo.

Tenendo conto di queste considerazioni e dei limiti su viscosità e nOH si è deciso di indagare i rapporti su base ponderale glicole/polimero: 60/40, 50/50, 40/60 e 30/70. Nel calcolo dei rapporti si è inclusa la massa della carica presente nel R-RIM anche se inerte nel processo di glicolisi.

3.3.4 Il catalizzatore

La scelta del catalizzatore influenza la velocità di dissoluzione del materiale e limita il progredire di reazioni secondarie indesiderate. Visti i precedenti lavori in letteratura ⁽¹⁶⁾ per questo studio sono stati utilizzati il titanio-tetra-butossido (Ti) e l'acetato di potassio (KAc).

Il Ti risulta essere un catalizzatore di trans-esterificazione efficace e sufficientemente selettivo, in grado quindi di ridurre lo sviluppo di reazioni secondarie; tuttavia reagisce rapidamente con l'acqua decomponendosi:



L'ossido di titanio si ritiene inattivo rispetto alle reazioni di glicolisi mentre l'1-butanolo evapora velocemente allontanandosi dall'ambiente di reazione.

Il KAc è un catalizzatore energico ma poco selettivo ed ha un costo nettamente inferiore.

Oltre al tipo anche il quantitativo di catalizzatore può influire, il valore ottimale, come solito, è un compromesso tra costi, tempi di processo e qualità dei prodotti ottenuti.

Per ridurre il numero di variabili si è deciso di tenere fissa la quantità impiegata di entrambi i catalizzatori in tutte le prove e pari a 10mmoli ogni 100g di RIM.

3.3.5 L'acqua

La presenza di acqua nell'ambiente di reazione favorisce la depolimerizzazione del materiale ma innesca anche reazioni di idrolisi e decompone il catalizzatore Ti.

Tracce di acqua sono presenti sia nel glicole che nel polimero. Solitamente nel glicole ad uso industriale l'acqua è circa lo 0.2% in quanto un glicole anidro sarebbe particolarmente costoso; il PU dopo la produzione assorbe umidità atmosferica, in particolare se stoccato per lunghi periodi o proveniente dal post-consumo. In questo lavoro le prove sono state eseguite con il materiale così come ricevuto tranne in alcuni casi distinti dalla dicitura "DRY".

3.4 Le prove effettuate

Si riporta in Tabella 3.1 il riepilogo delle prove effettuate ed i relativi parametri di processo:

Tabella 3.1. Prove di glicolisi effettuate e relativi parametri di processo.

Catalizzatore	Glicole	Rapporto Glicole/RIM	Tempi [min]		nOH teorico
			carico	totale	
Ti	DPG	60-40	45	240	502
		50-50	80	300	418
		40-60	120	375	334
		40-60 DRY	60	360	334
		70-30	0	180	585
KAc	DPG	60-40	35	360	502
		50-50	45	300	418
		40-60	100	455	334
		30-70 DRY	85	360	251
		30-70 +H2O	/	540	251
		30-70 +3h	/	540	251
		70-30	0	180	585
Ti	DEG	60-40	35	250	634
		40-60	85	315	423

Capitolo 4

Materiali e metodi

In questo capitolo sono raccolte le principali proprietà dei materiali utilizzati e sono dettagliate le metodologie di analisi e caratterizzazione applicate accompagnate dalla descrizione della strumentazione impiegata.

4.1 I materiali utilizzati nella glicolisi

4.1.1 Glicoli

Dietilen glicole

Il DEG è stato ricevuto dalla Coim s.p.a. e utilizzato tal quale; in figura 4.1 è schematizzata la formula di struttura ed in tabella 4.1 sono riportate le proprietà rilevanti ai fini dello studio:

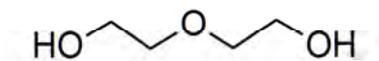


Figura 4.1. DEG.

Tabella 4.1. Proprietà del DEG utilizzato.

Formula bruta	C4 H10 O3
PM	106 g/mol
T _{eb} (1 atm)	244-245 °C
Densità (25°C)	1.12 g/cm ³
Viscosità (25°C)	35.7 cP
<i>n</i> _{OH}	1057.4
Umidità(Karl-Fisher)	0.25% wt.

Dipropilen glicole

Il DPG è stato ricevuto dalla Coim s.p.a. e utilizzato tal quale; è una miscela di isomeri di cui la formula di struttura preponderante è riportata in figura 4.2; in tabella 4.2 sono riassunte le proprietà rilevanti ai fini dello studio:

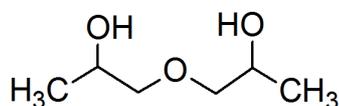


Figura 4.2. DPG.

Tabella 4.2. Proprietà del DPG utilizzato.

Formula bruta	C6 H14 O3
PM	134 g/mol
T _{eb} (1 atm)	228-236 °C
Densità (25°C)	1.02 g/cm ³
Viscosità (25°C)	75 cP
n _{OH}	836.3
Umidità(Karl-Fisher)	0.5% wt.

4.1.2 Catalizzatori

Titanio tetra-butossido

Il prodotto si presenta in fase liquida con una purezza >98% (Sigma Aldrich).

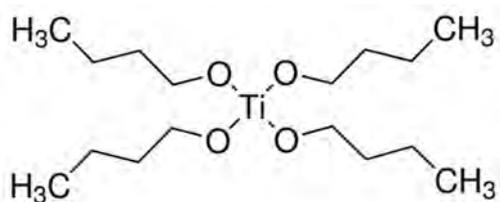


Figura 4.3. Titanio tetra-butossido

Tabella 4.3. Proprietà del catalizzatore TI.

Formula bruta	C16 H36 O4 Ti
PM	340.36 g/mol
T _{eb} (1 atm)	310-314°C
Densità (@25°C)	0.998 g/cm ³

Acetato di potassio

Il prodotto si presenta come un solido cristallino fortemente igroscopico (Sigma Aldrich).

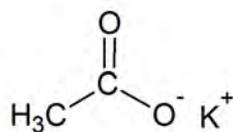


Figura 4.4. Acetato di potassio.

Tabella 4.4. Proprietà del catalizzatore KAc.

Formula bruta	C2 H3 O2 K
PM	98.15 g/mol
T _{fusione} (1 atm)	292°C
Densità (25°C)	1.57 g/cm ³

4.1.3 Poliuretano

Il polimero oggetto di questo studio di glicolisi è il sistema poliureico commerciale che viene utilizzato tal quale per la realizzazione di parti tramite tecnologia RIM⁽¹⁷⁾; o caricato fino al 20% in peso con carica minerale, fibrosa o non (parleremo allora di R-RIM).

Questo materiale presenta eccellenti caratteristiche di resistenza agli urti, stabilità dimensionale, bassa espansione termica, basso assorbimento di umidità ed ottima verniciabilità; pertanto si presta alla realizzazione di paraurti nell'industria automobilistica.

Il sistema è fornito ai trasformatori come un sistema reagente a due componenti liquidi; il *componenteA* è un prepolimero del MDI, mentre il *componenteB* è un poliolo polietere.

Tabella 4.5. Parametri di processo raccomandati per il sistema poliureico.

A/B, indice 105	151/100 wt.
Polimerizzazione	0.125in / 30 sec
T _{stampo}	71°–74°C
T _{reagenti}	32°–43°C
Viscosità (25°C)	(A) 735 (B) 960 mPa·s

Essendo un prodotto commerciale l'esatta composizione non è nota ma è accertata la presenza di DETDA utilizzato come estensore di catena ⁽¹⁸⁾.

Il materiale utilizzato nello studio deriva da scarti di produzione e sfridi macinati in scaglie.

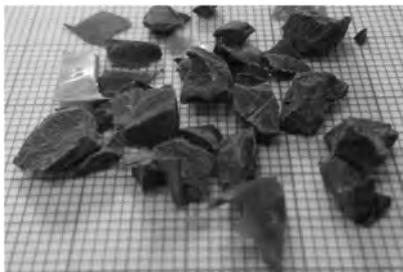
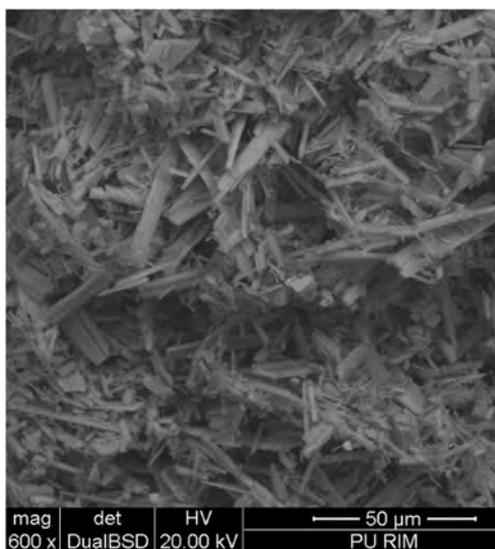


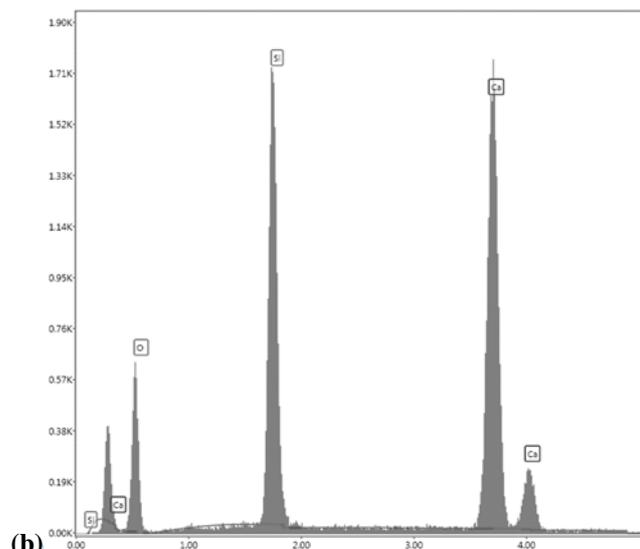
Figura 4.5. Campione di materiale.

Tabella 4.6. Proprietà del materiale R-RIM.

Pezzatura	0.5-5mm
Densità apparente	0.5 g/cm ³
Umidità (Aquatrac):	0.9% wt.
Carica (TGA)	15.9% wt.



(a)



(b)

Figura 4.6. Residuo da TGA del R-RIM osservato al E-SEM (a) e microanalisi(b).

Il residuo dell'analisi termogravimetrica è stato poi osservato al microscopio elettronico (Figura 4.6a) e sottoposto a microanalisi (Figura 4.6b) da cui è risultato che la carica è costituita da fibre corte ($1 \times 100 \text{ nm}$) di silicati di calcio (wallastonite).

4.2 I materiali utilizzati nella sintesi di nuovi espansi

Per la sintesi di nuovi materiali espansi sono necessari: poliolo, isocianato, catalizzatore, tensioattivo ed espandente. Il poliolo utilizzato è una miscela proprietaria di polioli polietere a medio-alta funzionalità.

Tabella 4.7. Proprietà del mixP.

nOH	338
Viscosità @25°C	720mPa·s
Densità @25°C	1.1 g/cm ³

L'isocianato utilizzato è il Voranate M600, prodotto commerciale della DowDuPont; è un isocianato polimerico liquido a temperatura ambiente.

Tabella 4.8. Proprietà dell'isocianato M600.

$\%_{NCO}$	30.5
Funzionalità media	2.85
Viscosità @25°C	600mPa·s
Densità @25°C	1.24 g/cm ³

Il catalizzatore utilizzato è l'ammina terziaria N,N- Dimetilcicloesilammina (DMCHA) che promuove la reazione dell'isocianato con i gruppi alcolici, agisce principalmente sul tempo di iniziale polimerizzazione (gel).

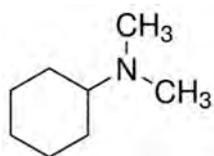


Figura 4.7. DMCHA.

Tabella 4.9. Proprietà della DMCHA.

Formula bruta	C 8 H 17 N
PM	127.23
Densità (25°C)	0.849 g/cm ³

Il KAc, presente in alcuni prodotti di glicolisi, può agire da catalizzatore di trimerizzazione dell'isocianato, in particolare nella sintesi di espansi rigidi ad alto indice di isocianato; anch'esso agisce sul tempo di iniziale polimerizzazione.

L'uso di un tensioattivo si rende necessario per stabilizzare la struttura cellulare della schiuma in fase di crescita, intrappolando così i gas generati dagli espandenti; inoltre l'effetto emulsionante aumenta la compatibilità tra i componenti della formulazione. È stato utilizzato il prodotto commerciale TegostaB8460 a base siliconica.

Come espandente fisico è stata utilizzata una miscela di idro-fluorocarburi avente una temperatura di ebollizione compresa tra 30-40°C, denominata HFC227/365 non è infiammabile e conferisce buone caratteristiche di isolamento termico all'espanso.

4.3 I metodi

4.3.1 Glicolisi

Il processo di glicolisi è stato condotto in un pallone in pirex (da 1 e 2L) a 4 colli portato alla temperatura di reazione con un bagno ad olio siliconico^e agitato.

I colli sono stati impiegati per l'inserimento di un agitatore e di un termometro nella massa di reazione e per l'innesto di un condensatore a ricadere avente la funzione di trattenere i vapori del glicole. L'ultimo collo libero è stato utilizzato per il carico del materiale ed il prelievo dei campioni intermedi.

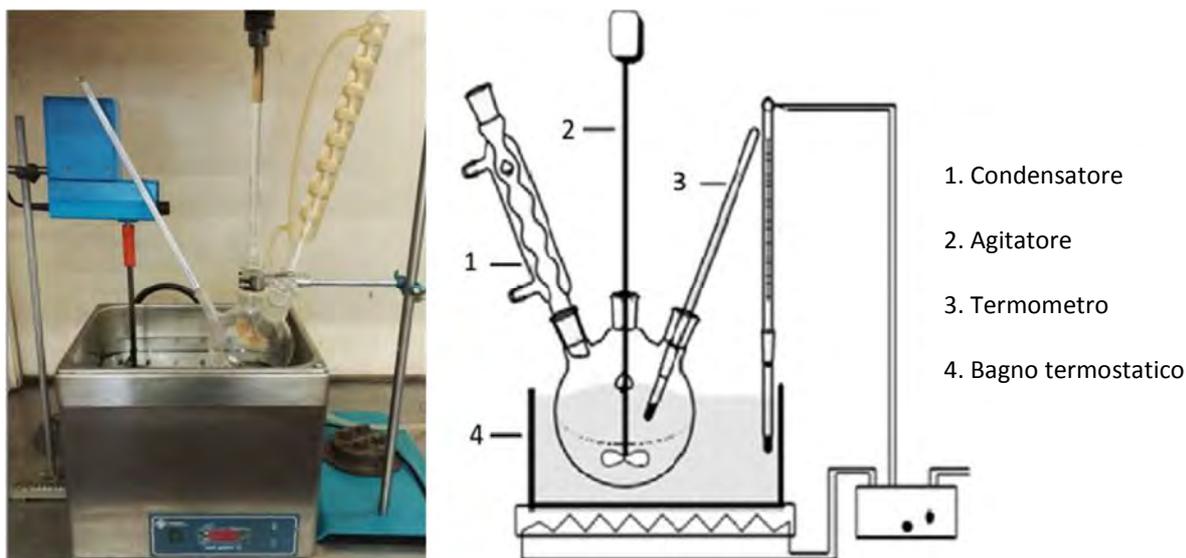


Figura 4.8. Apparecchiatura di laboratorio utilizzata per il processo di glicolisi.

Il materiale è stato suddiviso in quote e caricato ad intervalli per evitare che il sistema raggiungesse una viscosità troppo elevata, tale da impedirne sia il mescolamento che lo scambio termico; innalzamento della viscosità causato dalla contemporanea dissoluzione del materiale ed abbassamento della temperatura. Pertanto la reazione è stata condotta in modalità semi-batch con tempi di carico compresi tra 30min e 1 ora circa, a seconda del rapporto glicole/polimero.

^e La superficie libera del bagno è stata coperta con fogli di alluminio per ridurre l'ossidazione e gellazione dell'olio siliconico

4.3.2 Spettroscopia infrarossa

La spettroscopia nell'infrarosso è stata impiegata come generale metodo di indagine dei materiali e per seguire l'andamento delle reazioni di glicolisi, in particolare per stimare il numero di ossidrilie dei prodotti di glicolisi.

Nello specifico è stato utilizzato lo strumento Thermo Scientific Nicolet IS50 (in Figura 4.9a), che opera in trasformata di Fourier (FT-IR), e l'accessorio Smart iTR (in Figura 4.9b) con finestra in diamante per l'analisi in reflattanza attenuata. Questa configurazione consente di esplorare lo spettro IR nella regione compresa tra i 4000 ed i 700 cm^{-1} .

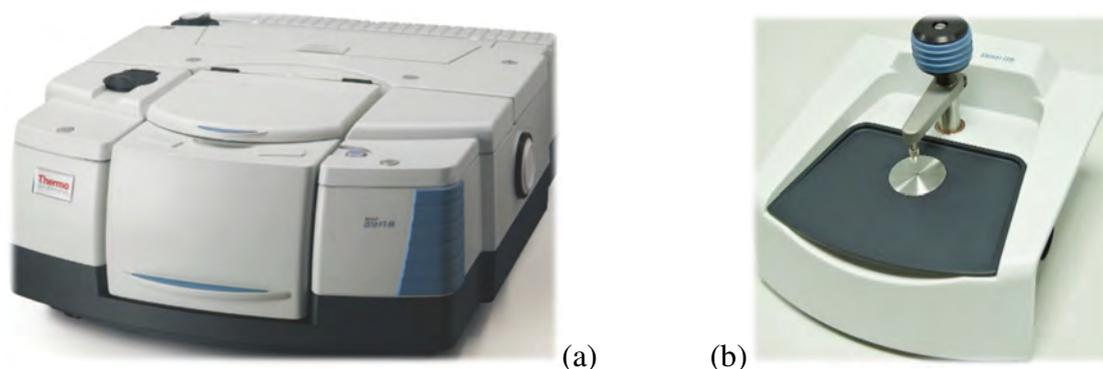


Figura 4.9. Spettrofotometro Thermo Scientific Nicolet IS50 (a) e accessorio Smart iTR (b).

4.3.2.1 Il numero di ossidrilie

Per la stima del nOH dei prodotti di glicolisi è stata realizzata una retta di calibrazione; la relazione lineare è stata ottenuta confrontando il valore da scheda tecnica di una serie di polioli con l'area^f misurata in assorbanza del picco relativo allo stretching $-O\leftrightarrow H$ ($3570.-.3200 \text{ cm}^{-1}$)⁽¹⁹⁾; come mostrato in figura 4.10.

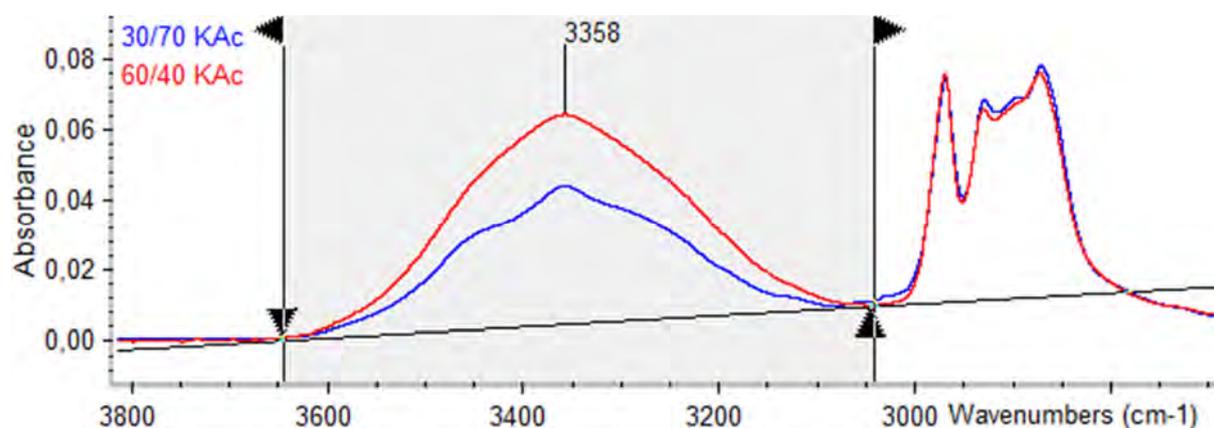


Figura 4.10. Particolare dello spettro IR dei prodotti di glicolisi 30/70 DPG KAc e 60/40 DPG KAc.

^f Area misurata con linea di base tangente alla base del picco e cercando di mantenere costanti gli estremi tra le varie analisi.

Si sottolinea che la relazione trovata è unica e propria dello strumento utilizzato^g; inoltre fornisce solo una stima in quanto la misura è viziata dalla sovrapposizione con l'assorbimento del gruppo $-NH_2$, la cui presenza diviene evidente nei glicolizzati a basso rapporto glicole/polimero (curva blu in Figura 4.10) e porta alla comparsa di spalle sul picco di interesse.

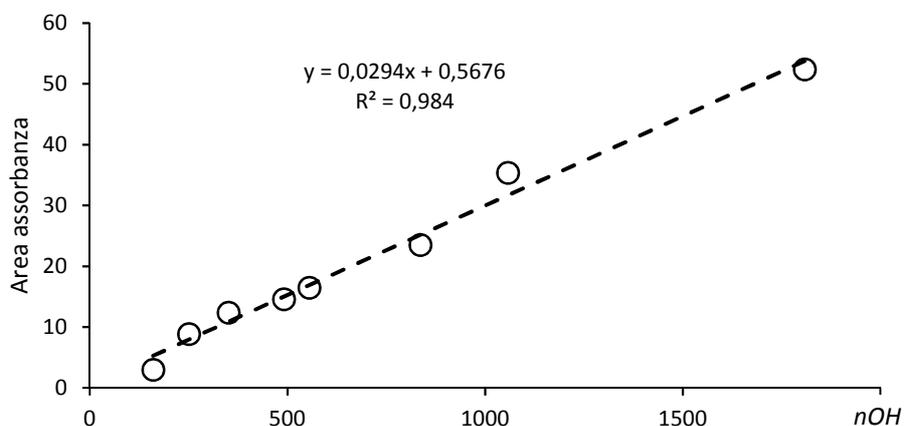


Figura 4.11. Retta di calibrazione per la stima del nOH .

Il valore di nOH ottenuto per i glicolizzati è riferito alla sola frazione liquida in quanto l'analisi è insensibile^h alla diluizione dovuta alla carica del R-RIM, di ciò si terrà poi conto nel calcolo delle formulazioni.

4.3.3 Determinazione dell'Umidità

4.3.3.1 Nel materiale

Per quantificare l'umidità presente nel R-RIM è stato utilizzato il sistema Aquatrac. Lo strumento consiste fondamentalmente in una camera stagna apribile in cui viene caricata una quantità pesata di campione e dell'idruro di calcio. Inizialmente nella camera viene fatto il vuoto, successivamente il materiale viene riscaldato, ciò porta al rilascio dell'acqua assorbita che reagisce con l'idruro producendo idrogeno. L'analisi ed il riscaldamento continua fino al raggiungimento di un plateau cioè alla liberazione di tutta l'acqua assorbita; un esempio è riportato in Figura 4.12b.

La pressione parziale dell'idrogeno è messa in correlazione con la percentuale di umidità presente nel campione, come mostrato dallo schema in Figura 4.12a.

^g Oltre che soggetta a variazioni nel tempo dovute allo stato d'usura dello strumento.

^h Sono stati confrontati gli spettri di un glicolizzato prima e dopo essere stato sottoposto a centrifuga.

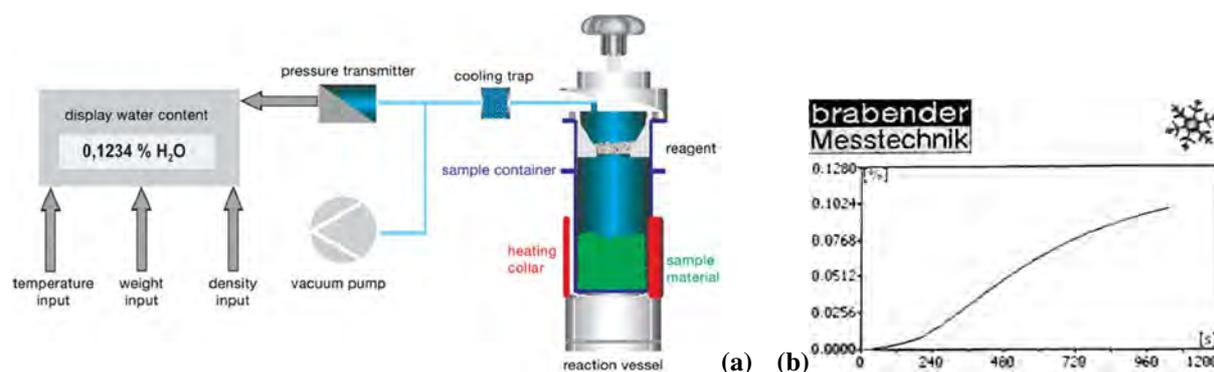


Figura 4.12. Principio di funzionamento del sistema Aquatrac (a), tipico andamento di una analisi (b).

4.3.3.2 Nel glicole

Per quantificare l'acqua presente nei glicoli è stata utilizzato un titolatore automatico Karl-Fischer (KF) DL31Mettler Toledo (in Figura 4.13). La tecnica analitica KF si basa su una reazione redox quantitativa tra il titolante e l'acqua presente nel campione, in presenza di una base.



Figura 4.13. Titolatore automatico Karl-Fischer DL31.

Rispetto ad altri metodi, la tecnica KF consente una determinazione più accurata, veloce e selettiva dell'umidità oltre che presentare un minore limite di rilevabilità. Tuttavia si deve tener presente che il forte sistema redox impiegato può reagire con le specie attive eventualmente presenti nel campione. Pertanto l'analisi è stata limitata ai soli glicoli.

4.3.3.3 Essiccazione

Alcune prove sono state effettuate rimuovendo dai reagenti la maggior parte dell'acqua. Il RIM è stato posto per 24h in stufa a 120°C sotto vuoto; il trattamento ha ridotto l'acqua allo 0.07%, da un iniziale 0.9%. Il glicole è stato portato a 155°C per circa 3h sotto agitazione utilizzando la stessa apparecchiatura della glicolisi, ottenendo così una riduzione dallo 0.5% allo 0.17% del contenuto d'acqua.

4.3.4 Determinazione delle ammine

Nella glicolisi di poliuretani, in particolare di sistemi poliureici, si ha l'inevitabile produzione di ammine aromatiche libere; questi sono composti nocivi, cancerogeni e/o mutageni o sospetti tali e pertanto sottoposti a stringente normativa; pertanto si rende necessaria la loro quantificazione: i prodotti di glicolisi sono stati analizzati tramite cromatografia liquida ad alte prestazioni (HPLC).

Nella tecnica HPLC la risoluzione di una miscela avviene per la differente affinità manifestata dei componenti nei confronti di una fase mobile (eluente) rispetto ad una fase stazionaria (colonna); in particolare è stata utilizzata una colonna idrofoba ed un eluente a carattere idrofilo di intensità decrescente, ciò è ottenuto variandone la composizione nel corso dell'analisiⁱ.

Alla fase di separazione segue un sistema di rilevazione delle specie chimiche.

Tabella 4.9. *Composizione del sistema HPLC utilizzato.*

Pompa	Waters 1525 dual pump
Iniettore	Waters 2707 automatico
Termostatazione	Forno Waters TCM
Colonna	Grace Vydac C18
Rilevatore	Waters 2489 UV/Vis dual lambda

Le ammine ricercate nei prodotti di glicolisi sono state la MDA⁽²⁰⁾ e la DETDA⁽²¹⁾; la prima derivante dalle reazioni di idrolisi del gruppo MDI, la seconda derivante dalla depolimerizzazione del R-RIM.

Nella definizione del metodo analitico si deve tener conto del carattere anfotero delle ammine, che rispondono ad alterazioni di *pH* variando il carattere idrofobo/filo, con modifiche al tempo di ritenzione, in figura 4.14 è raffigurato lo spettro di assorbimento delle due ammine nelle condizioni di analisi, nella regione compresa tra 200 e 300nm.

ⁱ Detto "gradiente", contrapposto ad una analisi "isocratica" cioè a composizione/carattere costante.

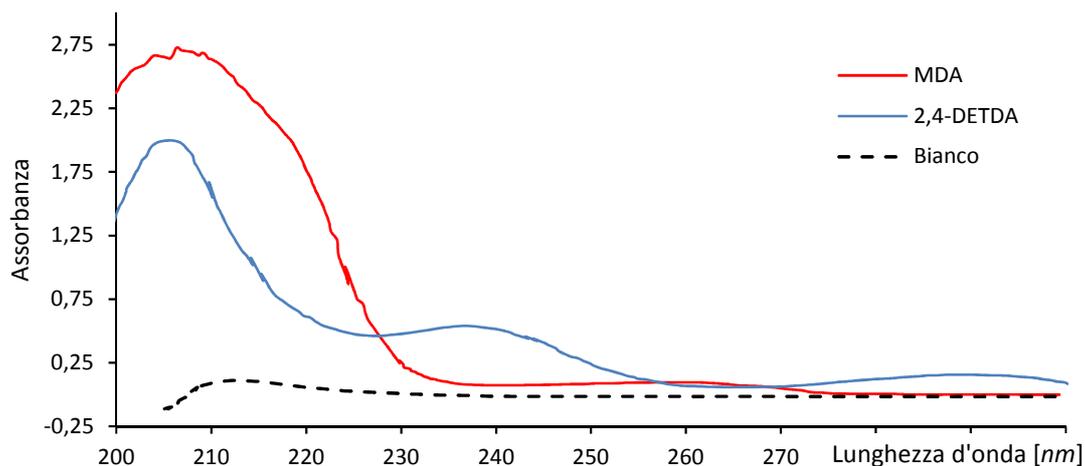


Figura 4.14. Spettro di assorbimento UV-VIS di MDA, DETDA e solvente.

Visto quanto si è scelto di settare il rilevatore sulle lunghezze d'onda di 222 e 236nm. La DETDA ha un massimo di assorbimento a 236nm mentre a 222nm la MDA ha un buon assorbimento mentre può essere ancora trascurato quello del solvente.

I campioni da analizzare sono stati preparati diluendo i prodotti di glicolisi in metanolo e KOH 0.1M, sonicati per 30min in modo da assicurare una perfetta solubilizzazione e filtrati su filtro PTFE da 0.45µm.

Per la preparazione degli standard per la costruzione delle rette di taratura sono stati utilizzati:

- MDA 98% analytical grade della Sigma Aldrich;
- Ethacure100, prodotto commerciale miscela 80/20 degli isomeri 2-4 e 2-6 DETDA;

Per l'iniezione gli standard ed i campioni sono stati ulteriormente diluiti con KOH 0.1M in metanolo in modo da presentare una assorbanza pari o inferiore ad 1 unità.

Si riportano in tabella 4.10 le condizioni di analisi^j ed in Figura 4.15 un cromatogramma tipo; la MDA eluisce a circa 12minuti dall'iniezione, la 2-4 DETDA a circa 19 minuti e l'isomero 2-6 a circa 23 minuti.

Tabella 4.10. Condizioni di analisi.

Eluente A	H2O MilliQ + 0.05% TFA
Eluente B	metanolo HPLC-grade
Gradiente	A→B 1%/min
Flusso :	0.8 mL/min
T _{colonna}	30°C
Durata	25min
λ	222nm, 236nm
Iniezione	20µL + 50µL di lavaggio

^j Con queste impostazioni il sistema HPLC impiegato presenta una variabilità sulle quantità misurate di +7%.

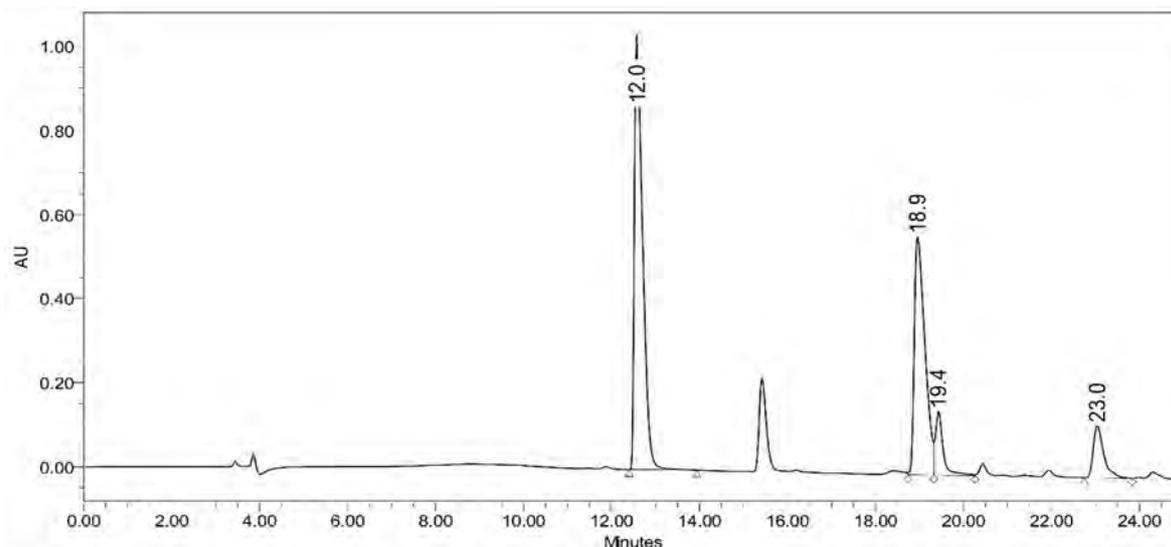


Figura 4.15. Cromatogramma del prodotto 30/70 DPG KAc alla lunghezza d'onda di 222nm.

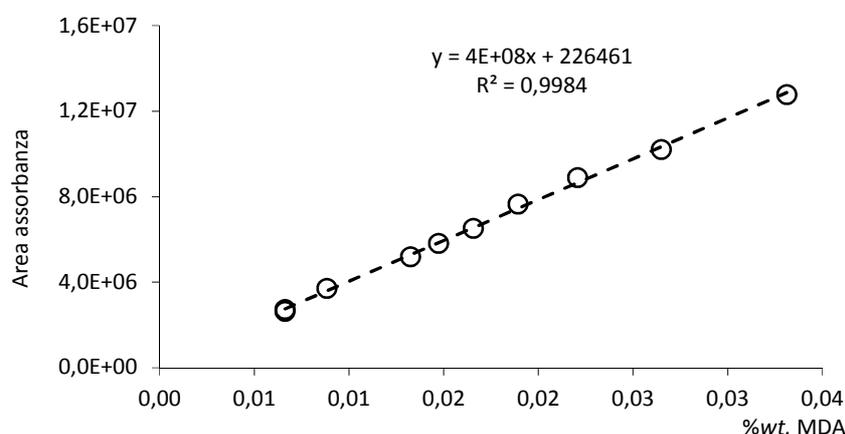


Figura 4.16. Retta di calibrazione della MDA.

In Figura 4.16 è riportata la retta di calibrazione ottenuta per la MDA; le rette ottenute per i due isomeri della DETDA sono analoghe e con un $R^2 > 0.99$.

Nei risultati presentati la DETDA è riportata come somma dei due isomeri.

4.3.5 Cromatografia a Permeazione di Geli

La cromatografia a permeazione di geli (GPC) o cromatografia ad esclusione sterica è una tecnica di separazione in fase liquida che sfrutta il differente volume idrodinamico delle molecole.

La miscela in analisi è eluita su una fase stazionaria costituita da un solido o un gel a porosità controllata, si ha una diffusione selettiva delle molecole nei pori, la fase stazionaria è chimicamente inerte così che la diffusione sia influenzata solamente dalle dimensioni: le molecole più voluminose diffondono con difficoltà, sono poco trattenute dalla fase stazionaria e quindi vengono eluite per prime; discorso inverso si ha per le molecole piccole.

Il volume idrodinamico di una molecola in soluzione è dato dal volume stesso della molecola sommato al volume delle molecole di solvatazione. Il volume idrodinamico complessivo può pertanto essere ricollegato al peso molecolare della sostanza, questa complessa dipendenza (da: solvente, temperatura, specie chimica, struttura della molecola, condizioni della colonna, ...) è aggirata effettuando una calibrazione con composti^k di peso molecolare noto, o comunque aventi una distribuzione ristretta; ciò quindi fornisce una relazione tra il tempo di ritenzione del composto ed il suo peso molecolare.

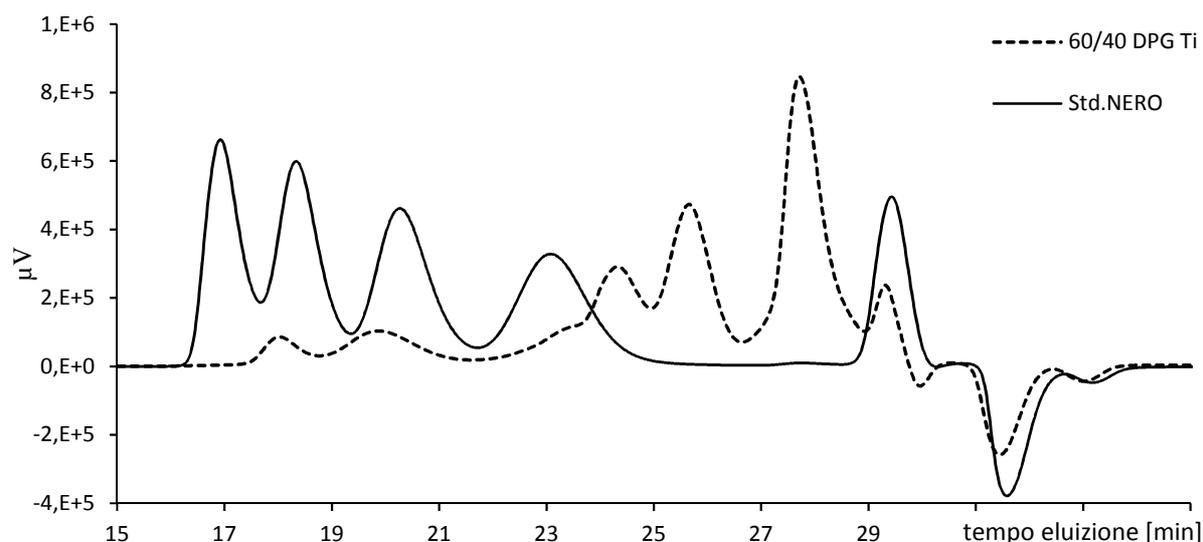


Figura 4.17. Cromatogramma GPC del prodotto 60/40 DPG Ti e di uno standard di calibrazione.

In Figura 4.17 è riportato il cromatogramma di uno dei prodotti di glicolisi; i picchi a circa 18 e 20 minuti sono da attribuire al poliolo di base del RIM trattato, il picco a circa 28 minuti corrisponde alla co-eluzione¹ del glicole e di altri composti a ridotto peso molecolare, i picchi oltre i 29 minuti sono dovuti al THF utilizzato per preparare le soluzioni. L'analisi GPC è stata utilizzata per stimare il peso molecolare medio dei prodotti di glicolisi e per cercare di seguire l'avanzamento della depolimerizzazione. In Tabella 4.11 si riporta la composizione del sistema GPC ed in Tabella 4.12 le condizioni di analisi utilizzate:

Tabella 4.11. Composizione del sistema GPC utilizzato.

Pompa	Jasco PU-980
Iniettore	Rheodyne 7125 manuale
Termostatazione	forno Knauer
Colonne	3 in serie Phenogel 5 μ da 1000A, 100A e 50A
Rilevatore	Jasco 830-RI

^k Sono stati usati standard di polistirene

¹ Il sistema cromatografico utilizzato non permette la risoluzione di specie a così basso peso molecolare.

Tabella 4.12. Condizioni di analisi.

Eluente	THF CHROMASOLV Plus
Flusso	0.35 mL/min
T _{colonna}	40°C
Durata	40min
Iniezione	200-20µL, loop fisso
Soluzioni	1.5-0.3 % wt. in THF

Il rilevatore utilizzato non consente di quantificare le molecole eluite in quanto non è noto il fattore di risposta ^(22, 23) che lega la concentrazione alla variazione d'indice di rifrazione osservato.

In prima approssimazione si è ritenuto questo fattore costante, pertanto il peso molecolare medio della miscela può essere calcolato come media pesata sull'area dei picchi:

$$PM_{mix} = \frac{\sum Area_i \cdot PM_i}{\sum Area_i} , \quad (4.1)$$

dove si è indicato con PM_{mix} il peso molecolare della miscela, con $Area_i$ l'area del singolo picco nel cromatogramma e con PM_i il relativo peso molecolare calcolato dalla curva di calibrazione.

L'analisi GPC si è rilevata inadatta per seguire nel tempo il progresso di glicolisi e tantomeno per valutare gli effetti dei parametri di processo sul glicolizzato. Tutti i cromatogrammi presentano un andamento molto simile tra loro che porta a calcolare (4.1) al netto del glicole, un peso molecolare medio di circa 1600 *u. m. a.* per i prodotti di glicolisi.

4.3.6 Viscosità

La misura sui prodotti di glicolisi è stata effettuata con viscosimetro BROOKFIELD DV-I+ (in Figura 4.18). Il principio di funzionamento di questo viscosimetro si basa sul momento torcente da applicare ad un corpo immerso (*spindle* o bob) nel fluido in esame, mantenendo costante la velocità di rotazione; risulta quindi che il valore della viscosità è correlato al momento torcente misurato ed alla geometria del corpo immerso.

Date le modeste quantità disponibili la *guardleg* è stata rimossa e le misure effettuate in becher da 400mL del diametro interno di circa 8cm; sufficiente a garantire valori comparabili ⁽²⁴⁾.

Per le rilevazioni in becher da 400mL è stato utilizzato lo spindle S04, variando di volta in volta la velocità di rotazione in modo che il momento cada nel range di misura.

I campioni non sono stati termostatati bensì è stata registrata la temperatura durante la misura, il valore di viscosità è stato ottenuto interpolando questi dati a 25°C.



Figura 4.18. Viscosimetro BROOKFIELD DV-1+ con spindle e guardleg installati.

Sono state effettuate anche misure di viscosità durante il processo di glicolisi per seguire l'andamento della depolimerizzazione. Visti i ridotti quantitativi prelevabili dal reattore le misure sono state effettuate in becher da 100mL e spindle S06. I valori così misurati non sono confrontabili con quelli ottenuti secondo procedura standard per il forte effetto di prossimità della parete, effetto particolarmente importante con prodotti molto viscosi; ma risultano tra loro confrontabili e gli andamenti rappresentativi.

4.3.7 Densità apparente

La densità apparente di un espanso è correlata alle proprietà meccaniche: maggiore densità indica una maggior percentuale di solido che fornisce resistenza meccanica. Allo stesso modo una bassa densità solitamente è indice di un miglior isolamento termico, proprietà derivante dal gas presente nella struttura cellulare.

La densità apparente è la densità macroscopica del materiale ottenuta considerando sia il volume del solido che del gas inglobato.

Gli espansi prodotti in libera crescita non hanno una geometria esatta, dopo la fase di maturazione sono stati rifilati a forma di parallelepipedo, per misurare facilmente gli spigoli e calcolarne il volume, quindi pesati.

4.3.8 Resistenza a compressione

Le prove di resistenza meccanica sono state effettuate secondo norma ISO 844-2014, che prevede di testare almeno 5 provini, cilindrici o cubici, dello spessore di 50mm e superficie compresa tra 2500 e 23000mm² ad una velocità di deformazione costante pari al 10% dell'altezza iniziale del provino al minuto, ovvero di 5mm/min.

Il valore della resistenza a compressione (σ), espresso come una pressione, è individuato dalla curva sforzo-deformazione come:

- valore massimo se la curva presenta un massimo prima del 10% di deformazione;
- valore al 10% di deformazione se la curva non presenta massimi;

$$\sigma = \frac{\text{massimo carico applicato}}{\text{sezione provino}}, \quad (4.2)$$

Poiché i materiali in analisi sono anisotropi e mostrano celle allungate nella direzione di crescita la norma richiede di effettuare la prova sia nella direzione parallela alla crescita della schiuma che in quella perpendicolare. Gli espansi sono stati testati nella sola direzione parallela in quanto l'obiettivo di questo studio è di effettuare una comparazione e non una caratterizzazione esaustiva dei materiali ottenuti.

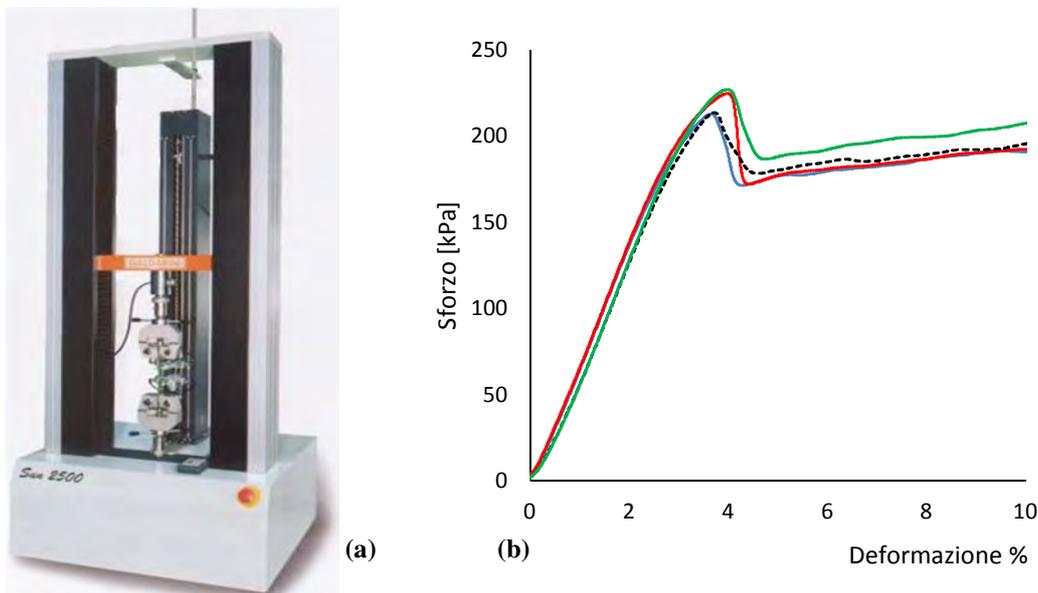


Figura 4.19. Dinamometro Galdabini SUN 2500 (a), curve sforzo-deformazione di 4 campioni 60/40 DPG KAc al 25% (b).

Le prove sono state effettuate con un dinamometro Galdabini SUN 2500 su 4 provini^m delle dimensioni di $50 * 50 * 50\text{mm} \pm 0.1\text{mm}$ nella direzione parallela a quella di crescita; tutte le curve sforzo-deformazione ottenute presentano un massimo prima del 10% di deformazione (come in Figura 4.19b).

4.3.9 Conducibilità termica

Nelle prove di conducibilità termica il campione è posto tra due piastre termo-regolate, la cui differenza di temperatura è definita dall'utente. In queste condizioni si genera un flusso di calore tra le due piastre misurato da due trasduttori di calore a film sottile, che ricoprono un'ampia superficie delle due piastre.

^m Limitazione imposta dalla disponibilità di prodotto di glicolisi.

La conducibilità termica è calcolata secondo la legge di Fourier, in condizioni di flusso di calore stazionario:

$$\lambda = \frac{Q}{\Delta T} \cdot \frac{L}{A} , \quad (4.3)$$

dove si è indicato con Q il flusso di calore in $[W]$ e con ΔT la differenza di temperatura in $[K]$ tra le piastre, con L lo spessore in $[m]$ del campione, con A l'area in $[m^2]$ dei trasduttori e con λ la conducibilità termica espressa in $[W/(m \cdot K)]$.

Per una misura corretta è importante che il campione sia ben a contatto con le due piastre ed in particolare con l'area corrispondente ai due trasduttori.



Figura 4.20. Termoconduttimetro Holometrix Micromet.

Gli espansi prodotti sono stati testati con un termoconduttimetro Holometrix Micromet secondo norma ISO 8301, che prevede di eseguire la misura in condizioni di flusso di calore stazionario. Per poter essere inserito nell'apparecchiatura l'espanso deve essere tagliato in modo da avere due facce parallele ma con il taglio il materiale è soggetto alla perdita per diffusione dei gas espandenti (dall'alto potere isolante), rimpiazzati dall'aria; infatti il valore di conducibilità sale rapidamente nei primi giorni dopo il taglio per poi arrestarsi su un valore stabile (termine della diffusione). Noto questo fenomeno, tutte le prove di conducibilità sono state effettuate nella stessa giornata del taglio e rifilatura.

4.3.10 Analisi termogravimetrica

In un'analisi termogravimetrica (TGA) la massa del campione è misurata nel tempo al variare della temperatura ed in diverse atmosfere (es. aria, gas inerte, vuoto, ...); ciò fornisce informazioni sui fenomeni fisici e chimici che coinvolgono il materiale del campione.

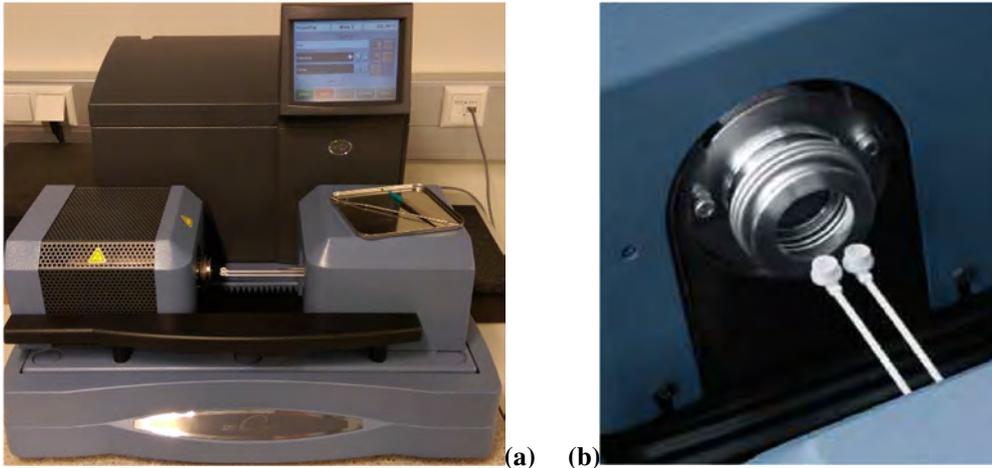


Figura 4.21. *SDT Q600 (a), particolare dei bilancieri portacampione e riferimento.*

La SDT Q600 in Figura 4.21a è stata utilizzata per determinare la carica minerale presente nel RRIM e nei prodotti di glicolisi; le misurazioni sono state effettuate a 900 ° C in atmosfera di aria.

4.3.11 *Microscopio elettronico a scansione*

Per valutare la struttura delle celle negli espansi prodotti è stata utilizzato un microscopio elettronico a scansione (SEM), nello specifico lo strumento ESEM FEI Quanta 200, riportato in Figura 4.22.

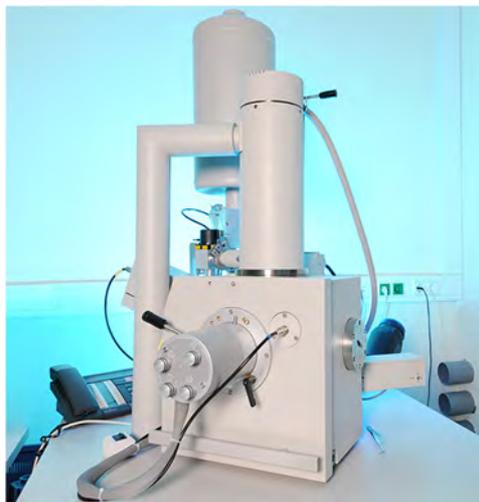


Figura 4.22. *Microscopio ESEM FEI Quanta 200.*

La tecnica SEM è in grado di produrre immagini del campione scansionando la superficie con un raggio di elettroni focalizzato. Gli elettroni interagiscono con gli atomi nel campione, producendo vari segnali che contengono informazioni sulla topografia superficiale e sulla composizione del campione.

La modalità di funzionamento SEM più comune è la rilevazione di elettroni secondari emessi dagli atomi più superficiali nel campione eccitati dal fascio di elettroni. Un'altra modalità è la rilevazione di elettroni retrodiffusi (*backscattered electrons*) che consistono in elettroni ad alta energia, originari del fascio di elettroni, riflessi o retrodiffusi da collisioni elastiche con gli atomi del campione. Gli elementi pesanti (numero atomico elevato) retrodiffondono più intensamente di quelli leggeri e quindi appaiono più luminosi nell'immagine; pertanto questa modalità è utile per rilevare aree con diversa composizione chimica.

Inoltre il fascio di elettroni può essere utilizzato per stimolare gli atomi del campione ad emettere raggi X, la cui energia è caratteristica e può essere usata per mappare la distribuzione e stimare l'abbondanza degli elementi nel campione.

La variante *environmental SEM* (E-SEM) è in grado di operare a basso vuoto, questo consente l'analisi di materiali non metallici e biologici senza la necessità di essicarli e rivestirli di materiale conduttivo.

Capitolo 5

I prodotti di glicolisi

Il presente capitolo si apre illustrando i frammenti ottenibili dalla de-polimerizzazione del particolare materiale sottoposto al processo di glicolisi; per poi elencare le proprietà dei prodotti di glicolisi ottenuti dalle varie prove; riportando, di volta in volta, le considerazioni sui parametri di processo che scaturiscono dal confronto dei risultati. Il capitolo si conclude con una analisi sulle velocità di formazione delle ammine.

5.1 I frammenti

La struttura molecolare fondante del R-RIM in esame può essere così rappresentata:

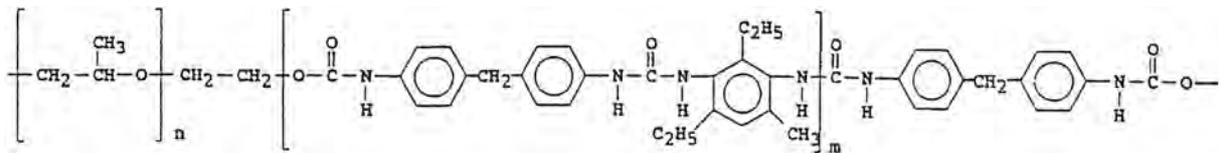


Figura 5.1. Struttura molecolare base del sistema poliureico.

Sottoponendo questa struttura alle reazioni di glicolisi viste nel §3.1 è possibile ottenere molti composti, numero che aumenta ulteriormente se si prendono in considerazione anche tutti i possibili step intermedi di frammentazione ⁽²⁵⁾.

Tuttavia è sufficiente notare che la glicolisi (3.2) di un gruppo ureico porta alla formazione di un gruppo uretano mentre la glicolisi (3.1) di un gruppo uretano porta ancora al medesimo gruppo.

Si può osservare come il gruppo difenilmetano sia sempre impegnato in almeno un legame uretano, pertanto solo la reazione di idrolisi (3.4) può portare alla sua liberazione come MDA durante il processo di glicolisi; mentre il gruppo dietiltoluene può formare DETDA in seguito alla glicolisi, sul lato opportuno, dei due legami ureici. Questo ragionamento di carattere generale non tiene conto delle innumerevoli reazioni secondarie.

In definitiva la produzione di MDA può essere collegata sia alla presenza di acqua che alla selettività del catalizzatore; mentre la concentrazione di DETDA è indicativa del grado di de-polimerizzazione del materiale.

5.2 Le prove effettuate

Si riportano le caratteristiche dei prodotti di glicolisi ottenuti, suddividendo le prove per tipo di glicole e di catalizzatore utilizzato. La concentrazione delle ammine tra le varie prove è stata normalizzata rispetto alla frazione ponderale di RIM presente, w_{RIM} , per meglio confrontare i risultati a diversi rapporti glicole/RIM:

$$[\]_{normalizzata} = [\]_{misurata} / w_{RIM} \quad (5.1)$$

5.2.1 DPG e Ti

Si riepilogano in Tabella 5.1 le proprietà dei prodotti ottenuti dalle glicolisi effettuate a 200°C con glicole DPG e catalizzatore Ti nella quantità di 10mmoli/100g di RIM:

Tabella 5.1. Caratteristiche dei prodotti di glicolisi da Ti e DPG.

Glicolizzato	MDA	DETDA	MDA	DETDA	Viscosità [mPa · s]	nOH	
	[% wt.]	[% wt.]	[norm.]	[norm.]		teorico	misurato
60/40	1.50	1.89	3.75	4.72	1940	502	511
50/50	1.91	2.29	3.83	4.58	5910	418	440
40/60	2.18	2.51	3.64	4.18	28400	334	370
40/60 DRY	1.58	2.06	2.63	3.43	36100	334	367

La prova denominata "DRY" è stata effettuata con lo stesso rapporto 40/60 ma riducendo il contenuto di acqua secondo la metodologia descritta nel §4.3.3.3; notiamo che l'acqua ha un effetto non trascurabile sulla viscosità e sulla concentrazione di ammine. Inoltre entrambe le prove con rapporto 40/60 portano ad un glicolizzato che eccede il valore limite di viscosità.

Per nessun rapporto glicole/RIM si ha separazione di fase, il RIM non disciolto e la carica rimangono in sospensione nel prodotto, anche per lungo tempo.

Le concentrazioni normalizzate della DETDA confermano che un elevato rapporto glicole/RIM favorisce la depolimerizzazione.

5.2.2 DPG e KAc

Si riassumono in Tabella 5.2 le proprietà dei prodotti ottenuti dalle glicolisi effettuate a 200°C con glicole DPG e catalizzatore KAc nella quantità di 10mmoli/100g di RIM. La prova denominata "DRY" è stata effettuata riducendo il contenuto di acqua secondo la metodologia descritta nel §4.3.3.3. Successivamente parte del prodotto ottenuto è stato fatto reagire per ulteriori 3 ore in due prove distinte condotte senza (prova indicata con +3h) e con l'aggiunta di acqua (circa 1%wt., prova indicata con +H₂O); questo per poter valutare distintamente gli effetti dovuti all'aggiunta di acqua ed all'incremento del tempo di reazione.

Tabella 5.2. Caratteristiche dei prodotti di glicolisi da KAc e DPG.

Glicolizzato	MDA	DETDA	MDA	DETDA	Viscosità [mPa · s]	nOH	
	[% wt.]	[% wt.]	[norm.]	[norm.]		teorico	misurato
60/40	3.87	3.78	9.69	9.46	650	502	520
50/50	5.41	5.21	10.83	10.43	1448	418	446
40/60	5.36	5.03	8.94	8.39	3557	334	404
30/70	3.76	3.60	5.37	5.14	63500	251	304
30/70 + H ₂ O	8.85	6.71	12.65	9.58	7200	251	408
“ + 3h	6.16	5.26	8.8	7.51	32600	251	317

Come prevedibile l'aumento del tempo di reazione porta ad un avanzamento sia della depolimerizzazione che delle reazioni secondarie, fatto deducibile dalla diminuzione della viscosità e dall'aumento delle ammine; si noti il notevole impatto che l'acqua ha sulla viscosità ed in particolare sulla concentrazione di MDA.

In questa serie di glicolizzati si verifica la decantazione del RIM non disciolto e della carica, fatta eccezione per il rapporto 30/70 a causa dell'elevata viscosità. Pertanto nell'ipotesi di un impiego a livello industriale si dovrà prevedere uno stoccaggio agitato o una fase di filtrazione al termine della glicolisi. A parità di rapporto, i glicolizzati ottenuti con KAC presentano una viscosità inferiore ai corrispettivi prodotti con Ti ed un più alto contenuto di ammine.

5.2.3 DEG e Ti

Si riportano in tabella 5.3 le proprietà dei prodotti ottenuti dalle glicolisi effettuate a 200°C con glicole DEG e catalizzatore Ti nella quantità di 10mmoli/100g di RIM:

Tabella 5.3. Caratteristiche dei prodotti di glicolisi da Ti e DEG.

Glicolizzato	MDA	DETDA	MDA	DETDA	Viscosità [mPa · s]	nOH	
	[% wt.]	[% wt.]	[norm.]	[norm.]		teorico	misurato
60/40 fase sup.	0.99	1.76	2.48	4.4	364	634	825
“ fase inf.	1.96	2.12	4.89	5.3			
40/60	-	-	-	-	2870	423	710

Ad un confronto risulta subito evidente la ridotta viscositàⁿ dei prodotti ottenuti; fatto molto interessante perché consentirebbe di abbassare notevolmente il rapporto glicole/RIM e/o ridurre i tempi di reazione. Tuttavia per entrambi i rapporti glicole/RIM si è ottenuto un prodotto bifasico, difficilmente riutilizzabile tal quale ma più adatto a subire successive lavorazioni, ad esempio di separazione e purificazione. Per cui non sono state condotte ulteriori prove con DEG

ⁿ Ciò è dovuto alla minore viscosità di base del DEG ed alla sua maggiore reattività.

Per eseguire le misure di viscosità e del nOH , le due fasi sono state preventivamente mescolate in modo da rilevare un valore rappresentativo del prodotto.

La formazione di due fasi è dovuta al maggior carattere idrofilo del DEG:

- la fase superiore è ricca del poliolo di base del R-RIM;
- la fase inferiore è ricca del glicole in eccesso e dei prodotti amminici;

questa ripartizione delle specie è confermata dalle analisi FT-IR e GPC.

La ridotta area del picco $-OH$ nello spettro IR della fase superiore, curva rossa in Figura 5.2, lascia supporre specie chimiche a ridotto nOH , quali polioli ad alto peso molecolare; ipotesi poi confermata dall'analisi GPC, curva rossa in Figura 5.3, che mostra composti con ridotto tempo di eluizione.

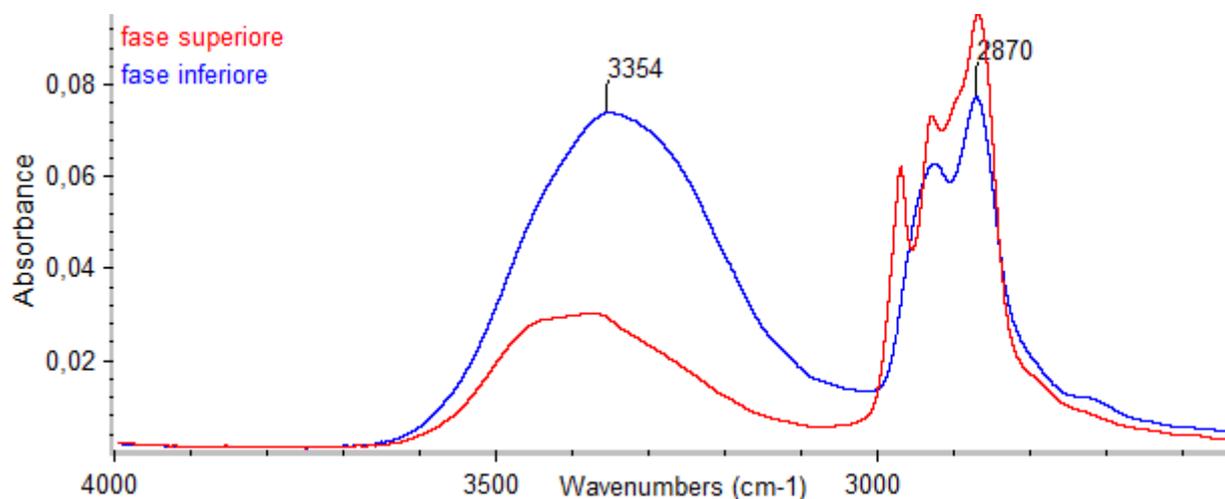


Figura 5.2. Spettro IR della fase superiore ed inferiore del prodotto di glicolisi 60/40 DEG Ti.

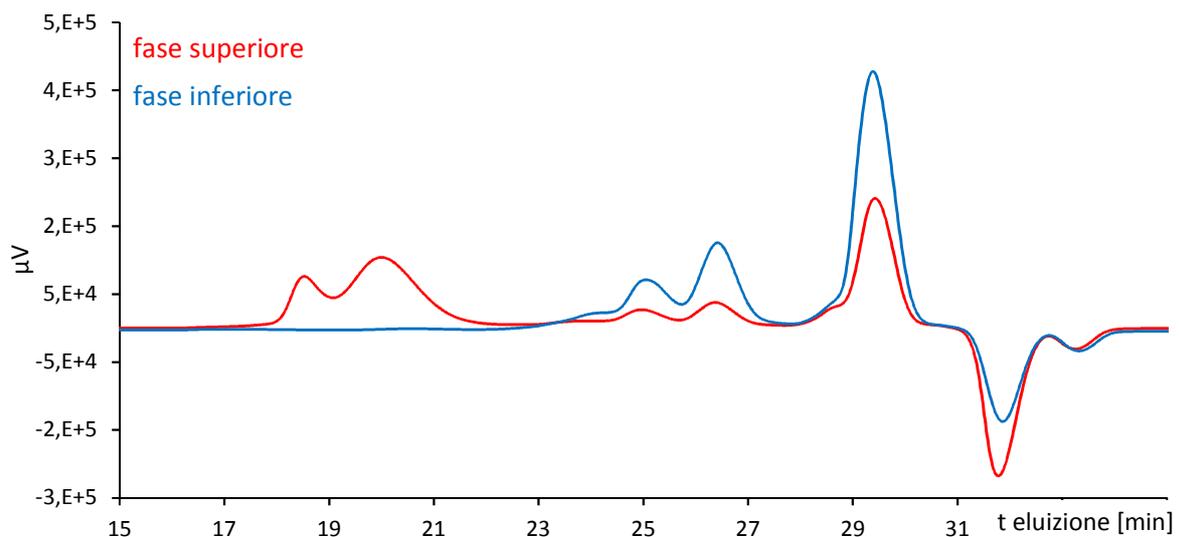


Figura 5.3. Cromatogramma GPC della fase superiore ed inferiore del prodotto di glicolisi 60/40 DEG Ti.

Discorso analogo per la fase inferiore il cui cromatogramma mostra una maggiore intensità dei picchi ad alti tempi di eluizione. Rispetto alla fase superiore si nota l'aumento di intensità del picco a 29 minuti, dovuto alla maggiore concentrazione di DEG; tale differenza è visibile anche nello spettro IR con la maggiore intensità del picco degli $-OH$. Questo forte assorbimento maschera la presenza di ammine solitamente identificata da spalle sul picco degli $-OH$.

Infine si vuole porre l'attenzione sulla non perfetta ripartizione dei composti tra le due fasi, come si può osservare dai relativi cromatogrammi che, seppur con diversa intensità, presentano i medesimi picchi.

Oltre alle due fasi liquide si ha anche la decantazione della carica appartenuta al RIM.

5.3 La dinamica del processo di glicolisi

Inizialmente la reazione di glicolisi è eterogenea, quindi si potrebbe pensare di spingere la macinazione del RIM per aumentare la superficie interfacciale^o ma si è visto che alle condizioni di processo il glicole caldo penetra abbastanza rapidamente nel granulo rigonfiando e rammollendo il materiale; parallelamente iniziano ad avvenire le prime scissioni che portano alla liberazione di oligomeri. La viscosità (Figura 5.4) del sistema sale rapidamente in quanto si ha contemporanea riduzione del glicole libero^p e comparsa di grandi oligomeri. Periodicamente si è reso necessario interrompere il carico del materiale per dare tempo alle reazioni di snellire gli oligomeri e consentire la disgregazione dei granuli gonfi di glicole.

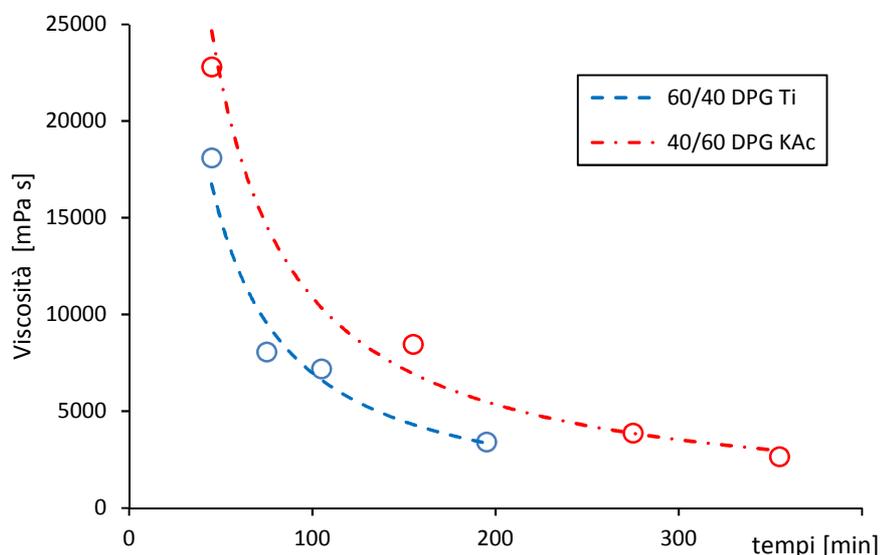


Figura 5.4. Andamento della viscosità nel tempo a partire dal fine carico.

La continua aggiunta di materiale al sistema rende difficile seguire l'avanzamento nel tempo del processo; pertanto sono state effettuate delle prove con rapporto glicole/RIM elevato e tale da consentire il carico del materiale in un unico step.

^o Con un aggravio dei costi di processo.

^p Non tanto perché reagito ma in quanto assorbito dal materiale.

Le prove sono state eseguite a 200°C , con un rapporto DPG/RIM di 70/30, essiccando i materiali secondo la procedura del §4.3.3.3 e con 10 mmoli di catalizzatore ogni 100g di polimero⁹; è stata effettuata una prova per tipo di catalizzatore ed una terza in assenza di catalizzatori. I campionamenti (un esempio in Figura 5.5) a vari tempi di reazione sono stati analizzati per la determinazione delle ammine.

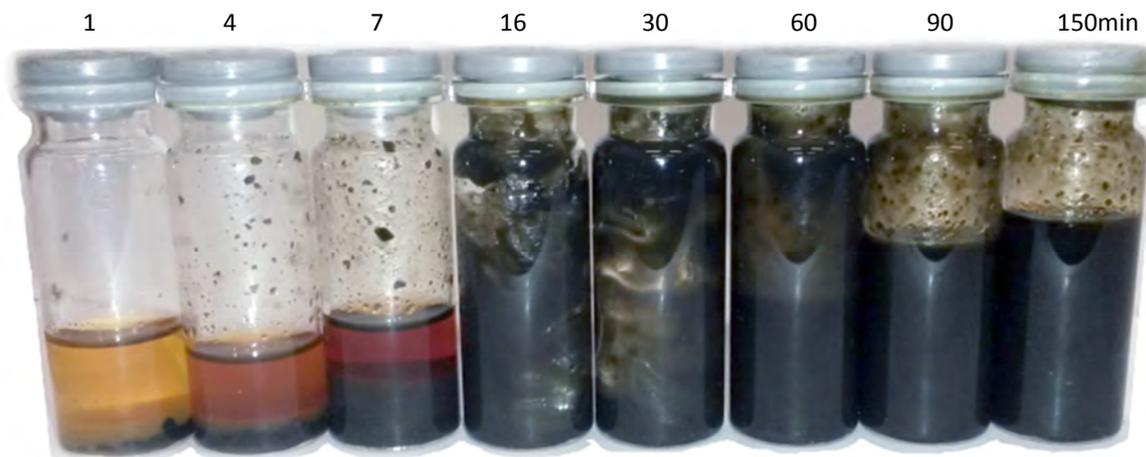


Figura 5.5. Campionamenti a tempi intermedi durante la prova 70/30 DPG senza catalizzatore.

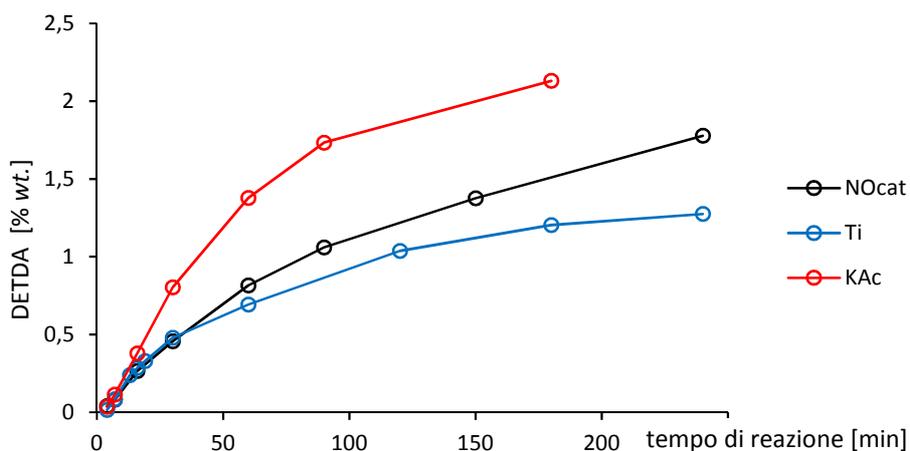


Figura 5.6. Andamento della concentrazione di DETDA per le prove 70/30.

Dal grafico in Figura 5.6 si può notare come inizialmente la concentrazione di DETDA è subordinata alla dissoluzione del granulo e le curve risultano schiacciate dall'effetto del mass-transfer. Terminata la fase di dissoluzione le curve si separano rispecchiando le caratteristiche del catalizzatore.

Nel caso senza catalizzatore la de-polimerizzazione è ad opera delle reazioni di idrolisi e di trans-esterificazione non catalizzate; in presenza di KAc si hanno anche reazioni di trans-esterificazione catalizzate, che quindi aumentano la velocità di depolimerizzazione.

⁹ Nel caso del Ti la quantità è stata calcolata tenuto conto della quota neutralizzata dall'acqua.

Nel caso del Ti le reazioni di idrolisi (3.4 e 3.5) sono in competizione con la decomposizione (3.12) del catalizzatore; quindi, almeno inizialmente, si possono avere sia reazioni di idrolisi che di transesterificazione. Terminata la dissoluzione del granulo, unica^r fonte di acqua, le reazioni di idrolisi cessano e la velocità di depolimerizzazione cala, fino a diventare inferiore al caso senza catalizzatore. Se ne deduce che l'idrolisi ha un peso importante sulla velocità di de-polimerizzazione.

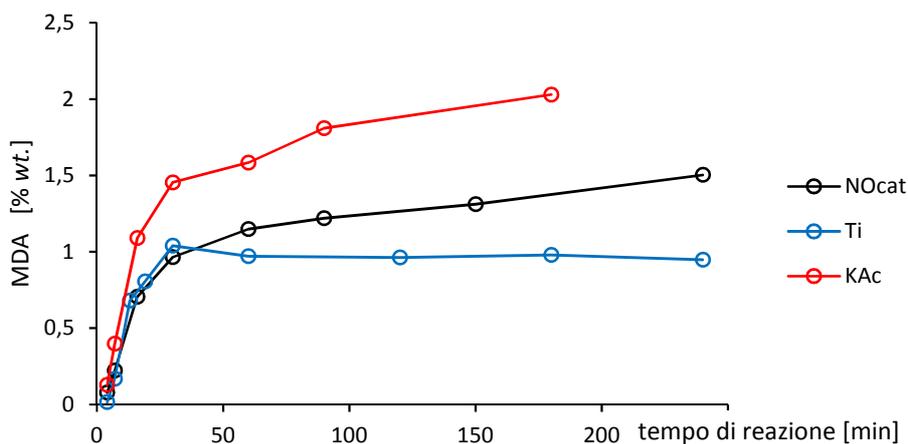


Figura 5.7. Andamento della concentrazione di MDA per le prove 70/30.

Inizialmente si osserva un andamento analogo nei profili di concentrazione della MDA, Figura 5.7, con la produzione limitata dal mass-transfer. Terminata la fase di dissoluzione la minore selettività del KAc porta a quantità di ammina libera maggiori rispetto al caso privo di catalizzatore.

Nella prova con Ti si ha la già citata competizione che consuma acqua e porta alla produzione di MDA e neutralizzazione del catalizzatore. Terminata la dissoluzione del RIM e quindi terminato l'apporto di acqua la produzione di ammina cessa e si raggiunge un plateau.

Per la prova con Ti la concentrazione finale di ammina è inferiore agli altri casi in quanto manca la quota di MDA dovuta all'acqua associata al glicole.

^r L'acqua presente nel glicole era stata neutralizzata dall'aggiunta del catalizzatore Ti, prima della fase di carico.

Capitolo 6

La formulazione di nuovi espansi

Nell'ottica di un'economia circolare, sono state messe a confronto le proprietà meccaniche e di isolamento termico di nuovi espansi rigidi ottenuti impiegando i prodotti di glicolisi, sia puri che in miscela con un poliolo vergine.

6.1 Il calcolo del formulato

I nuovi espansi sono stati prodotti con un indice di NCO pari a 110 ed una densità apparente obiettivo di 38 kg/m^3 ; si tenga conto che questi valori, così come la formulazione, sono solo indicativi e potranno essere modificati ed ottimizzati una volta individuata la specifica applicazione finale.

Il formulato alla base degli espansi prodotti si compone di glicolizzato, poliolo vergine *mixP*, catalizzatore DMCHA, tensioattivo Tegostab B8460, acqua come espandente chimico e HFC227/365 come espandente fisico ed infine l'isocianato M600.

Le quantità dei componenti sono state determinate utilizzando come base di calcolo la massa della componente poliolo e le formule di seguito illustrate ⁽²⁶⁾.

6.1.2 Isocianato

Il *nOH* dei prodotti è misurato al netto della carica, pertanto è necessario tenere conto della massa del glicolizzato che può effettivamente reagire ^s con l'isocianato:

$$m_{reagente} = m_{glicole} + m_{RIM} - m_{carica,RIM} \quad , \quad (6.1)$$

con:

$$m_{glicole} = m_{glicolizzato} \cdot w_{glicole} \quad , \quad (6.2)$$

$$m_{RIM} = m_{glicolizzato} \cdot (1 - w_{glicole}) \quad , \quad (6.3)$$

$$m_{carica} = m_{RIM} \cdot w_{carica,RIM} \quad . \quad (6.4)$$

^s I composti reattivi effettivi sono altri ma si ha conservazione della loro massa.

Sostituendo nella 6.1 si ottiene:

$$m_{reagente} = m_{glicolizzato} \cdot [w_{glicole} + (1 - w_{glicole}) \cdot (1 - w_{carica,RIM})] \quad (6.5)$$

Quindi, per calcolo dell'isocianato nella 6.9 si utilizzerà la, $m_{reagente}$ mentre per determinare la massa complessiva del formulato, in 6.16, si utilizzerà la $m_{glicolizzato}$.

La quantità stechiometrica di isocianato richiesta in una formulazione può essere calcolata noto che il gruppo $-NCO$ reagisce 1a1 con il gruppo $-OH$:

$$moli_{NCO} = moli_{OH} \quad (6.6)$$

La $\%_{NCO}$ per un isocianato è definita come la massa percentuale dei gruppi NCO presenti nello specifico componente, noto che 42 è il peso molecolare di tale gruppo, si può calcolare:

$$\%_{NCO} = \frac{m_{NCO}}{m_{isocianato}} \cdot 100 = \frac{moli_{NCO} \cdot 42}{m_{isocianato}} \quad (6.7)$$

Sostituendo la definizione (3.9) del nOH si può riscrivere la (6.6) come:

$$\frac{\%_{NCO} \cdot m_{isocianato}}{42 \cdot 100} = \frac{nOH \cdot m_{poliolo}}{56100} \quad (6.8)$$

Dato che possono essere presenti gruppi reattivi anche in altri componenti della formulazione è opportuno utilizzare una sommatoria:

$$m_{isocianato} = \frac{42 \cdot 100}{56100} \cdot \frac{nOH}{\%_{NCO}} \cdot m_{poliolo} = \frac{42 \cdot 100}{56100} \cdot \frac{1}{\%_{NCO}} \cdot \sum(nOH_i \cdot m_i) \quad (6.9)$$

sommatoria che per il formulato utilizzato¹ si può scrivere esplicitamente come:

$$\sum = nOH_{HDR300} \cdot m_{HDR300} + nOH_{glicolizzato} \cdot m_{reagente} + nOH_{H_2O} \cdot m_{H_2O} \quad (6.10)$$

Infine l'indice di NCO in una formulazione rappresenta l'eccesso rispetto alla quantità stechiometrica di isocianato finora calcolato, per cui:

$$m_{isocianato,formulato} = m_{isocianato,stechiometrico} \cdot \frac{indice_{NCO}}{100} \quad (6.11)$$

¹ Il catalizzatore usato contiene gruppi amminici terziari, non reattivi.

6.1.3 Espandente

La densità apparente dell'espanso può essere approssimata come:

$$\rho = \frac{\text{massa}}{V_{\text{apparente}}} \cong \frac{m_{\text{formulato}}}{V_{\text{espandente}}} \quad (6.12)$$

dove $m_{\text{formulato}}$ indica la massa complessiva del formulato, incluso gli espandenti e la carica; in $V_{\text{espandente}}$ si deve considerare il volume generato dall'espandente fisico ed anche il volume della CO_2 prodotta per reazione (6.13) dell'isocianato con l'acqua, usata quindi come espandente chimico. Utilizzando la legge del gas perfetto si ottiene per $V_{\text{espandente}}$:



$$V_{\text{espandente}} = V_0 \cdot \text{moli}_{\text{espandente}} \cdot \frac{T}{T_0} \quad (6.14)$$

In cui $V_0 = 22.414 \text{ L/mol}$ è il volume occupato da una mole di gas in condizioni standard (0°C e 1 atm). Sostituendo nella (6.12) si ottiene:

$$\rho = \frac{m_{\text{formulato}}}{V_0} \cdot \frac{T_0}{T} \cdot \sum_{\text{espandenti}} \left(\frac{m_{\text{espandente}}}{PM_{\text{espandente}}} \right) \quad (6.15)$$

La quantità di acqua è stata fissata^u per tutte le formulazioni a 2g per 100g di polioli, quindi ora dalla formula inversa della (6.15) si può calcolare la quantità richiesta di espandente fisico:

$$m_{\text{espandente, fisico}} = \frac{m_{\text{formulato}} - \left(\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{PM_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \cdot \frac{T}{T_0} \cdot V_0 \cdot \rho}{\left(\frac{1}{PM_{\text{espandente, fisico}}} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot V_0 \cdot \rho \right) - 1} \quad (6.16)$$

La temperatura T durante lo sviluppo dell'espanso non è nota, pertanto per ottenere la densità obiettivo si procede per tentativi^v variando di volta in volta il termine T/T_0 .

6.1.4 Catalizzatore e tensioattivo

Anche la quantità di catalizzatore è stata determinata per tentativi; cercando di ottenere, tra le varie prove, tempi di sviluppo simili. Tempi molto diversi indicano velocità di polimerizzazione e reticolazione diverse, ciò può comportare una diversa ritenzione degli espandenti all'interno della struttura e/o ostacolarne l'espansione; entrambi i fenomeni causano variazioni della densità rispetto al valore desiderato. Il quantitativo di tensioattivo è stato mantenuto costante in tutte le prove e pari a 3g su 100 di polioli.

^u Altrimenti il calcolo sarebbe iterativo, coinvolgendo anche la (6.11).

^v Ottenuto un primo espanso si può calcolare con la (6.15) una migliore stima del termine T/T_0 .

6.2 La realizzazione dei nuovi espansi

I nuovi espansi sono stati realizzati "a mano", miscelando i vari componenti della formulazione, aggiunti a step, con un agitatore meccanico.

Nel primo step sono miscelati il glicolizzato, il poliolo vergine, il tensioattivo, il catalizzatore e l'acqua. Successivamente si aggiunge l'espandente fisico ma si effettua un mescolamento manuale per limitarne le perdite e si re-integra quanto perso.

Per ultimo si aggiunge l'isocianato, il tutto è mescolato energicamente per circa 10 secondi e quindi versato nello stampo, preriscaldato a circa 70°C per evitare che la polimerizzazione della miscela rallenti a contatto con le pareti fredde. Quest'ultima fase deve essere eseguita rapidamente in quanto la polimerizzazione inizia spontaneamente.

Lo stampo utilizzato è chiuso su 5 lati, di conseguenza i materiali sono ottenuti in libera espansione e presentano celle allungate nella direzione di crescita.

Durante lo sviluppo dell'espanso possono essere individuati 3 tempi caratteristici:

- tempo di crema, si ha con il passaggio della miscela reagente da liquido molto viscoso a polimero di peso molecolare infinito; è caratterizzato da un cambio di consistenza, anticipato da un colore più chiaro; quando possibile il tempo è stato rilevato in corrispondenza del cambio di colore;
- tempo di filo, il materiale è sufficientemente reticolato da formare strutture filamentose se si cerca di prelevarne una parte^w;
- tempo di fuori impronta, la reticolazione è quasi completa e la superficie esterna ("pelle") dell'espanso è compatta al tatto;

Terminato lo sviluppo, l'espanso è fatto maturare in stufa a 70°C per circa 24h, in questa fase si completano le reazioni e si raggiungono le proprietà finali del materiale.

Sono state realizzate 5 serie di espansi:

- una serie di riferimento con solo poliolo vergine con varie densità apparenti;
- una serie con il glicolizzato ottenuto con Ti e DPG nel rapporto 50/50;
- tre serie con il glicolizzato ottenuto con KAc e DPG nei rapporti 60/40, 50/50 e 40/60;

potendo così osservare l'effetto del catalizzatore e del rapporto glicole/polimero sulle prestazioni degli espansi.

Ogni serie è formata da 4 campioni ottenuti impiegando il glicolizzato in miscela al 25%, 50%, 75% e 100% con il poliolo vergine *mixP*.

Le formulazioni impiegate sono riportate per esteso in Tabella 6.1 insieme alle proprietà rilevate per ogni espanso.

^w Ad esempio se pungolato con una Pasteur.

Tabella 6.1. Formulazione completa degli espansi realizzati e relative caratteristiche.

	Riferimento	50/50 DPG/RIM Ti $nOH = 440$			60/40 DPG/RIM KAc $nOH = 520$			50/50 DPG/RIM KAc $nOH = 446$			40/60 DPG/RIM KAc $nOH = 404$						
	#	4A	4B	4C	4D	1E	1B	1C	1D	2A	2B	2E	2D	3A	3B	3C	3D
glicolizzato reagente		25	50	75	100	25	50	75	100	25	50	75	100	25	50	75	100
“ effettivo		27	54	81	109	27	53	80	107	27	54	81	109	28	55	83	111
mixP	100	75	50	25	0	75	50	25	0	75	50	25	0	75	50	25	0
DMCHA	2.2	1.5	1.2	0.8	0.4	1.5	1.1	0.7	0	1.5	1.1	0.3	0	1.5	1.1	0	0
B8460	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
HFC	7.0	7.3	8.3	9.3	10.2	10.0	11.6	11.3	12.8	9.2	8.3	10.0	10.8	9.2	9.1	10.3	11.2
H2O	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
M600	123	130	137	143	150	135	147	159	172	128	134	139	144	128	132	136	141
crema	18	16	17	15	13	15	16	13	18	19	12	13	8	21	13	11	7
filo	68	63	57	49	48	57	48	38	53	60	39	38	33	55	42	42	23
impronta	90	102	83	69	65	88	77	61	70	88	59	56	44	94	60	68	40
densità [Kg/m ³]	38.7	37.6	37.5	35.2	35.7	37.6	36.8	38.6	36.9	37.0	39.8	38.1	37.7	37.2	39.7	40.1	38.6
λ [mW/(m · K)]	24.0	23.4	23.4	23.6	23.8	23.3	23.0	22.8	23.0	23.3	22.9	22.3	22.1	22.8	22.2	22.8	23.1
σ [KPa]	172	203	232	210	200	220	232	272	288	212	249	245	237	236	261	271	190
dv.std [KPa]	8	1	7	9	5	7	5	12	13	9	2	2	3	1	9	5	7
%wt. RIM		5.7	11.0	15.9	20.6	4.4	8.3	11.9	15.1	5.7	11.1	16.2	21.0	7.0	13.6	20.0	25.9

6.3 Le caratteristiche degli espansi

Una vista d'insieme degli espansi prodotti è riportata in Figura 6.1; non si riscontrano visibili peggioramenti nella struttura né problemi di incompatibilità con l'espandente, anche utilizzando elevate percentuali di glicolizzato; inoltre gli espansi risultano dimensionalmente stabili.

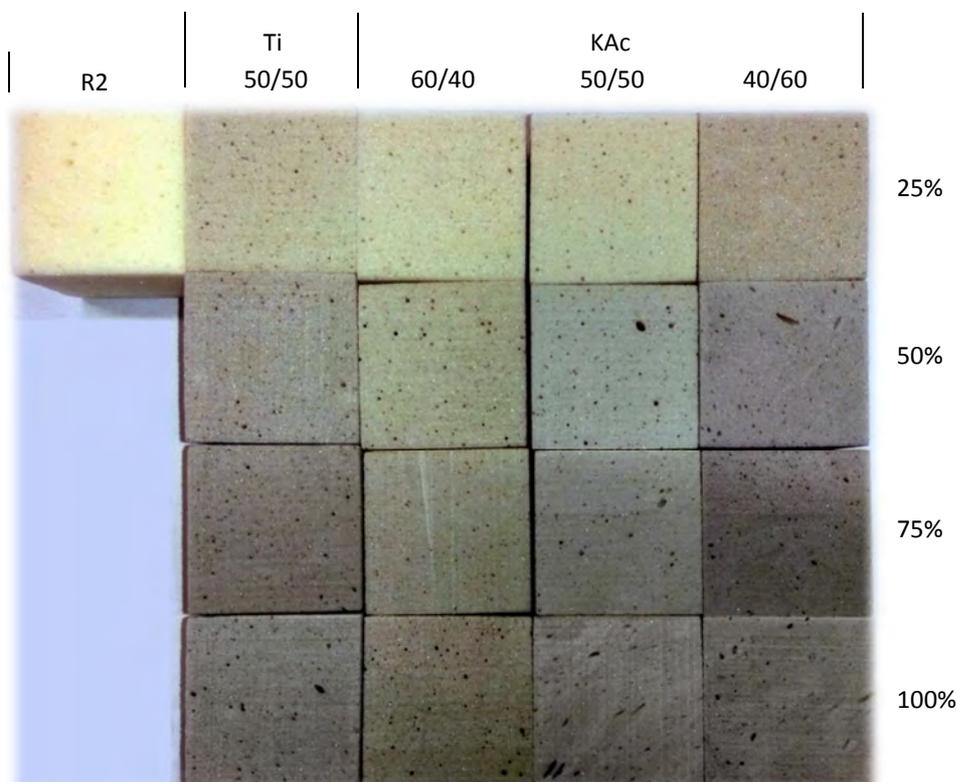


Figura 6.1. Campioni degli espansi tagliati in provini per la prova di compressione, con riportata in ascissa il tipo di glicolizzato ed in ordinata la % nella formulazione.

Dal punto di vista della formulazione si nota che la quantità di catalizzatore DMCHA da impiegare diminuisce all'aumentare della quota di glicolizzato, in quanto si introduce nel sistema reagente una maggior quantità di gruppi amminici che aumentano la velocità di polimerizzazione.

A parità di catalizzatore di glicolisi, la richiesta di DMCHA diminuisce maggiormente negli espansi prodotti con glicolizzato a più basso rapporto glicole/RIM.

A parità di rapporto glicole/RIM, la catalisi dell'espanso risulta più veloce nel caso del KAc rispetto al Ti; ciò è dovuto sia alla maggior quantità di composti amminici che all'effetto catalitico del KAc sulla polimerizzazione.

In particolare gli espansi 1D, 2D, 3C e 3D nonostante l'assenza di catalizzatore mostrano tempi di sviluppo ridotti rispetto agli altri espansi.

Quanto riscontrato è coerente con il contenuto di ammine nei glicolizzati riportate nel §5.2.

Dal punto di vista della conducibilità termica degli espansi non si notano peggioramenti riconducibili all'aumento della percentuale di glicolizzato nella formulazione, come si può vedere dagli andamenti riportati in Figura 6.2; i valori misurati risultano equiparabili al riferimento.

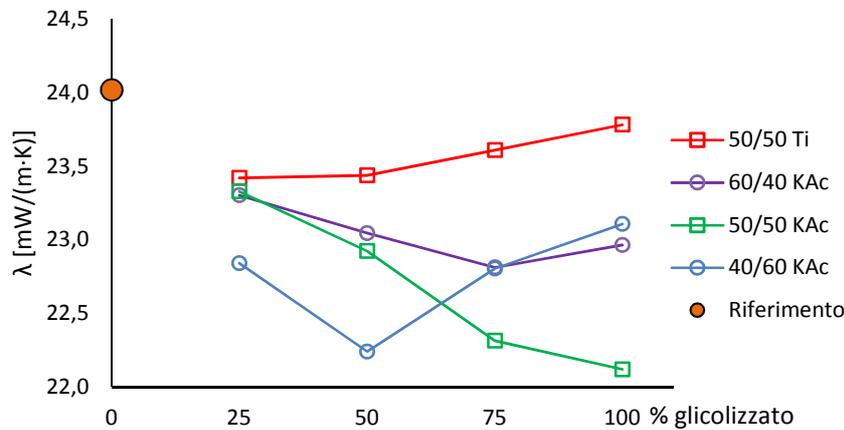


Figura 6.2. Andamento della conducibilità termica in funzione di tipo e % di glicolizzato.

La resistenza a compressione per i vari espansi è rappresentata in Figura 6.3 in funzione del tipo e percentuale di glicolizzato nella formulazione.

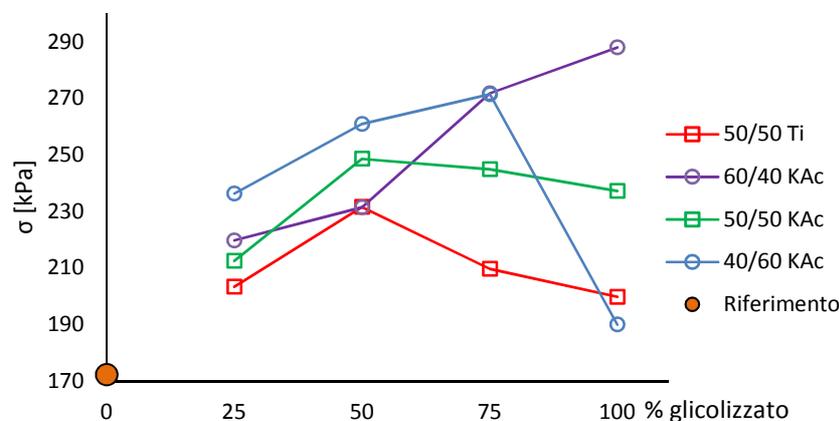


Figura 6.3. Andamento della resistenza a compressione in funzione di tipo e % di glicolizzato.

In tutti i casi le proprietà meccaniche risultano migliori rispetto al riferimento anche nelle formulazioni con solo glicolizzato e generalmente presentano un massimo intorno al 50-75% di glicolizzato.

La formulazione al 100% di glicolizzato 40/60 KAc presenta una discrepanza rispetto agli altri casi dovuta all'elevata reattività che obbliga ad un ridotto tempo di miscelazione, insufficiente a permettere una perfetta omogeneizzazione del sistema con conseguente peggioramento della struttura del materiale.

Le proprietà meccaniche degli espansi tendono a migliorare all'aumentare della quota di RIM introdotta tramite il glicolizzato, come si può dedurre dall'andamento del grafico in Figura 6.4; dal quale sono state escluse le formulazioni con solo prodotto di glicolisi.

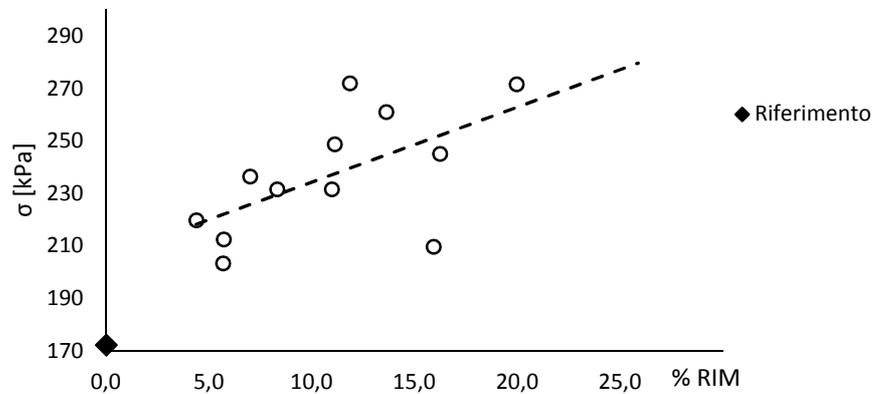


Figura 6.4. Resistenza a compressione in funzione della % di RIM nell'espanso.

Qui di seguito sono riportate le immagini E-SEM dell'espanso 3C:

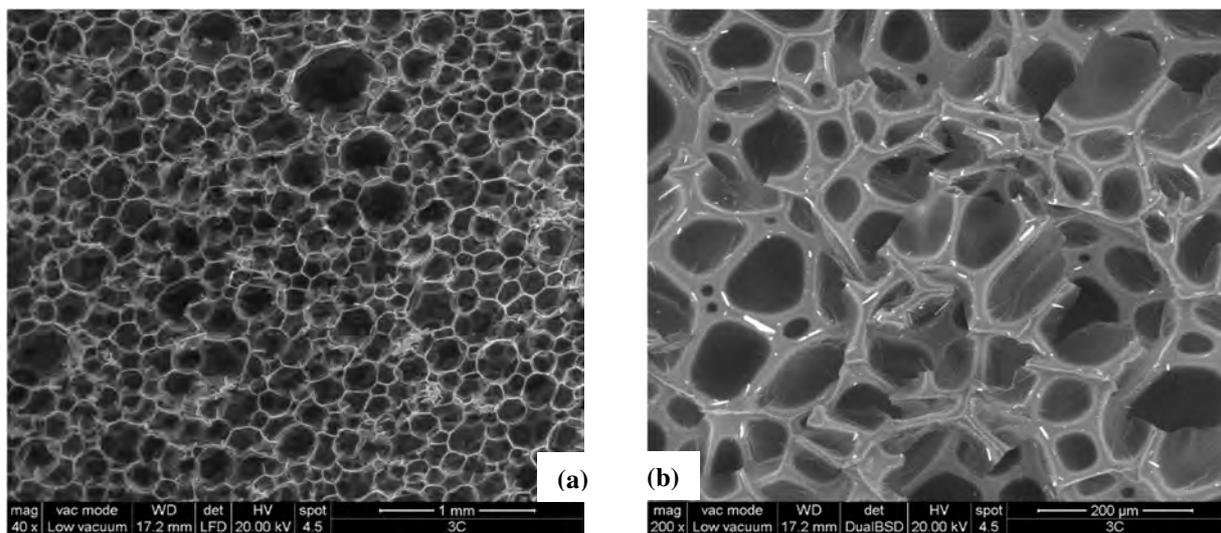


Figura 6.5. E-SEM dell'espanso 3C (a), ingrandimento dello stesso campione in modalità backscattering (b).

Come si può osservare dalla Figura 6.5a, la struttura cellulare risulta omogenea; inoltre dagli ingrandimenti effettuati in *BackScattering*, in Figura 6.5.b, si può apprezzare la distribuzione nella struttura cellulare della carica (in bianco) appartenuta al RIM.

Capitolo 7

Analisi economica

Per valutare l'economicità del processo è necessario effettuare una analisi dei costi da sostenere; in prima battuta si è considerato di operare con un impianto pilota della capacità di 600Kg per batch; tenendo conto delle circa 4 ore di reazione e dei tempi necessari per le operazioni di carico e scarico si è stimato un massimo di 2 batch al giorno, per un totale di 450 batch/anno e una produzione massima di 225t/anno.

Nel computo oltre ai costi di materie prime ed energia sono stati considerati anche quelli della manodopera, della manutenzione e l'ammortamento dei costi fissi d'impianto distribuiti su 10 anni. I costi rilevati a livello industriale sono riportati in Tabella 7.1.

Tabella 7.1. *Costi a livello industriale.*

<i>Voci</i>	<i>Costo</i>
Polimero	0 €/kg
DPG	2 €/kg
DEG	1 €/kg
Kac	5 €/kg
Energia elettrica	0.25 €/kWh
Manodopera	60000 €/anno
Manutenzione	30000 €/anno
Ammortamento	60000 €/anno
<i>mixP</i>	1.8 €/kg

Il RIM utilizzato è un materiale di scarto e pertanto il suo costo si può considerare nullo, se non negativo in quanto il suo re-impiego costituirebbe un risparmio sui costi di smaltimento.

Per quanto riguarda i catalizzatori, il Ti costa più del doppio del KAc (in funzione del grado di purezza); inoltre si deve tener conto del maggior peso molecolare che comporta l'utilizzo di un quantitativo oltre le 3 volte superiore rispetto al KAc.

Quale riferimento è stato utilizzato il costo del poliolo vergine *mixP* utilizzato nella produzione degli espansi (§6.2).

I risultati dell'analisi, espressi come costo per chilo di glicolizzato, sono riportati in Tabella 7.2.

Tabella 7.2. Costo dei prodotti di glicolisi.

Catalizzatore	Glicole	Rapporto	Viscosità	nOH	Costo
		Glicole/RIM	[mPa · s]	misurato	[€/kg]
Ti	DPG	60-40	1940	511	1.90
		50-50	5910	440	1.73
		40-60	28400	370	1.57
KAc	DPG	60-40	650	520	1.78
		50-50	1448	446	1.59
		40-60	3557	404	1.39
		30-70 DRY	63500	304	1.20
Ti	DEG	60-40	364	825	1.30
		40-60	2870	710	1.17

Tabella 7.3. Costo parziale degli espansi calcolato solo sulla componente poliolo.

Glicolizzato		% glicolizzato	% RIM	σ [kPa]	Costo
Riferimento	R2			172	1.80
50/50 Ti nOH=440	4A	25	5.7	203	1.78
	4B	50	11.0	231	1.77
	4C	75	15.9	209	1.75
	4D	100	20.6	199	1.73
60/40 KAc nOH=520	1E	25	4.4	219	1.80
	1B	50	8.3	231	1.79
	1C	75	11.9	271	1.79
	1D	100	15.1	288	1.78
50/50 KAc nOH=446	2A	25	5.7	212	1.75
	2B	50	11.1	248	1.69
	2E	75	16.2	244	1.64
	2D	100	21.0	237	1.59
40/60 KAc nOH=404	3A	25	7.0	236	1.70
	3B	50	13.6	260	1.60
	3C	75	20.0	271	1.49
	3D	100	25.9	189	1.39

Dalla Tabella 7.2 si evince che il costo del glicolizzato diminuisce all'aumentare della quota di RIM riciclato; tuttavia ai più bassi rapporti glicole/RIM, quindi più economici, la viscosità è oltre il valore limite fissato. In particolare i prodotti di glicolisi da DPG diventano competitivi a partire dal rapporto 50/50. Le glicolisi condotte con DEG risultano essere le più economiche ma il costo qui calcolato non tiene conto delle successive lavorazioni richieste da questo genere di prodotto.

Successivamente è stata effettuata una analisi sul costo degli espansi prodotti, assumendo costante la quota di isocianato ed additivi; i valori calcolati al variare della sola componente poliolo sono riportati in Tabella 7.3.

Possiamo notare come tutti gli espansi presentino un costo pari o inferiore al riferimento pur esibendo migliori caratteristiche meccaniche; in particolare l'espanso 3C presenta il miglior rapporto prezzo/prestazioni.

Conclusioni

L'obiettivo principale di questo studio è stato quello di valutare l'applicabilità del processo di glicolisi a sistemi poliureici, finalizzato al riciclo di scarti e sfridi di lavorazione derivanti dalla produzione R-RIM.

Sono state testate diverse condizioni di processo al fine di ottenere un prodotto di riciclo, ad esempio impiegabile nella produzione di nuovi espansi poliuretanic rigidi.

Tra i due glicoli testati il DEG porta ad un glicolizzato bifasico, prodotto interessante ma che richiede ulteriori lavorazioni; invece i prodotti di glicolisi da DPG possono essere direttamente utilizzati come nuova materia prima.

Il processo di glicolisi condotto con DPG a 200°C e catalizzatore KAc si è dimostrato il più promettente; in particolare lavorando con rapporto glicole/polimero di 40/60 si riesce ad ottenere un prodotto con caratteristiche, in termini di *nOH* e viscosità, adeguate al reimpiego pur riciclando un elevato quantitativo di RIM.

Questo rapporto si è dimostrato il più conveniente dal punto di vista economico proprio per la ridotta richiesta di glicole, portando inoltre ad un poliolo dal costo inferiore a quello vergine. Tutti gli espansi prodotti presentano buone proprietà di isolamento termico e caratteristiche meccaniche superiori a quelle dei materiali ottenuti con solo poliolo vergine, nonché ridotti tempi di polimerizzazione anche in assenza di catalizzatori.

Si può affermare quindi che la glicolisi è applicabile a sistemi RIM poliureici e genera prodotti che possono essere reimpiegati con successo nella realizzazione di nuovi manufatti portando ad un risparmio economico ed un minor impatto ambientale.

La glicolisi di sistemi poliureici porta inevitabilmente alla produzione di composti a terminali amminici; particolare attenzione va riservata alle ammine aromatiche libere, tra cui MDA, sostanza sospetta cancerogena e sottoposta a restrizioni.

Per i materiali contenenti MDA in concentrazione superiore allo 0.1%*wt.* la normativa impone specifiche procedure per l'impiego in ambito industriale e per questo motivo sono già allo studio sistemi per la mitigazione di tali composti, da applicare durante o dopo il processo di glicolisi.

Rimane da chiarire l'articolato effetto che l'acqua ha sulla glicolisi, con l'obiettivo di utilizzarla come un vero e proprio parametro di processo.

In conclusione questo studio apre a numerosi sviluppi futuri quali: la realizzazione di un impianto pilota di glicolisi, la messa a punto di nuovi formulati, ad esempio per schiume a spruzzo e lo studio del comportamento dei prodotti di riciclo all'interno dello stesso ciclo produttivo RIM.

Nomenclatura

l/d	=	rapporto lunghezza/diametro di una fibra [-]
%wt.	=	percentuale in peso [-]
ΔHr	=	entalpia di reazione [<i>kcal/mole</i>]
ΔGr	=	energia libera di reazione [<i>kcal/mole</i>]
T_{eb}	=	temperatura di ebollizione in condizioni normali [$^{\circ}C$]
nOH	=	numero di ossidrile [<i>mgKOH/g</i>]
PM	=	peso molecolare [<i>u. m. a.</i>]
f	=	funzionalità media [-]
w_i	=	frazione ponderale i-esimo componente [-]
Q	=	flusso di calore [<i>W</i>]
ΔT	=	differenza di temperatura [$^{\circ}C$]
L	=	spessore [<i>m</i>]
A	=	area [m^2]
$m_{reagente}$	=	massa del glicolizzato che può reagire con isocianato [<i>g</i>]
$m_{glicole}$	=	massa del glicole (libero o reagito) nel glicolizzato [<i>g</i>]
$w_{reagente}$	=	frazione ponderale del glicole nel glicolizzato [-]
m_{RIM}	=	massa del RIM (libero o reagito) nel glicolizzato [<i>g</i>]
m_{carica}	=	massa della carica presente nel materiale RIM [<i>g</i>]
$w_{carica,RIM}$	=	frazione ponderale della carica presente nel materiale RIM [-]

Lettere greche

λ	=	conducibilità termica [<i>mW/(m · K)</i>]
ρ	=	densità apparente [<i>kg/m³</i>]
σ	=	resistenza a compressione [<i>kPa</i>]

Acronimi

RIM	=	Reaction Injection Moulding
MDI	=	4,4-difenilmetano diisocianato
TDI	=	toluen diisocianato
DETDA	=	3,5-dietiltoluen- 2,4 o 2,6 -diammina
R-RIM	=	Reinforced RIM
S-RIM	=	Structural-RIM
PU	=	poliuretano
PG	=	propilen glicole

Acronimi

DPG	=	di-propilen glicole
DEG	=	di-etilen glicole
Ti	=	titanio-tetra-butossido
KAc	=	acetato di potassio
DMCHA	=	N,N- dimetilcicloesilammina
HPLC	=	cromatografia liquida ad alte prestazioni
MDA	=	4,4-metilendianilina
TFA	=	acido trifluoroacetico
FT-IR	=	spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier
GPC	=	cromatografia a permeazione di geli
TGA	=	analisi termogravimetrica
E-SEM	=	environmental scanning electron microscope

Appendice

Si riportano ulteriori caratterizzazioni eseguite sul materiale R-RIM di partenza:

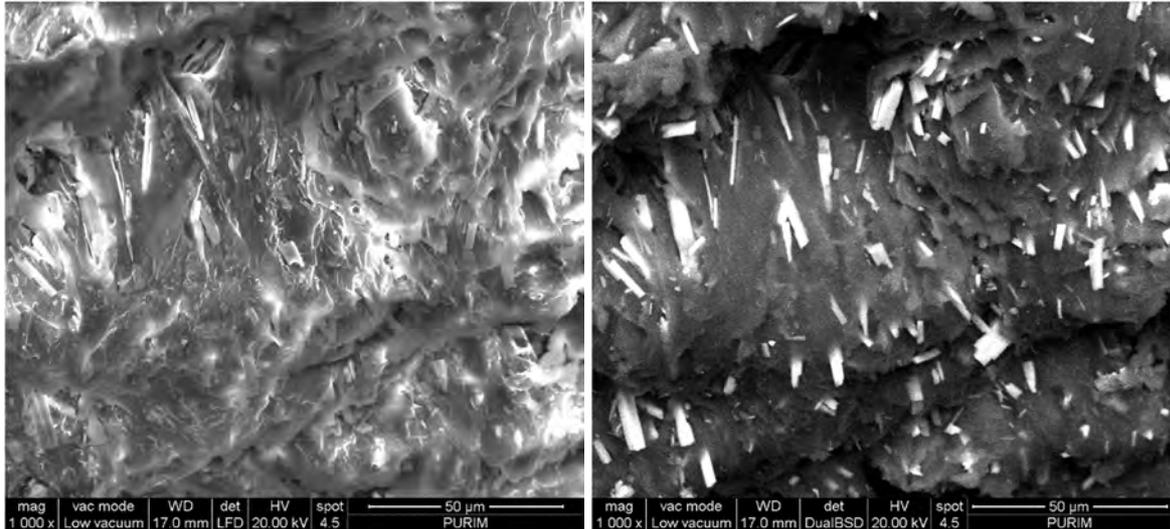


Immagine E-SEM di una scaglia di R-RIM osservata lungo una frattura generata dalla macinazione in modalità standard (a), in modalità backscattering (b) sono ben visibili le fibre della carica.

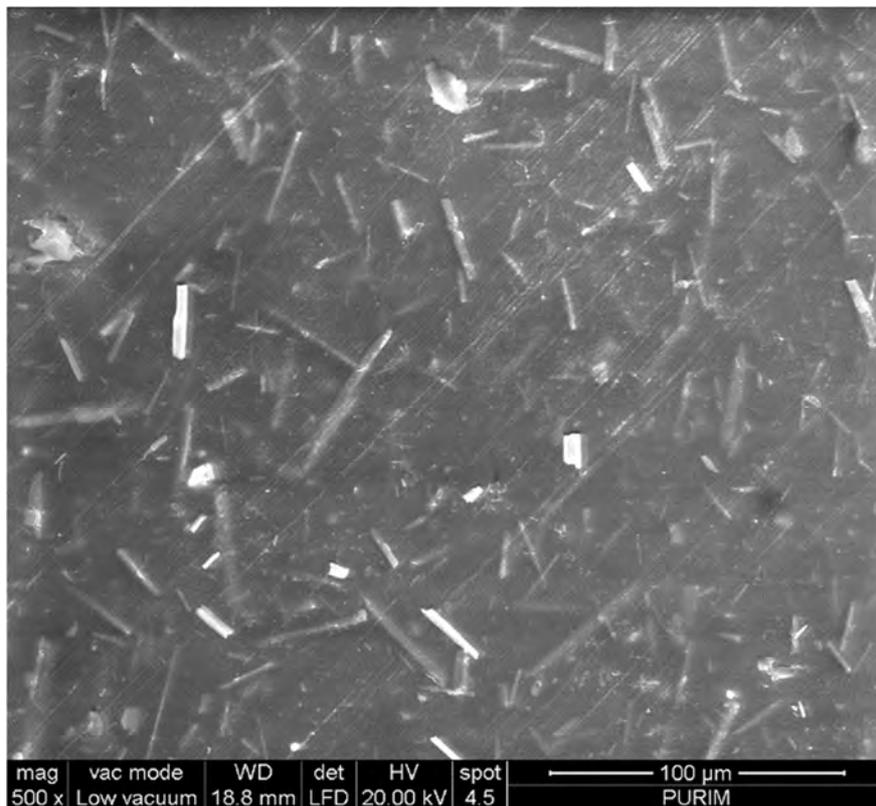
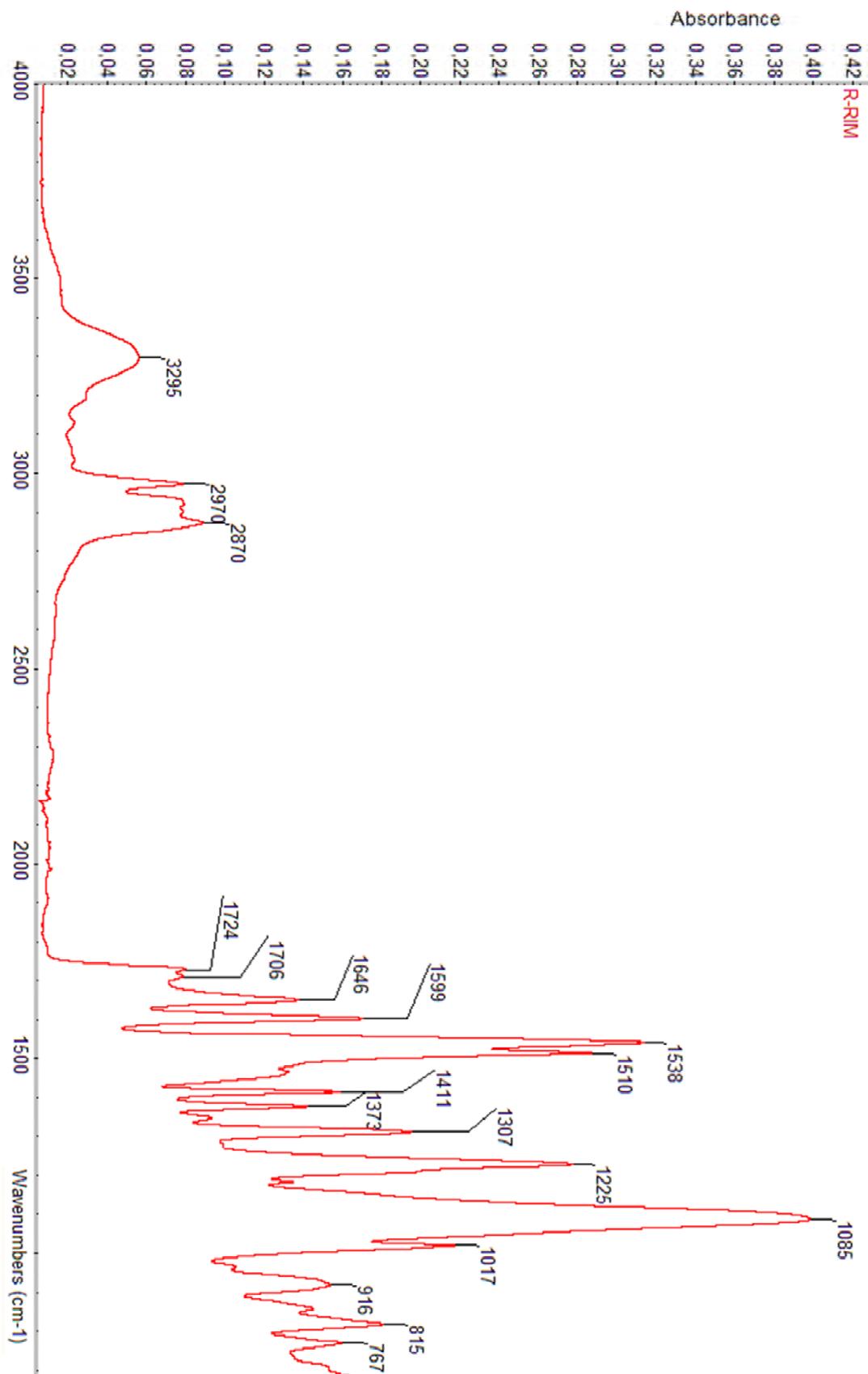


Immagine E-SEM della porzione a contatto dello stampo di una scaglia di R-RIM, sono visibili attraverso la superficie liscia le fibre della carica



Spettro FT-IR di una scaglia di R-RIM, visibile intorno ai 1640cm^{-1} l'assorbimento dovuto allo stretching del legame C=O del gruppo ureico ⁽²⁷⁾.

Riferimenti bibliografici

1. Macosko C. W. (1989). *RIM - Fundamentals of Reaction Injection Molding*. Hanser Verlag, München.
2. Hicks D. e Austin A. (2017). A review of the global PU industry in 2016 and outlook for 2017. *PU Magazine Gupta Verlag*, **14**, 1-15.
3. Direttiva 94/62/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 20 dicembre 1994, sugli imballaggi e i rifiuti di imballaggio.
4. Direttiva 1999/31/CE del Consiglio, del 26 aprile 1999, relativa alle discariche di rifiuti.
5. Direttiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio, del 19 novembre 2008, relativa ai rifiuti e che abroga alcune direttive.
6. 2018 Circular Economy Package. *Implementation of the Circular Economy Action Plan*, ec.europa.eu (ultimo accesso: 01/01/2018).
7. Zevenhoven R. (2004). *Treatment and Disposal of Polyurethane Wastes: Options for Recovery and Recycling*. Helsinki University of Technology Department of Mechanical Engineering, Energy Engineering and Environmental Protection Publications, Espoo.
8. Mir Mohammad Alavi Nikje, Amir Bagheri Garmarudi e Azni B. Idris (2011). Polyurethane Waste Reduction and Recycling: From Bench to Pilot Scales. *Designed Monomers and Polymers*, **14**, 395-421.
9. Behrendt G. e Naber B. W. (2009). The chemical recycling of polyurethanes. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, **44**, 3-23.
10. Beckmann S. e Herzog M. (2015). Various Types of Polyurethanes in the process of Chemical Recycling. *Wissenschaftliche beiträge TH Wildau*, **19**, 45-53.
11. Modesti M., Simioni F. e Rienzi S. A. (1991). Recycling of Polyurethane Waste. Presentato a: *International Conference of Cellular Polymers*, Londra.
12. Modesti M. e Simioni F. (1996). Chemical Recycling of Reinforced Polyurethane From the Automotive Industry. *Polymer Engineering and Science*, **36**, 2173-2178.
13. Molero C., de Lucas A. e Rodríguez J.F. (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.
14. The Dow Chemical Company (2003). *A Guide to Glycols*. dow.com/elibrary (ultimo accesso: 01/01/2018).
15. Molero C., de Lucas A. e Rodríguez J.F. (2006). Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by "split phase" glycolysis: Glycol influence. *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 221-228.

16. Molero C., de Lucas A. e Rodríguez J.F. (2006). Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by "split phase" glycolysis with new catalysts. *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 894-901.
17. Meiners H. J. e Braun H. J. (1993). Development of RRIM PUs for thin-walled car parts. Bayer AG. *Reinforced Plastics*, **37**, 46-50.
18. Meiners H. J., Braun H. J. e Boden H. (1991). One Shot and Prepolymer System in the RIM-Process. Bayer AG. Presentato a: *Polyurethanes World Congress*. Nizza.
19. Coates J. (2006). Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 10815-10837.
20. Method: 5029, Issue 2 (1994). *NIOSH Manual of Analytical Methods* (4th edition). cdc.gov/niosh (ultimo accesso: 01/01/2018).
21. Babin M. C. (1997). The Uptake and Distribution of Diethyltoluenediamine in the Male Sprague Dawley Rat. *LSU Historical Dissertations and Theses*, 6380.
22. Itakura M. e Sato K. (2004). Molecular Weight Dependency of Refractive Index Increment of Polystyrene Determined by Uniform Oligomers. *Journal of Applied Polymer Science*, **94**, 1101-1106.
23. Malvern Instruments Limited (2015). *Principles of Triple Detection GPC/SEC*. chem.uci.edu (ultimo accesso: 01/01/2018).
24. BROOKFIELD DV-I+ User Manual, rev.1980.
25. Contin E. (1991). Riciclo di R-RIM Poliureici. *Tesi di laurea*. Facoltà di Ingegneria, Istituto di chimica Industriale, Università degli Studi di Padova.
26. Monument Chemical Kentucky LLC (2014). *Terms and Formulas Used in Urethane Polymer Preparations*. pmahome.org (ultimo accesso: 01/01/2018).
27. Dillon G. J. (1989). *Infrared spectroscopic atlas of polyurethanes*. Technomic Publishing AG, Basle.