

# **Schiume poliuretaniche termoidurenti ottenute mediante CO<sub>2</sub> come agente espandente fisico: inseguendo la reazione di sintesi con la pressione**

*Cosimo Brondi<sup>a</sup>, Maria Rosaria Di Caprio<sup>a</sup>, Giuseppe Scherillo<sup>a</sup>, Ernesto Di Maio<sup>a\*</sup>,  
Thomas Mosciatti<sup>b</sup>, Sara Cavalca<sup>b</sup>, Vanni Parenti<sup>b</sup>, Maurizio Corti<sup>c</sup>, Salvatore Iannace<sup>d</sup>*

<sup>a</sup>Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale, Università di Napoli

Federico II, P.le Tecchio 80, 80125 Napoli, Italia

<sup>b</sup>Dow Italia s.r.l, Polyurethanes R&D, via Carpi 29, 42015 Correggio, Italia

<sup>c</sup>Cannon Afros S.p.A., Via Ferraris Galileo, 33, 21042 Caronno Pertusella, VA, Italia

<sup>d</sup>Istituto per lo studio delle Macromolecole, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Via Edoardo Bassini, 15,  
20133 Milano, Italia

**Abstract:** In questo lavoro, sono state prodotte schiume poliuretaniche rigide microcellulari mediante utilizzo di CO<sub>2</sub> come agente espandente fisico. In particolare, per affrontare le difficoltà che incorrono quando una rapida depressurizzazione O(10<sup>-2</sup> s) viene applicata ad un materiale il cui tempo di sintesi è molto più grande O(10<sup>2</sup> s), è stato sviluppato un metodo innovativo che consiste nello schiumare il poliuretano rigido attraverso due step di depressurizzazione. Nella prima fase, è stato imposta una rapida depressurizzazione O (10<sup>-2</sup> s) dalla pressione di saturazione ad una pressione intermedia per permettere la nucleazione di una grande quantità di bolle; nella seconda fase, la crescita delle bolle nucleate viene controllata attraverso una depressurizzazione lenta O (10<sup>2</sup> s) dalla pressione intermedia a quella ambiente. In questo modo, separando la nucleazione dalla crescita delle bolle e inseguendo l'andamento della reazione con la pressione per evitare eccessive sollecitazioni sulla miscela di reazione, sono state ottenute delle schiume poliuretaniche termoidurenti con diametro di 20 µm e densità medio-bassa di 150 kg/m<sup>3</sup>.

\*Autore a cui va indirizzata la corrispondenza: E edimaio@unina.it; T +39 081 768 25 11

## 1. Introduzione

Le schiume poliuretatiche termoindurenti (PU), introdotte all'inizio del secolo scorso, vengono ottenute da due reazioni competitive tra loro: la reazione di *gelling* che dà come prodotto di sintesi il caratteristico gruppo uretanico a partire da un poliolo e un isocianato e la reazione di *blowing* che, tramite reazione tra isocianato e acqua (presente nel poliolo), fornisce la CO<sub>2</sub> come agente espandente chimico. Lo sviluppo dei PU ha riguardato principalmente l'ottimizzazione della chimica volta a controllare le due reazioni e renderle sincronizzate in modo da avere *un aumento della viscosità del polimero mentre le bolle crescono gradualmente*, senza indurre gravi stress meccanici sul polimero. Il tempo caratteristico di queste reazioni è O(10<sup>1</sup>-10<sup>2</sup> s). Infatti, la chimica del polimero (come i pre-polimeri e il pacchetto catalitico) è progettata in modo tale da raggiungere il grado finale di cura quando l'evoluzione del gas è andata a completamento, al fine di ottenere schiume con densità molto basse e morfologie fini. Per quanto riguarda la fase di espansione, richiamando la classificazione di agente espandente fisico (PBA) o agente espandente chimico (CBA) utilizzata nella schiumatura di materiali termoplastici [1], l'acqua rappresenta un CBA e dà origine alla CO<sub>2</sub> che si forma gradualmente e gonfia le bolle a pressioni relativamente basse. In questo caso, la CO<sub>2</sub> non viene solubilizzata nel poliolo e/o nell'isocianato prima della schiumatura e, per questa ragione, non può essere considerata un PBA [2]. I PU sono stati prodotti anche usando PBA, come i clorofluorocarburi (CFC) (alla fine degli anni '50) e gli idroclorofluorocarburi (HCFC) (all'inizio degli anni '90) che sono poi stati sostituiti dagli idrocarburi (HC) (ad es. Pentano) a causa del loro impatto ambientale negativo [3]. I PBA vengono solubilizzati a temperature e pressioni relativamente basse (tipicamente, temperatura e pressione ambiente) nelle fasi poliolo e/o isocianato e poi lasciati evolvere nello stato gassoso dall'aumento di temperatura in seguito alla reazione di sintesi esotermica. Con l'aumento di temperatura, la solubilità del PBA diminuisce e la soluzione subisce una separazione di fase (nucleazione e crescita delle bolle). In questo contesto, l'uso degli HC è limitato dalla loro intrinseca infiammabilità, nonostante siano poco costosi e con zero potenziale di riduzione dell'ozono (ODP) [3]. La CO<sub>2</sub> è considerata più sostenibile e sicura, con

zero ODP e il più basso potenziale di riscaldamento globale ( $GWP = 1$ ) tra gli agenti espandenti noti [3]. Come svantaggio, la solubilità della  $CO_2$  è molto inferiore rispetto a quella degli HC e devono essere utilizzate pressioni molto più grandi per raggiungere concentrazioni appropriate e poter quindi ottenere schiume a bassa densità, spingendo lo sviluppo della tecnologia e del know-how.

La schiumatura mediante utilizzo di  $CO_2$  ad alta pressione si è rivelata molto efficace con i materiali termoplastici. In questo caso, la bassa solubilità a pressione ambiente viene sfruttata per indurre la schiumatura della soluzione polimero/gas che si è formata ad alte pressioni. All'inizio, la concentrazione desiderata di PBA ( $CO_2$ , ma anche  $N_2$  e altri) viene raggiunta ad alte pressioni  $O(10 \text{ MPa})$  in un estrusore o in un recipiente a pressione e, successivamente, viene applicata una rapida depressurizzazione ( $10^{-2} \text{ s}$ ) che induce una separazione di fase (schiumatura). La velocità con cui si verifica la caduta di pressione (PDR) è la chiave per ottenere una buona morfologia, così come introdotto negli anni '80 dal gruppo MIT [4], e il numero di bolle nucleate per unità di volume aumenta esponenzialmente con il PDR [5]. Infatti, con la rapida depressurizzazione, sono state raggiunte le massime prestazioni in termini di densità di celle con numerosi polimeri termoplastici: dimensioni microcellulari ( $O(1-10\mu\text{m})$ ) e, più recentemente, nanocellulari ( $O(1-100\text{nm})$ ). Schiume con queste morfologie sono caratterizzate da migliori proprietà termoisolanti e meccaniche rispetto alle schiume con celle di dimensioni standard [6]. Finora, le schiume termoindurenti non riescono ancora a raggiungere queste prestazioni, in termini di dimensioni delle celle, in genere  $O(100\mu\text{m})$ .

A causa delle preoccupazioni ambientali e delle prestazioni incoraggianti nella produzione di schiume microcellulari e nanocellulari con polimeri termoplastici, la schiumatura di PU termoindurenti mediante  $CO_2$  ad alta pressione ha attratto un crescente interesse industriale [7]. In questo contesto, nel 1972 la Dow Chemical [8] ha introdotto un processo noto come "frothing", in cui la  $CO_2$  viene erogata a una pressione moderata ma alla testa di miscelazione dell'apparecchiatura per produrre una schiuma stabile e a bassa densità. Dato che la  $CO_2$  veniva fornita

giusto prima della testa di uscita di miscelazione, non vi era alcuna possibilità di formare una soluzione con le fasi polimeriche [9]. In questo caso, tramite il sistema di miscelazione, la CO<sub>2</sub> veniva separata in una moltitudine di sacche di gas che restavano poi intrappolate all'interno della miscela di reazione e rimanevano infine come bolle nel poliuretano solido. In questo processo, la dimensione delle bolle e la morfologia sono dettate dalla potenza/efficienza di miscelazione e dal processo di coarsening (indesiderato), e non dalla velocità di depressurizzazione di una soluzione di polimero/gas [10], come nel caso dei materiali termoplastici, e non è di seguito stata osservata una grande riduzione delle celle. Questo processo è ancora in uso, dopo numerosi miglioramenti (come descritto nei brevetti di Hennecke GmbH e Bayer AG [11] e Cannon Afros SpA [9]). Sono state utilizzate anche micro e nano-emulsioni [12,13] di CO<sub>2</sub> densa (ad alta pressione) con il poliolo, stabilizzato dai tensioattivi, che, una volta depressurizzate, dessero delle schiume a celle fini. In tutti questi casi erano presenti sistemi a più fasi con fasi ricche di CO<sub>2</sub>. Solo fino a poco tempo fa, non è stato riportato alcun metodo che includesse l'uso della CO<sub>2</sub> completamente solubilizzata (singola fase) nel poliolo e/o l'isocianato e che sfruttasse quindi la depressurizzazione per indurre la formazione della schiuma. Nonostante l'opportunità di ottenere morfologie fini e migliori proprietà termiche (tra le altre), infatti, due problemi principali sorgono nello schiumare i PU tramite gas ad alta pressione: i) la difficoltà di condurre separatamente la solubilizzazione sotto pressione sulle due specie reattive (che alla fine devono entrare in contatto, ancora, sotto pressione, per la sintesi) e ii) imporre un rapida depressurizzazione  $O(10^{-2} \text{ s})$  su un sistema polimerico reattivo che è stato ottimizzato, per decenni, con le reazioni simultanee di gelling e blowing  $O(10^2 \text{ s})$ . Questa discrepanza dei tempi caratteristici costituisce, a nostro avviso, la difficoltà più critica e sarà al centro del presente studio.

In questo contesto, nel 2019, Yang [14] ha introdotto un metodo per schiumare i PU mediante CO<sub>2</sub> ad alta pressione dopo uno stadio di solubilizzazione nei due reagenti. Sono stati trattati i seguenti due punti come segue: i) in un'apparecchiatura batch, i due componenti del formulato PU sono stati tenuti separati da un film di polietilene, che, dopo la fase di assorbimento,

viene rotto dalle pale del miscelatore; ii) la depressurizzazione è stata condotta dopo un certo tempo di reazione, basata sulla viscosità della materiale reagente. Gli autori, infatti, hanno scoperto che esiste un certo intervallo di viscosità adatto a depressurizzare la miscela di reazione. In effetti, questo intervallo di viscosità viene a ritrovarsi in un momento della reazione in cui la viscosità sta aumentando rapidamente e che può dare problemi di ripetibilità e difficoltà nell'ampliamento a livello industriale. Da un lato, lo studio citato conferma l'alto interesse scientifico in questo argomento; dall'altra parte, l'approccio può essere considerato come un buon punto di partenza e un buon confronto per i risultati raccolti nel presente lavoro.

Questo lavoro, che introduce il metodo "inseguire la reazione di sintesi con la pressione", fa parte di un lavoro più ampio sulla schiumatura di PU mediante CO<sub>2</sub> ad alta pressione e tratta di: i) misura e modellazione delle proprietà fisiche delle soluzioni poliolo/CO<sub>2</sub> [15] e isocianato/CO<sub>2</sub> [16]; ii) la misura e la modellazione dell'effetto ritardante della concentrazione di CO<sub>2</sub> sulla cinetica di reazione mediante spettroscopia FT-NIR [17]; iii) lo sviluppo di un nuovo apparato sperimentale che permetta l'ottenimento e la caratterizzazione di queste schiume [18]. Questa conoscenza di base del sistema ci ha permesso di sviluppare il nuovo metodo che utilizza le soluzioni CO<sub>2</sub>/poliolo e CO<sub>2</sub>/isocianato (formate ad alta pressione) per produrre schiume PU termoindurenti con dimensioni di 20 µm e densità medio-bassa di 150 kg/m<sup>3</sup>, qui riportate. Il metodo, essenzialmente, affronta le due diverse scale temporali della depressurizzazione veloce O(10<sup>-2</sup> s) e la reazione di sintesi O(10<sup>2</sup> s) separando la nucleazione e crescita delle bolle in due distinte fasi. Il metodo è stato applicato con successo su un formulato PU industriale.

## **2. Materiali e metodi**

### *2.1. Materiali*

Un poliolo poliesteri (Tabella 1 per dettagli) e un diisocianato metelin difenil polimerico (PMDI) (Tabella 2) sono stati forniti da DOW Italia s.r.l. (Correggio, RE, Italia) nell'ambito del

progetto LIFE13-ENV/IT/001238 [7] e sono stati usati così come ottenuti. I catalizzatori introdotti nel formulato sono pentametildietilenetriammina (PMDETA) e dimetilcicloesilammina (DMCHA). CO<sub>2</sub> ad alto grado di purezza (99.95% pura) è stata fornita da SOL (Napoli, Italia).

**Tabella 1.** Composizione del poliolo poliesteri.

Componenti del poliolo formulato	Funzionalità (f)	Peso molecolare (Mw) (Da)	Parti (%)
Glicerina iniziato	Bassa	1000	95
Ammina iniziato	Alta	500	
Sorbitolo iniziato	Alta	700	
Saccarosio/glicerina iniziato	Alta	500	
Catalizzatori	/	/	3
Surfattante	/	/	2

L'acqua è contenuta al 0.2% in peso; l'indice di polidispersità è 1-1.5; viscosità = 15150 mPa.s (25°C); dati dal fornitore

**Tabella 1.** Proprietà del PMDI.

Componenti	Peso Equivalente	Contenuto di NCO (%)	Funzionalità	Viscosità mPa.s (25°C)	Acidità %HCl
PMDI	135	31.1	2.7	190	0.02

Dati dal fornitore

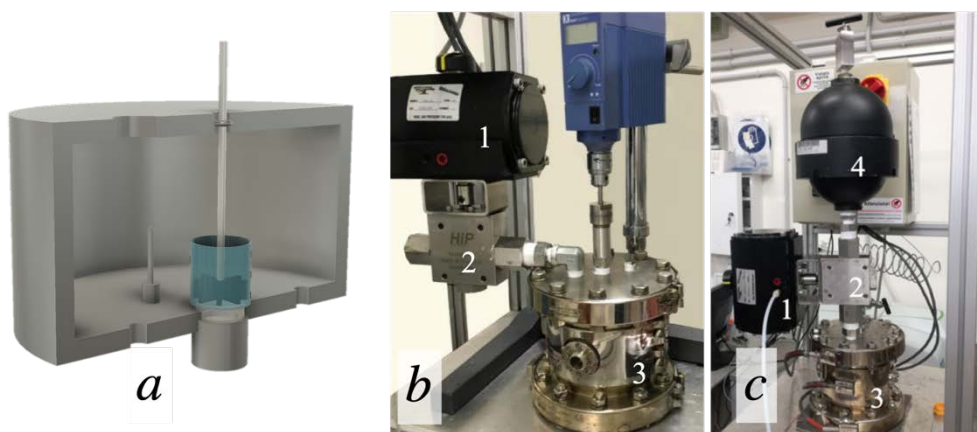
## 2.2. Metodi

### 2.2.1. Apparecchiatura utilizzata per la schiumatura

Per condurre la schiumatura, è stata utilizzata una nuova apparecchiatura progettata per processare e studiare PU ottenuti con CO<sub>2</sub> come PBA. L'attrezzatura è stata ampiamente descritta in [18] (il lettore è incoraggiato ad andare al riferimento originale per i dettagli completi del set-up sperimentale) ed è installato presso il FoamLab dell'Università di Napoli Federico II, Italia. L'apparecchiatura è stata progettata per soddisfare i seguenti requisiti:

1. consentire assorbimento di PBA ad alta pressione e temperatura moderata per lunghi tempi (decine di ore);
2. mantenere separati i due reagenti per gli stessi lunghi tempi durante l'assorbimento -  $O(10^3 \text{ s})$ ;
3. miscelazione dei due reagenti in cui è stato disciolto il PBA -  $O(10^1 \text{ s})$ ;
4. consentire la cura parziale -  $O(10^1-10^2 \text{ s})$ ;
5. consentire un rilascio rapido e controllato del PBA per la formazione della schiuma -  $O(10^{-3}-10^{-2} \text{ s})$ ;
6. consentire alla cura di andare a completamento -  $O(10^2 \text{ s})$ ;
7. Monitoraggio tramite NIR di tutte le fasi precedenti (tranne la n. 5).

Le principali caratteristiche innovative dell'attrezzatura sono: i) l'uso di una girante in gomma per la tenuta dei reagenti (e successiva miscelazione), ii) una finestra di zaffiro (non rilevabile all'IR) che tenga l'alta pressione montata sotto un portacampione trasparente permettendo così l'acquisizione NIR in remoto. La Figura 1.a riporta uno schema 3D dell'apparecchiatura proposta e le immagini dell'apparecchiatura in due configurazioni: rispetto alla configurazione originale descritta in [18] (vedi Figura 1.b); per applicare una depressurizzazione parziale, è stato aggiunto un serbatoio al sistema di evacuazione (vedi Figura 1.c).



**Figura 1.** Attrezzatura utilizzata per eseguire i test di schiumatura. a) Schema 3D che mostra un taglio del recipiente con il portacampione e l'albero di miscelazione. b) immagine dell'apparecchiatura nella configurazione

originale riportata in [18]: attuatore (n. 1 nell'immagine) per la valvola a sfera (2); recipiente in pressione (3). c) configurazione aggiornata con un serbatoio (4), per evacuare il recipiente in pressione ad una pressione intermedia.

In un tipico tentativo di schiumatura, i due componenti del PU, il poliolo e il PMDI, sono caricati nel portacampione cilindrico (tenuti separati dalla girante in gomma) e vengono tenuti a 35° C e a una pressione della CO<sub>2</sub> compresa tra 2,0 e 10,0 MPa. Dopo un tempo di assorbimento definito, necessario ad ottenere la desiderata concentrazione media di CO<sub>2</sub> all'interno del sistema di reazione ( $\bar{w}_{CO_2}$ ), la girante viene messa in rotazione e i reagenti entrano in contatto tra loro in modo che la sintesi del PU possa essere avviata. Quindi, ad un certo grado di cura, la valvola a sfera viene aperta per la depressurizzazione,  $O(10^{-3}-10^{-2}$  s) per portare la pressione a quella ambiente (configurazione in Figura 1.b) o ad una bassa pressione intermedia evacuando il gas nel recipiente in pressione in un serbatoio a volume noto (configurazione in Figura 1.c). In quest'ultimo caso, utilizzando la valvola sulla parte superiore del serbatoio, la pressione viene infine portata a quella ambiente dopo un ulteriore tempo di cura del PU e ad una velocità di rilascio controllata, con un tempo caratteristico  $O(10^2$  s). I campioni schiumati vengono infine estratti dal portacampione per la caratterizzazione.

### *2.2.2. Caratterizzazione delle schiume*

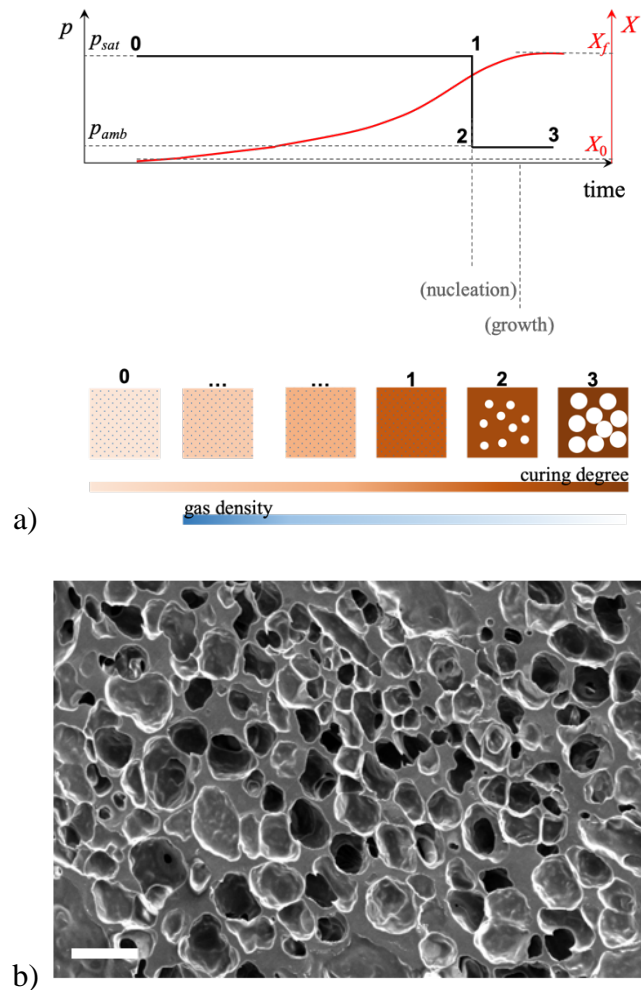
Le misure di densità sono state eseguite secondo la norma ASTM D792 [19], utilizzando una bilancia analitica (Mettler Toledo, Columbus, OH). La struttura cellulare delle schiume è stata studiata utilizzando un microscopio elettronico a scansione (S440, LEICA). I campioni sono stati dapprima sezionati con una lama e poi rivestiti con oro.

## **3. Risultati e discussione**

### *3.1. Schiumatura ad un solo step di depressurizzazione*



I primi tentativi di schiumare la miscela reattiva del PU si basavano sull'idea che, entro il tipico tempo di cura del PU  $O(10^2s)$ , fosse in linea di principio possibile raggiungere un grado ottimale di cura ( $X$ ), e quindi, una viscosità polimerica adatta a tollerare la diminuzione di pressione, che deve essere abbastanza veloce da generare un numero elevato di bolle  $O(10^2s)$ . A basse  $X$ , infatti, il polimero è troppo fragile (bassa viscosità e bassa resistenza) per resistere alle grandi sollecitazioni elongazionali. Di conseguenza, una depressurizzazione indurrebbe la formazione di bolle (a partire dell'agente espandente solubilizzato sotto pressione), seguita da un'intensa coalescenza e collasso della struttura: una schiuma orribile e inutile. Dall'altro lato, a  $X$  più alte il polimero è troppo rigido e viscoso, e, a valle della depressurizzazione, la pressione del gas non sarebbe sufficiente a far crescere le bolle, dando una minima espansione e, ancora una volta, una schiuma inutile. A ottimali  $X$  intermedie, si può prevedere che la densità della schiuma sia relativamente bassa e che la morfologia sia fine. Uno schema del metodo di schiumatura a un solo step è riportato in Figura 2.a. Nello schema, sono riportati dei profili qualitativi di pressione e grado di cura in funzione del tempo, insieme a dei piccoli riquadri che descrivono lo stato del sistema multifase. Le mappe dei colori rappresentano il grado di cura (rosa = basso grado di cura, marrone = alto grado di cura) e la densità del gas contenuto nelle bolle (blu = alta densità del gas, bianco = bassa densità del gas). In "0", a  $p_{sat}$ , le due soluzioni vengono miscelate e il grado di cura è nullo, il riquadro descrive questa fase iniziale di cura, con la  $CO_2$  densa solubilizzata nella matrice polimerica. Da "0" a "1" la pressione viene mantenuta a  $p_{sat}$  mentre la reazione procede (il colore dei riquadri si sposta verso il marrone, sempre con la  $CO_2$  densa in soluzione). In "2" la pressione viene ridotta a  $p_{amb}$  e le bolle sono quindi nucleate e cresciute, fino a raggiungere la cura finale in "3". In questi ultimi stadi ("2" e "3"), la densità del gas è minima (colore bianco delle bolle), poiché la pressione è  $p_{amb}$ .



**Figura 2.** Schiumatura ad un solo step di depressurizzazione: a) schema del metodo; b) SEM della schiuma PU. La barra misura 100  $\mu\text{m}$ .

Questo approccio che consiste nel depressurizzare su un sistema sufficientemente viscoso è stato riportato nel 2019 da Yang [14]. In particolare, gli autori hanno eseguito misure di viscosità in-situ durante il processo di cura per studiare la polimerizzazione del PU in alta pressione di  $\text{CO}_2$ . Come è stato riportato anche in [17], gli autori hanno osservato che la presenza della  $\text{CO}_2$  ritarda significativamente l'aumento di viscosità durante la sintesi del PU. Di conseguenza, rispetto alle schiume ottenute senza  $\text{CO}_2$ , sono invece necessari tempi più lunghi per la reazione di sintesi del PU quando la  $\text{CO}_2$  viene disciolta all'interno dei reagenti e poter ottenere così gli stessi valori di viscosità. Sono state effettuate delle misure di viscosità in-situ atte a poter determinare quale sia

l'intervallo di viscosità adatto in cui poter depressurizzare e ottenere delle schiume con un buon rapporto di espansione e una ridotta dimensione delle celle [14].

Allo stesso modo, una serie di esperimenti sono stati qui condotti per ottenere un adeguato grado di cura per sostenere la diminuzione della pressione. Infatti, numerosi tentativi di schiumatura sono falliti, dimostrando la difficoltà di ottenere una morfologia della schiuma omogenea con una densità sufficientemente bassa. In questa serie di esperimenti, i reagenti sono stati tenuti separati sotto assorbimento di CO<sub>2</sub> per 3 ore a 35°C e 6 MPa e successivamente miscelati e curati per 3,7 minuti. Dopo la fase di cura, il sistema è stato portato a pressione ambiente a 40 MPa/s. La figura 2.b riporta il SEM di un campione PU in uno stato di solido poroso (nemmeno una schiuma!) ottenuto mediante schiumatura a un solto: sono state ottenute una distribuzione delle celle non uniformi nell'intervallo di 20-80 µm e una densità intorno a 600 kg/m<sup>3</sup>.

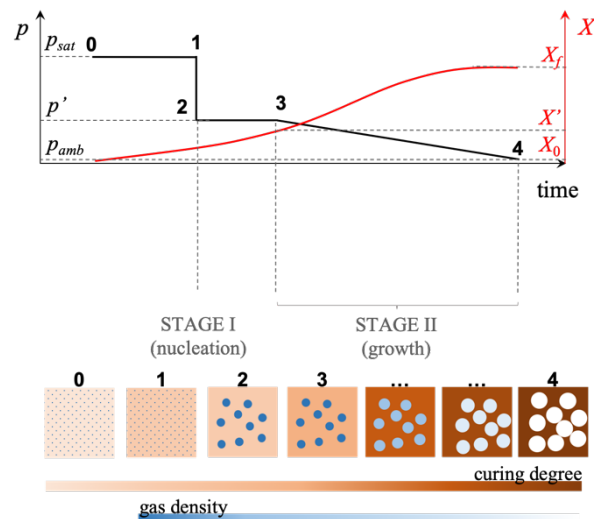
L'impossibilità di ottenere una schiuma a celle fini e con una bassa densità ci ha indotto a sviluppare un nuovo metodo. Il problema principale con la schiumatura a un solo step era, a nostro avviso, la differenza di 4 ordini di grandezza tra tempo di cura O(10<sup>2</sup>s) e tempo di depressurizzazione O (10<sup>-2</sup>s). Questo concetto è risultato essere il punto chiave per sviluppare una nuova strategia.

### *3.2. Schiumatura a due step di depressurizzazione*

L'esigenza di dover contemporaneamente imporre i) una rapida depressurizzazione e seguire ii) un lento avanzamento della reazione di cura, hanno portato all'introduzione di una schiumatura a due step di depressurizzazione. Questo tipo di processo è stato già utilizzato nella schiumatura di termoplastici, dove in questo caso la presenza di uno stadio intermedio tra due fasi di depressurizzazione ha permesso lo sviluppo di una struttura cellulare bi-modale [20]. Nel nostro caso, l'idea principale alla base del presente metodo è di separare la nucleazione delle bolle dalla

loro crescita, consentendo così ai due fenomeni di poter seguire le loro rispettive scale dei tempi,  $O(10^{-2}s)$  e  $O(10^2s)$ , e, quindi, controllare la crescita delle bolle in concomitanza con l'aumento della viscosità. In particolare, nella prima fase, la nucleazione delle bolle è promossa dalla depressurizzazione veloce (il più rapidamente possibile, considerando l'attrezzatura specifica) della miscela di reazione dalla pressione di saturazione,  $p_{sat}$ , a una pressione intermedia,  $p'$  (superiore alla pressione ambiente,  $p_{amb}$ ). In questo stadio, quindi, si forma una grande quantità di bolle, che crescono parzialmente fino ad un certo volume, poiché la loro crescita è limitata dalla pressione. Infatti, poiché  $p'$  è più alta ( $O(0.5-1 \text{ MPa})$ ) di  $p_{amb}$ , il gas contenuto nelle celle ha una densità relativamente alta ed è "immagazzinato" nelle bolle, disponibile per la crescita successiva, quando la pressione viene poi portata a  $p_{amb}$ . La limitata crescita delle celle prevarrà sulla coalescenza, poiché le piccole bolle sono separate da pareti relativamente spesse. In secondo luogo, la pressione è lentamente ridotta a  $p_{amb}$   $O(10^2s)$ . In questa fase, il volume delle bolle aumenterà a causa della riduzione della pressione della massa gassosa contenuta all'interno delle bolle. Infatti, una piccola quantità di gas è ancora solubilizzata nella miscela di reazione che sta curando a  $p'$ , e viene quindi desorbita con la riduzione della pressione, contribuendo ulteriormente alla crescita. Inoltre, bisogna tenere in conto che la pressione esterna ha un effetto anche sulla cinetica di reazione poiché la  $CO_2$  solubilizzata nel polimero ha un effetto ritardante sulla cura. Possiamo descrivere questo metodo come "inseguire la reazione di sintesi con la pressione" (*reactionem pressione urgēre*), intendendo l'uso della pressione del gas esterno per controllare l'espansione del gas contenuto nelle bolle, mentre la cura del polimero sta avanzando. Questo metodo viene riportato schematicamente in Figura 3. Qui, come in Figura 2.a, vengono riportati qualitativamente i profili di pressione e di cura in funzione del tempo, insieme ai riquadri che descrivono lo stato del sistema multifasico. Le mappe dei colori rappresentano il grado di cura (rosa = basso grado di cura, marrone = alto grado di cura) e la densità del gas contenuto nelle bolle (blu = alta densità del gas, bianco = bassa densità del gas). Il sistema iniziale è composto dalle soluzioni poliolo/ $CO_2$  e isocianato/ $CO_2$ , contenenti una frazione media di  $CO_2$   $\bar{w}_{CO_2}$  [17], che vengono quindi miscelate a  $p_{sat}$  per avviare la cura del polimero

( $X_0 = 0$ ; "0" in Figura 3, e corrispondente al riquadro di colore rosa con CO<sub>2</sub> densa ad alta pressione in soluzione). La reazione di cura viene condotta per un certo tempo,  $t_{0-1}$  (fino a "1"), sotto  $p_{sat}$  nella fase I, dopodiché la pressione viene abbassata velocemente a  $p'$  ("2") per permettere alle bolle di nucleare. Dopo un certo tempo ( $t_{2-3}$ ) a  $p'$ , dove il grado di cura raggiunge  $X'$  ("3"), la pressione viene rilasciata lentamente a  $p_{amb}$  ("4") e, contemporaneamente, il grado di cura avanza fino ad andare a completamento ( $X = X_f$ ). Per evidenziare l'uso della densità del gas per controllare la crescita, le bolle nei riquadri in Figura 3 hanno colori che sfumano dal blu al bianco, da "3 a 4".



**Figura 3.** Schema della schiumatura a due step di depressurizzazione

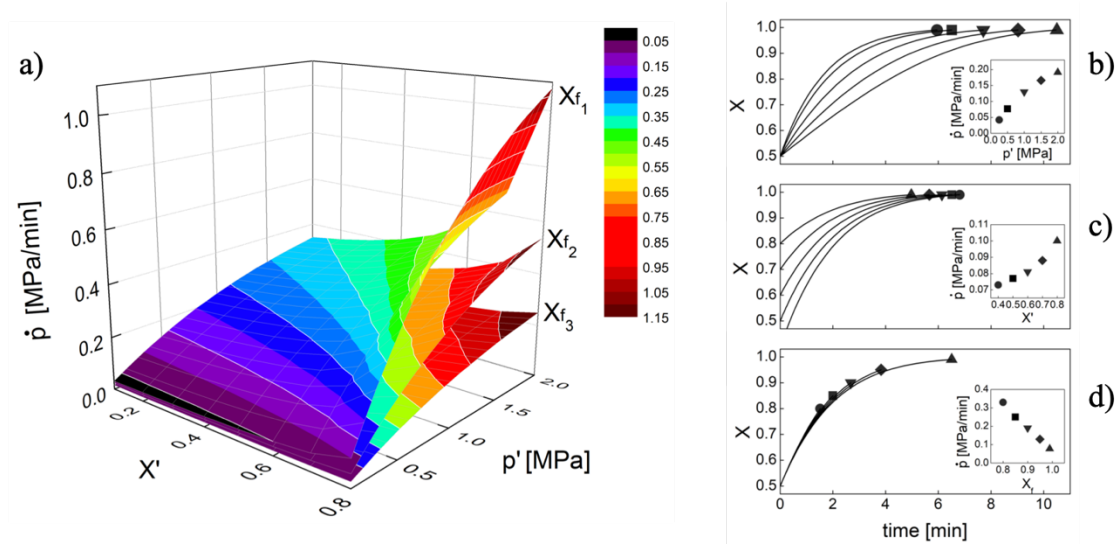
Infatti, è possibile impostare un profilo di pressione nello stadio II (percorso 3-4 in Figura 3) per raggiungere  $X_f$  nel momento stesso in cui la pressione è uguale alla pressione ambiente, a partire da  $X'$  e  $p'$ . Come prova del concetto, e poiché è anche più semplice da applicare a un'apparecchiatura, possiamo, ad esempio, diminuire linearmente la pressione (applicando una velocità di depressurizzazione costante,  $\dot{p}$ ). Per includere l'effetto della  $\bar{w}_{CO_2}$  sulla cinetica di reazione, è possibile utilizzare la seguente relazione, a temperatura costante [17]:

$$X(t) = 1 - e^{-(A e^{-(B\bar{w}_{CO_2})})t} \quad 1)$$

Mentre invece, è stato ricavato un modello che permette di stimare il valore di  $\dot{p}$  da poter applicare, dati  $X'$  e  $p'$ , per raggiungere la  $X_f$  desiderata quando  $p = p_{amb}$ :

$$\dot{p} = \frac{A}{BH} \frac{(1 - e^{-BHp'})}{\ln\left(\frac{1 - X'}{1 - X_f}\right)} \quad 2)$$

Dove  $H$  è la costante per la concentrazione media di  $CO_2$  nella fase polimerica [17]. In particolare, l'eq. (2) descrive l'effetto dei parametri di reazione,  $A$  e  $B$  nell'eq. (1), la costante di Henry,  $H$ , le condizioni iniziali ( $p'$ ,  $X'$ ) e la  $X_f$  desiderata su  $\dot{p}$ . I parametri  $A$  e  $BH$  rappresentano rispettivamente la velocità di reazione in assenza di  $CO_2$  (a pressione ambiente) e con quale comportamento la  $CO_2$  rallenta la cura del PU. L'eq. (2) mostra che  $\dot{p}$  è governata da  $A/BH$  e  $BHp'$ , che possono essere usati per ottimizzare le già citate variabili di processo per poter raggiungere una schiuma dalle proprietà desiderate. La figura 4 riporta la  $\dot{p}$  in funzione delle  $X'$  e  $p'$ , a  $X_f = 0.90, 0.95$  o  $0.99$ .



**Figure 4.** Design del secondo step di depressurizzazione come descritto dall'eq. (2). a)  $\dot{p}$  in funzione delle condizioni iniziali  $p'$  e  $X'$  a differenti  $X_{f1} = 0.90$ ,  $X_{f2} = 0.95$  e  $X_{f3} = 0.99$ ; b), c) e d)  $X(t)$  in funzione delle condizioni iniziali ( $p'$  and  $X'$ ) e della condizione finale,  $X_f$ ; b) effetto della  $p'$  ( $X' = 0.50$  e  $X_f = 0.99$ ); c) effetto della  $X'$  ( $p' = 0.5$  MPa e  $X_f = 0.99$ ); d) effetto della  $X_f$  ( $p' = 0.5$  MPa e  $X' = 0.50$ ). Gli inset riportano  $\dot{p}$  in funzione di  $p'$ ,  $X'$  e  $X_f$ .

Come ci si può aspettare,  $\dot{p}$  aumenta con  $p'$ , e quanto più è grande  $p'$ , più è grande la distanza da  $p_{amb}$ . Anche  $\dot{p}$  aumenta con  $X'$ , siccome, partendo dalla stessa  $p'$ , una più grande  $X'$  significa una minore distanza da  $X_f$ , e un tempo di reazione minore per quest'ultimo stadio. Infine,  $\dot{p}$  decresce con  $X_f$ , siccome è richiesto più tempo per raggiungere un grado di cura maggiore, ceteris paribus. L'effetto di ciascuna variabile ( $X'$ ,  $p'$ , e  $X_f$ ) sulla velocità di cura (nello stadio II) viene riportato nella Figura 4.b-d.

Questi calcoli ci hanno permesso di mettere a punto questo processo e condurre la campagna sperimentale di schiumatura a due step di depressurizzazione. La figura 5 riporta le immagini SEM di tre schiume prodotte (il programma dettagliato delle condizioni operative viene riportato in Tabella 3). In particolare, le schiume PU sono state prodotte dopo una solubilizzazione della  $CO_2$  a 4,0, 5,0 o 6,0 MPa, quindi la pressione è stata ridotta dopo 3,7 minuti dalla miscelazione delle due soluzioni poliolo/ $CO_2$  e isocianato/ $CO_2$  a 0,35, 0,46 o 0,70 MPa, rispettivamente. Il sistema di

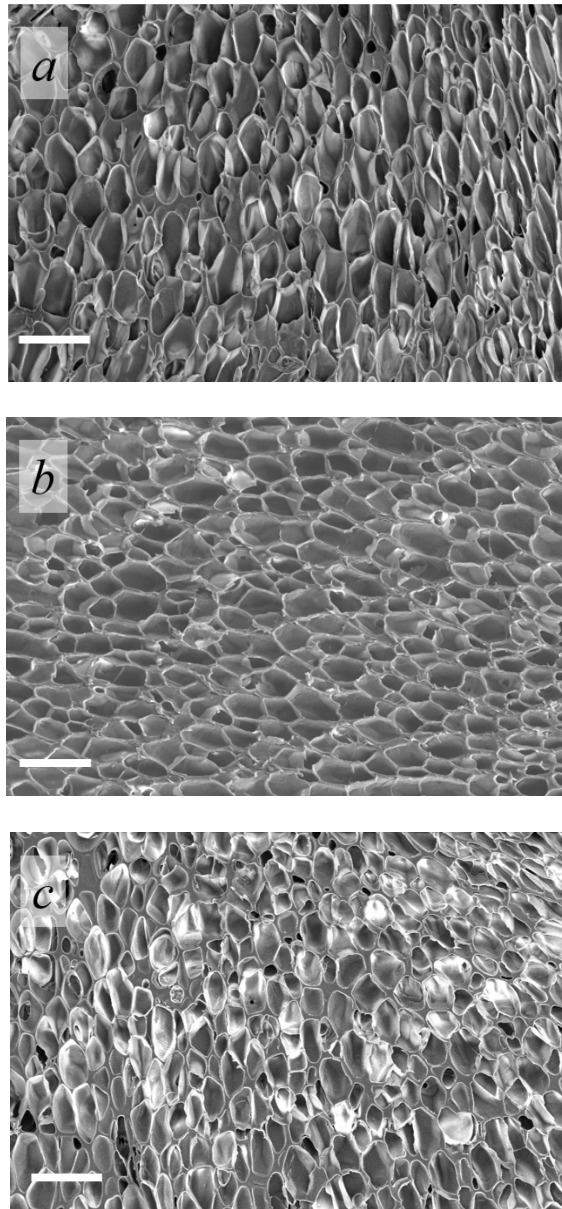
reazione viene mantenuto a questa stessa pressione per 3 minuti e infine portato a pressione ambiente alla  $\dot{p}$  calcolata dall'eq. (2). Le tre diverse condizioni di processo hanno portato il sistema a una  $X'$  pari a 0,92, 0,86 e 0,79, rispettivamente. I valori di  $\dot{p}$  dati dall'eq. (2) per portare il sistema alla pressione ambiente e a  $X_f$  sono, rispettivamente, 0.10, 0.11 e 0.13 MPa/min (Figura 5.a, b e c, rispettivamente). Come si può osservare nella Figura 5, sono state ottenute distribuzioni cellulari uniformi con dimensioni delle celle nell'intervallo 20-50  $\mu\text{m}$  e densità di schiuma finale nell'intervallo 150-240  $\text{kg/m}^3$ . Confrontando i risultati riportati nella Figura 5 e nella Tabella 3, ottenuti con la schiumatura a due step, con quelli ottenuti con l'uso della schiumatura a un unico step (vedi Figura 2) è possibile apprezzare il valore del metodo a due stadi nel raggiungimento di schiume a bassa densità con morfologie uniformi. I parametri di processo disponibili, avendo fissato il sistema poliolo/isocianato (e, dunque, anche  $A$ ,  $B$  e  $H$  nell'eq. (2), dipendenti solo dalla formulazione e dalla interazione con la  $\text{CO}_2$ ), sono:

- la concentrazione media di  $\text{CO}_2$  nella miscela di reazione;
- la pressione di  $\text{CO}_2$  ( $p_{sat}$ );
- il tempo di reazione ad alta pressione ( $t_{0-1}$ );
- la pressione intermedia dopo la prima depressurizzazione ( $p'$ );
- la velocità di depressurizzazione (da  $p_{sat}$  a  $p'$ );
- il tempo di reazione alla pressione intermedia ( $t_{2-3}$ ).

Infatti, la riduzione di pressione da  $p'$  a quell'ambiente non può essere considerata una variabile di processo, siccome è dipendente da precedenti parametri e calcolata dall'eq. (2). Allo stesso modo, il grado di cura,  $X'$ , è un risultato della storia di processo e non può quindi essere considerata come variabile di processo. Inoltre, l'uso dell'eq. (2) può aiutare nella scelta di un opportuno formulato poliolo/isocianato, siccome è stato evidenziato che  $\dot{p}$  viene governata dai gruppi  $A/BH$  e  $BHp'$ . I numerosi parametri di processo insieme alle caratteristiche del sistema poliolo/isocianato possono essere usati per ottimizzare questo processo al fine di ottenere delle schiume con delle proprietà specifiche al tipo di applicazione. Tuttavia, questo scopo, esula



dall'obiettivo di questo lavoro che vuole invece porre l'accento sull'uso innovativo di un secondo step di depressurizzazione lento e controllato per permettere la contemporanea esigenza di dover nucleare un ammontare enorme di bolle tramite depressurizzazione veloce per poi farle crescere seguendo il lento avanzamento del grado di cura.



**Figura 5.** SEM delle schiume PU ottenute mediante processo a due step di depressurizzazione. Le barre misurano 100  $\mu\text{m}$ .

**Tabella 3.** Programma delle variabili di processo e caratteristiche morfologiche delle schiume ottenute mediante processo a due step.

Campione	Fase 0-1		Fase 2-3		Fase 3-4		Celle [μm]	Densità [kg/m <sup>3</sup> ]
	$p_{sat}$ [MPa]	$t_{0-1}$ [min]	$p'$ [MPa]	$t_{2-3}$ [min]	$X'$	$\dot{p}$ [MPa/min]		
a	4.0	3.7	0.35	3	0.92	0.10	20	150
b	5.0	3.7	0.46	3	0.86	0.11	43	200
c	6.0	3.7	0.70	3	0.79	0.13	50	240

#### **4. Conclusioni**

È stato introdotto un metodo di schiumatura con gas ad alta pressione a due stadi che possono tener conto dei diversi tempi caratteristici della rapida depressurizzazione  $O(10^{-2} \text{ s})$  e della reazione di sintesi  $O(10^2 \text{ s})$  separando gli stadi di nucleazione e crescita. Il metodo, che può essere descritto come "inseguire la reazione di sintesi con la pressione", consente una crescita delicata delle bolle nucleate mediante una riduzione di pressione controllata a seguito di una prima riduzione rapida dalla pressione di saturazione ad una pressione intermedia (superiore a quella ambiente). Il modello derivato e l'equazione risultante hanno permesso di chiarire il numero di variabili indipendenti e gruppi in gioco, per una corretta selezione dei materiali e dei parametri di processo. Sono state così ottenute delle schiume poliuretatiche termoindurenti microcellulari con un diametro medio delle celle di  $20 \mu\text{m}$  e una densità di  $150 \text{ kg/m}^3$ .

## **Ringraziamenti**

Questo lavoro è stato sostenuto nell'ambito del progetto EU Life-13 ENV/IT/001238 K12.

## Riferimenti

- [1] J. Štěpek, H. Daoust, Chemical and Physical Blowing Agents, in Additives for Plastics. Polymers (Properties and Applications), Springer, New York, NY, 1983.
- [2] D. Randall, S. Lee, Outline of polyurethane chemistry, in The polyurethanes book, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2003, pp. 113-126.
- [3] D. Randall, S. Lee, Blowing agents, in The Polyurethanes Book, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2003, pp. 127-136.
- [4] C. B. Park, D. F. Baldwin, N. P. Suh, Effect of the pressure drop rate on cell nucleation in continuous processing of microcellular polymers, *Polym. Eng. Sci.* 35 (1995) 432-440. 10.1002/pen.760350509.
- [5] D. Tamaro, A. Astarita, E. Di Maio, S. Iannace, Polystyrene Foaming at High Pressure Drop Rates, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 5696-5701. 10.1021/acs.iecr.5b04911.
- [6] S. Costeux, CO<sub>2</sub>-Blown Nanocellular Foams, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014) 23. 10.1002/app.41293.
- [7] Dow Italia S.r.l., LIFE 13 ENV/IT/001238 [http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=search.dspPage&n\\_proj\\_id=5077](http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=search.dspPage&n_proj_id=5077).
- [8] B. Barron, J. Dunlap , Air frothed polyurethane foams, US Patent US3821130A (1972).
- [9] C. Fiorentini, A. C. M. Griffiths, Froth process for continuous manufacture of polyurethane foam slab-stocks, US Patent US5665287A (1993).
- [10] E. Di Maio, E. Kiran, Foaming of polymers with supercritical fluids and perspectives on the current knowledge gaps and challenges, *J. Supercrit. Fluids* 134 (2018) 157-166. 10.1016/j.supflu.2017.11.013.
- [11] R. Eiben, W. Ebeling, H. M. Sulzbach, R. Raffel , Method and device for the production of foam using carbon dioxide dissolved under pressure, US Patent US5883143A (1998).
- [12] S. Lindner, W. Friederichs, R. Strey, T. Sottmann, E. Khazova, L. Kramer, V. Dahl, A. Chalbi , Process for producing a polyurethane foam by means of supercritical or near-critical blowing agent. US Patent US9139683B2 (2009).
- [13] M. Fricke, M. Schütte, T. M. Staudt, C. Holtze, S. Koch, F. Bartels, Micro-emulsions, WIPO (PCT) Patent WO2013026813A1 (2011).
- [14] Z. Yang, T. Liu, D. Hu, Z. Xu, L. Zhao, Foaming window for preparation of microcellular rigid polyurethanes using supercritical carbon dioxide as

- blowing agent, *J. Supercrit. Fluids* 147 (2019) 254-262. 10.1016/j.supflu.2018.11.001.
- [15] M. R. Di Caprio, G. Dal Poggetto, M. G. Pastore Carbone, E. Di Maio, S. Cavalca, V. Parenti, S. Iannace, Polyether polyol/CO<sub>2</sub> solutions: Solubility, mutual diffusivity, specific volume and interfacial tension by coupled gravimetry-Axisymmetric Drop Shape Analysis, *Fluid Phase Equilib.* 425 (2016) 342-350. 10.1016/j.fluid.2016.06.023.
- [16] M. R. Di Caprio, B. Immirzi, E. Di Maio, S. Cavalca, V. Parenti, S. Iannace, G. Mensitieri, Mass transport and physical properties of polymeric methylene diphenyl diisocyanate/CO<sub>2</sub> solutions, *Fluid Phase Equilib.* 456 (2018) 116-123. 10.1016/j.fluid.2017.10.018.
- [17] M. R. Di Caprio, C. Brondi, E. Di Maio, T. Mosciatti, S. Cavalca, V. Parenti, S. Iannace, G. Mensitieri, P. Musto, Polyurethane synthesis under high-pressure CO<sub>2</sub>, a FT-NIR study, *Eur. Polym. J.* 115 (2019) 364-374. 10.1016/j.eurpolymj.2019.03.047.
- [18] M. R. Di Caprio, D. Tammaro, E. Di Maio, S. Cavalca, V. Parenti, A. Fangareggi, S. Iannace, A pressure vessel for studying gas foaming of thermosetting polymers: sorption, synthesis and processing, *Polym. Test.* 62 (2017) 137-142. 10.1016/j.polymertesting.2017.06.019.
- [19] ASTM D792: Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement.
- [20] J. B. Bao, T. Liu, L. Zhao, G.-H. Hu, A two-step depressurization batch process for the formation of bi-modal cell structure polystyrene foams using scCO<sub>2</sub>, *J. Supercrit. Fluids*, 55 (2011) 1104-1114. 10.1016/j.supflu.2010.09.032.