

Progetto GRIPALP n. ITAT1074

Relazione finale

1	WP4 – MATERIALI E TECNOLOGIE	3
1.1	Introduzione	3
1.2	Obiettivi	3
1.3	Approccio sperimentale	4
1.4	Poliuretani fossil-based	5
1.4.2	Analisi degli additivi	10
	Caratterizzazione dei poliuretani elastomerici fossil-based	14
	Caratterizzazione chimica: Analisi FT-IR	14
	Caratterizzazione termica: DSC	22
	Caratterizzazione fisica: Misure di densità	31
	Caratterizzazione meccanica: Resistenza alla lacerazione	34
	Relazione tra proprietà	38
1.5	Caratterizzazione dei poliuretani elastomerici fossil-based con aggiunta di poliolo da riciclo	Errore. Il
	segnalibro non è definito.	
	Scelta della formulazione migliore	41
	Caratterizzazione chimica	49
	Caratterizzazione fisica e meccanica	52
	Relazione tra proprietà	58

WP4 – Materiali e tecnologie

1.1 Introduzione

Nella pratica degli sport alpinistici l'utilizzo di un'attrezzatura adeguata è fondamentale per non incorrere in lesioni o traumi. Quando si parla di attrezzatura sportiva infatti si raccolgono un numero notevole di elementi che hanno il compito di proteggere l'utilizzatore e tra questi possiamo trovare anche le scarpe. Esse costituiscono infatti un vera e propria protezione per chi le indossa contro lo scivolamento su diversi terreni, causa più comune di incidenti e infortuni in montagna. Per questo motivo, all'interno del Work Package 4 del progetto GRIPALP si è deciso di valutare la resistenza allo scivolamento della gomma vulcanizzata, materiale comunemente utilizzati per la produzione di soles, e dei materiali prodotti in laboratorio.

Oltre a questa analisi, si è anche prestata attenzione all'usura delle soles, cercando di quantificare la quantità di microplastiche prodotte durante l'utilizzo del prodotto, in modo tale da definire l'impatto ambientale dei materiali scelti.

1.2 Obiettivi

L'obiettivo principale del progetto è lo sviluppo di una nuova classe di soles performanti per le calzature utilizzate negli sport alpini che siano in grado di rispondere alle esigenze di mercato su più fronti:

- Sicurezza dell'utilizzatore: grazie ai materiali scelti per garantire maggiore stabilità e minore scivolamento all'utilizzatore finale;
- Impatto ambientale: scelta di materiali con migliorate performance all'usura per aumentare la durabilità delle soles e adeguata riciclabilità, oltre alla diminuzione della creazione di microplastiche che vengono immesse nell'ambiente.

1.3 Stato dell'arte

Per valutare se i materiali selezionati potessero avere delle applicazioni nell'industria calzaturiera si è reso necessario analizzare i materiali utilizzati comunemente per la produzione di soles di scarpe da montagna. Questi prodotti richiedono delle performance elevate essendo usate in ambienti e temperature molto spesso ostili. I materiali che permettono di avere ciò sono principalmente gomme vulcanizzate, elastomeri che subiscono il processo di vulcanizzazione e caratterizzati da buone proprietà meccaniche.

Per capire gli standard al quale il nostro materiale deve avvicinarsi si è deciso di effettuare dei test su soles già formate e presenti in commercio per avere dei dati precisi su alcune proprietà di elevata importanza come durezza, resistenza allo scivolamento, resistenza all'abrasione e resistenza alla lacerazione.

Le analisi sono state fatte su due soles utilizzate per due diverse applicazioni; la prima è una suola usata per l'avvicinamento che chiameremo riferimento 1 mentre la seconda è una suola da alpinismo che chiameremo

riferimento 2. Il fatto che vengano usate per due scopi differenti porta queste soles ad essere ottenute con dei materiali uguali ma lavorati in maniera diversa per ottenere proprietà meccaniche differenti.

Per il riferimento 1 e il riferimento 2 i dati raccolti dalle analisi effettuate sono riportati rispettivamente in Tabella 1 e in Tabella 2.

Tabella 1 – Valori ottenuti dai test di durezza, resistenza all’abrasione, resistenza alla lacerazione e resistenza allo scivolamento della suola di riferimento 1 (Alpinismo)

Riferimento 1 – Alpinismo (climbing)		
Proprietà	Valore	Deviazione Standard
Durezza SHORE A	68,8	1,3
Perdita volumetrica (resistenza all’abrasione)	244,9	17,17
Resistenza alla lacerazione	65,88	0,98
Coefficiente di attrito statico (resistenza allo scivolamento)	1,25	0,04
Coefficiente di attrito dinamico (resistenza allo scivolamento)	1,1	0,03

Tabella 2 - Valori ottenuti dai test di durezza, resistenza all’abrasione, resistenza alla lacerazione e resistenza allo scivolamento della suola di riferimento 2 (Avvicinamento)

Riferimento 2 – Avvicinamento (Approach-Mountaneering)		
Proprietà	Valore	Deviazione Standard
Durezza SHORE A	79,4	1,52
Perdita volumetrica (resistenza all’abrasione)	126,37	18,14
Resistenza alla lacerazione	64,35	1,45
Coefficiente di attrito statico (resistenza allo scivolamento)	1,13	0,03
Coefficiente di attrito dinamico (resistenza allo scivolamento)	1,00	0,06

I dati ottenuti da queste prove sono stati poi utili per confrontare i materiali prodotti in laboratorio e valutare se questi fossero migliori o peggiori di quelli in commercio.

1.4 Approccio sperimentale

Come prima cosa è stato necessario delineare un approccio sperimentale in modo da definire i vari step da seguire durante questa fase. Si è quindi deciso di partire con l’analisi dei materiali fossil-based andando ad

ottimizzare il processo di produzione e ad indagare quali fossero le cariche migliori per ottenere le performance adatte alle applicazioni richieste.

Per quanto riguarda il processo di ottimizzazione della produzione si è visto necessario riadattare la tecnologia RIM (Reaction Injection Moulding) agli ambienti di laboratorio, smontando i vari passaggi della pratica industriale e semplificandoli per poterli riprodurre manualmente. L'analisi dei filler invece si è resa indispensabile per la ricerca delle cariche più adatte sia al materiale che alle applicazioni, riducendo così l'ampia scelta a poche tipologie di materiali.

Nella seconda fase invece, le formulazioni studiate sono state modificate sostituendo una parte di poliolo vergine con poliolo da riciclo. Ciò ha richiesto uno studio sulla reattività delle formulazioni al variare della percentuale di quest'ultimo, permettendoci di capire quale fosse la quantità massima di poliolo riciclato da poter aggiungere garantendo comunque le performance richieste per le applicazioni scelte. Le formulazioni migliori ottenute in questa fase sono state poi additivate con i filler, risultanti dalla scrematura fatta nella prima fase, e successivamente caratterizzate.

1.5 Poliuretani fossil-based

1.4.1 Ottimizzazione del processo di produzione

Al fine di adattare la tecnologia RIM alle esigenze del laboratorio, si è dovuto studiare un sistema ottimale di miscelazione e colata nello stampo poi adottati in questo studio. Ciò è stato necessario anche per garantire l'ottenimento di un prodotto che avesse le stesse caratteristiche riportate da scheda tecnica e che viene normalmente ottenuto tramite Reaction Injection Molding.

Le analisi preliminari fatte sui materiali non caricati sono servite a capire quanto formulato fosse necessario utilizzare al fine di ottenere un buon riempimento dello stampo e una densità adeguata, quanto catalizzatore aggiungere per avere una buona reattività e se fossero necessari ulteriori passaggi per evitare difetti sulle lastre prodotte.

Lo stampo utilizzato per l'ottenimento delle lastre di materiale da caratterizzare è mostrato in Figura 1 ha dimensioni 27 cm in lunghezza, 21 cm in larghezza e presenta due differenti spessori: uno di 1 cm che ricopre un'area di 21x4,4 cm, mentre la restante ha uno spessore di 0,4 cm.



Figura 1 - Stampo utilizzato per la produzione dei campioni

Dopo numerosi tentativi si è riusciti ad elaborare un processo di produzione ottimizzato per il materiale privo di carica che prevede i seguenti step:

- Preriscaldamento dei reagenti e dello stampo;
- Miscelazione del poliolo con il catalizzatore;
- Breve fase di degasaggio del composto ottenuto in modo da eliminare l'aria inglobata nello step precedente;
- Miscelazione finale del sistema poliolo/isocianato;
- Maturazione in stufa del campione ottenuto per permettere alla reazione di concludersi.

Per quanto riguarda i materiali additivati è stato necessario effettuare uno studio sulla dispersione della carica nella matrice con diversi metodi, in modo tale da capire quale fosse quello che garantiva una distribuzione omogenea dei filler all'interno del poliolo.

Per fare ciò si è in prima battuta analizzata la variazione della viscosità al variare della carica aggiunta e della temperatura tramite prove di viscosità con viscosimetro Brookfield, strumento digitale per la misura della viscosità di fluidi allo stato liquido. Esso basa la misurazione sulla rotazione a velocità angolare costante di una girante (un cilindro o un disco), all'interno di un fluido contenuto in una camera cilindrica e registra il momento torcente necessario a vincere la resistenza al moto del fluido e la correla successivamente alla viscosità.

Oltre a questo studio è stato necessario capire in quale dei due reagenti partecipanti alla reazione del poliuretano aggiungere le cariche, valutandone la loro viscosità ed eventuali reazioni indesiderate durante questa fase. Proprio per il secondo motivo la scelta è ricaduta sull'aggiunta delle cariche nel poliolo perché, nel caso dell'isocianato, l'umidità residua presente nelle cariche innescava una reazione con questo reagente compromettendo la reattività necessaria per la produzione del poliuretano. Inoltre, per disperdere le cariche si è reso indispensabile l'utilizzo di macchinari, come l'omogeneizzatore, che provocano un incremento della

temperatura della miscela e nel caso dell'isocianato, questo aumento di temperatura riduceva la reattività dello stesso inficiando la resa sulla produzione del poliuretano.

Dalle analisi sulla viscosità è stato possibile anche valutare la percentuale di carica massima da additivare in modo tale da non avere un elevato incremento della viscosità del formulato e allo stesso tempo ottenere delle buone prestazioni meccaniche.

Le percentuali indagate sono state il 2%, il 4% e il 10% di carica aggiunta sul poliolo.

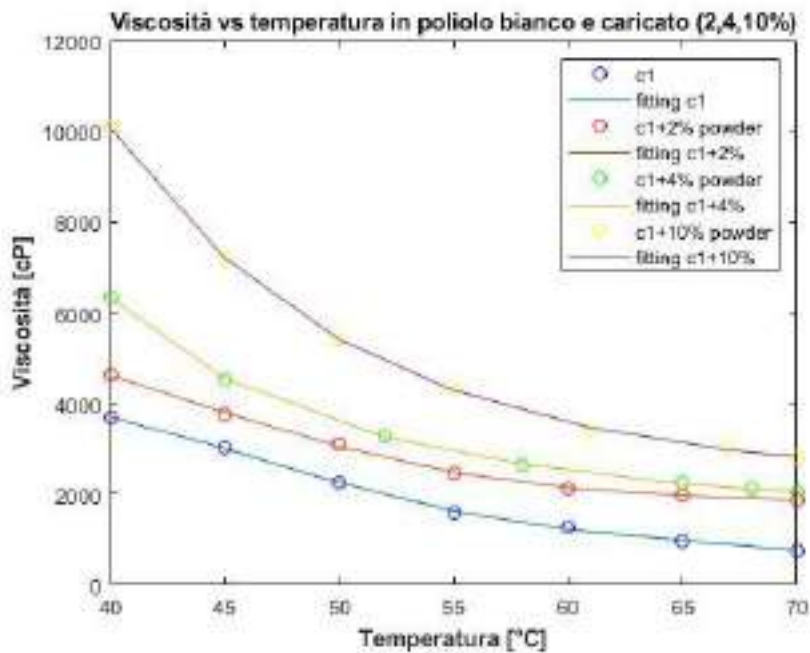


Figura 2 - Interpolazione polinomiale delle viscosità a diverse temperature e con diverse % di carica

Come si può notare dal grafico in Figura 2 l'effetto della variazione di viscosità è poco marcato per il 2% e il 4% mentre per il 10% è più rilevante. Per la prima coppia di percentuali si è potuto quindi lavorare a temperature più basse per ottenere una viscosità ottimale per le lavorazioni successive mentre per il 10% di carica aggiunta, il raggiungimento di una viscosità ottimale è stato possibile solo lavorando a temperature più elevate.

Dalle analisi dei dati risultati dalle prove meccaniche svolte nei campioni con diverse percentuali di carica si è deciso di escludere la terza percentuale scelta perché, non ha evidenziato particolari miglioramenti per quanto riguarda le proprietà meccaniche, ma al contrario si è potuto riscontrare un decadimento di queste ultime (oltre a imporre delle temperature maggiori per ottenere una buona viscosità).

Conclusasi la fase di indagine sulla variazione di viscosità, si è passati al vaglio delle possibili metodologie da utilizzare per la dispersione delle cariche nel poliolo. Le possibilità prese in considerazione sono state l'utilizzo di un agitatore meccanico e l'utilizzo di un omogeneizzatore meccanico ad elevata shear rate.

Dopo una serie di prove utilizzando questi due macchinari, si è valutato, tramite analisi SEM e prove di lacerazione, quale fosse il metodo più adatto ai nostri scopi. Il SEM consente la caratterizzazione morfologica dei materiali utilizzando come sorgente di radiazione un fascio di elettroni, ottenendo una risoluzione di alcuni ordini di grandezza. Permettendo di avere anche una buona profondità di campo, esso garantisce dunque elevati ingrandimenti e buona tridimensionalità delle immagini. La prova di lacerazione invece consiste nel mettere a trazione il provino che presenta un intaglio sul tratto utile fino a che quest'ultimo non arriva a rottura. Da questa prova viene valutata la resistenza alla lacerazione che viene definita come il rapporto tra la massima forza applicata per lacerare il provino e lo spessore del provino stesso.

Dai dati ottenuti dalla prova di lacerazione si è potuto riscontrare come l'omogeneizzatore permettesse di ottenere una migliore resistenza, indice di una maggiore dispersione per mezzo di omogeneizzatore. Questa tesi è stata poi successivamente avvalorata dalle immagini SEM (Figura.3) che ci hanno permesso di vedere come, nel caso del miscelatore meccanico il campione presentasse meno zone con nodi di cella che favoriscono una maggiore resistenza del materiale.

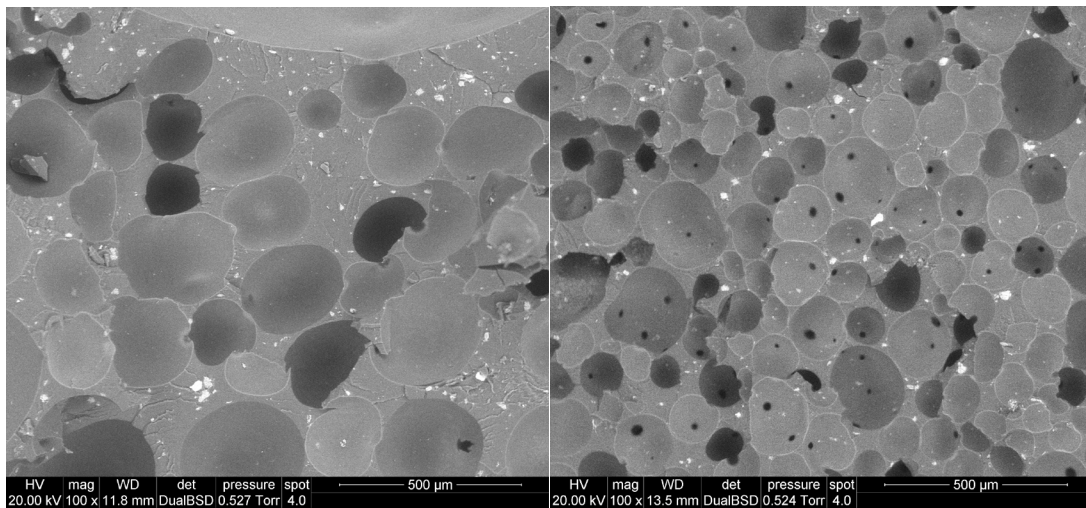
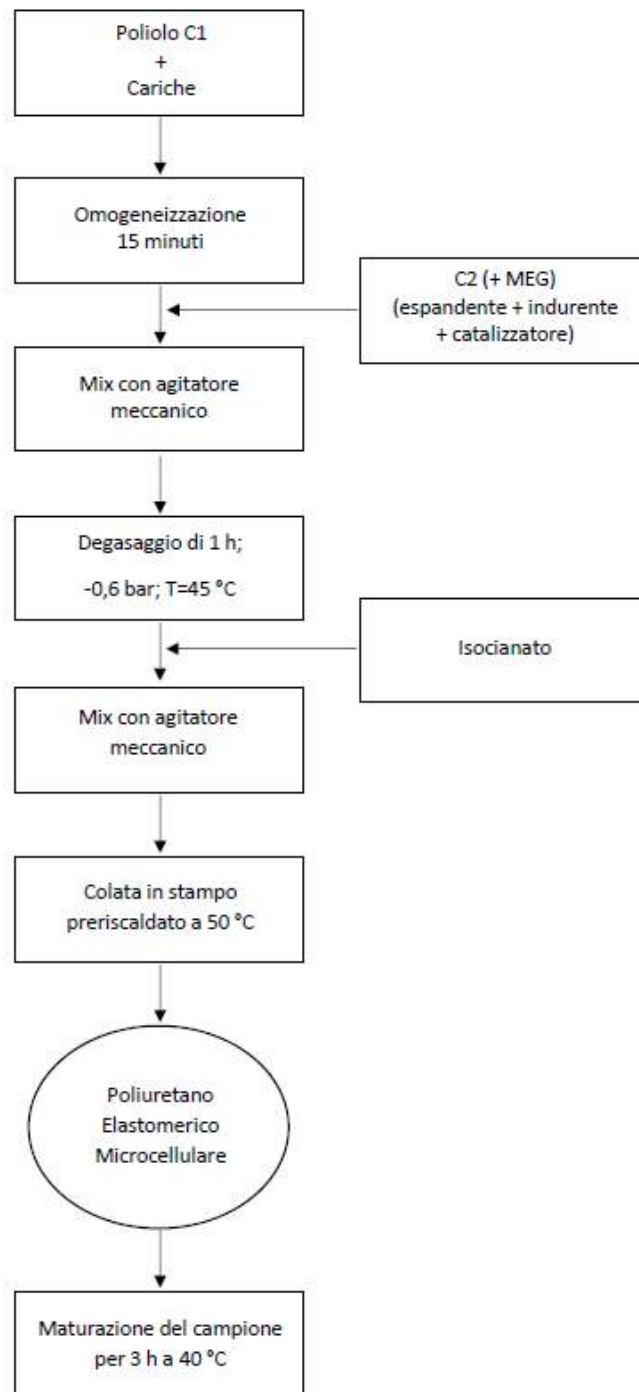


Figura.3 - Campioni di formulato A additivati con dellite HPS al 4% analizzati all'ESEM; a sinistra la dispersione è avvenuta per mezzo di omogeneizzatore, a destra per mezzo di miscelatore meccanico.

Una volta completata l'omogeneizzazione e risultato necessario procedere ad una fase di degasaggio del composto. Dal momento che la fase di omogeneizzazione non viene effettuata in vuoto, il poliuretano ottenuto mostra un forte inglobamento di aria, che si traduce nella presenza di bolle. Queste ultime, se non rimosse, vengono a creare dei difetti strutturali nel provino indurito generando risultati non adeguati alle prove di

caratterizzazione. Per questo motivo si è scelto di incrementare il tempo di permanenza del formulato ottenuto in stufa sottovuoto per garantire la rimozione delle bolle presenti.

Dopo queste prove si è riusciti ad ottenere un procedimento definitivo per l'ottenimento dei campioni che viene descritto dallo schema di flusso sottostante, riportando tutti i passaggi descritti precedentemente.



1.4.2 Analisi degli additivi

Tra i vari additivi possibili sono stati scelti:

- Cellulosa microcristallina;
- Fibre di cellulosa;
- Dellite HPS;
- Alluminosilicato;
- Zirconia.

Per valutare quale di questi filler permettesse di ottenere delle performance migliori, si è scelto di additivare due diverse formulazioni, la A e la B, aggiungendo il 2 o il 4% di carica, quantità ottimale emersa dagli studi precedentemente descritti. I poliuretani microcellulari prodotti sono stati quindi sottoposti ad una serie di analisi volte alla loro caratterizzazione meccanica al fine di valutare quali fossero le cariche che permettevano di ottenere le migliori performance.

Caratterizzazione meccanica

Per quanto riguarda la caratterizzazione meccanica si sono effettuate tre diverse prove:

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

Resistenza alla lacerazione

Per effettuare la prova di lacerazione si è seguita la normativa UNI ISO 34-1, descritta brevemente precedentemente. Dai test effettuati sui campioni si sono riscontrate le seguenti evidenze, visibili nel grafico di Figura 4:

- i campioni caricati con cellulose (microcristallina e fibre a diverse percentuali) presentano, nel caso del formulato A le stesse performance degli altri additivi tradizionali, mentre per il formulato B presentano delle performance migliori;
- il materiale di riferimento (grigio) risulta avere una maggiore resistenza alla lacerazione rispetto ai campioni di poliuretano elastomerico caricati con qualsiasi tipologia di filler.

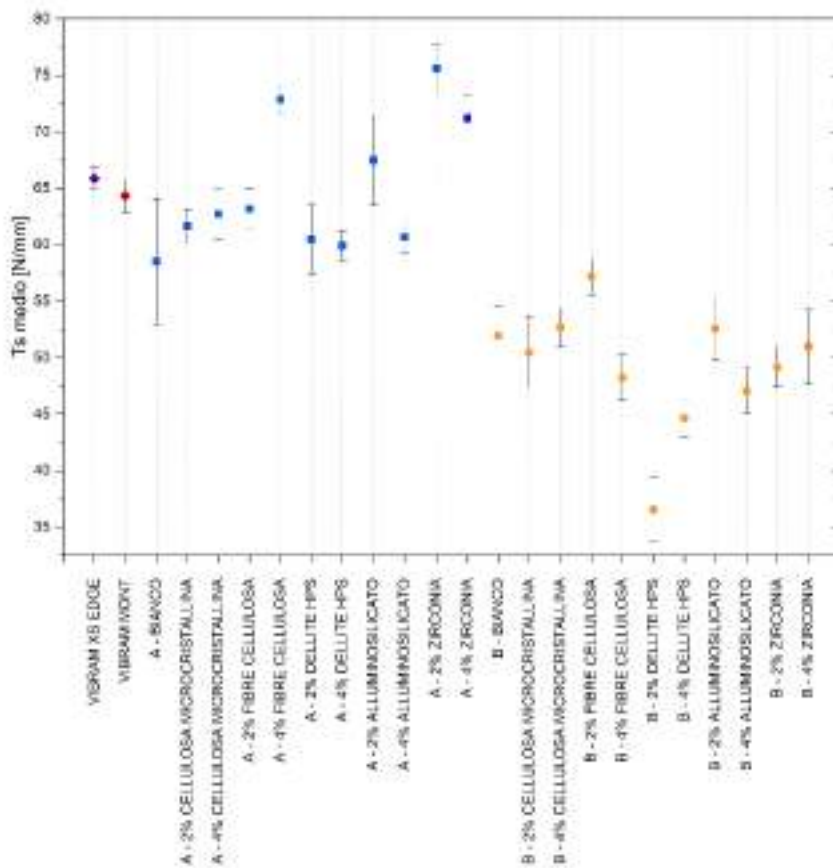


Figura 4 - Grafico rappresentante la resistenza alla lacerazione dei campioni prodotti con il formulato A (blu) e con il formulato B (arancio) con diversi additivi a diverse percentuali; in viola viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento 1 e in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento 2.

Resistenza all'abrasione

La prova di resistenza all'abrasione sui campioni segue la normativa ISO 4649. Per questa prova si utilizza un dispositivo a tamburo rotante coperto da carta abrasiva che simula l'usura del materiale durante il suo utilizzo, permettendo di valutare sia la quantità di materiale perso sia la durabilità. Per quantificare la resistenza all'abrasione si fa riferimento alla perdita volumetrica; si considera dunque la perdita di massa rispetto alla densità sia del campione testato che di un provino di riferimento specifico. Minore è la perdita volumetrica del campione testato, maggiore risulta la sua resistenza all'abrasione. Dal grafico di Figura 5 si evince che:

- il materiale di riferimento (grigio) presenta una perdita volumetrica molto superiore ai formulati poliuretanicici caricati con qualsiasi tipologia di filler;
- i campioni caricati con cellulose (microcristallina e fibre a diverse percentuali) presentano, nel caso del formulato A le stesse performance degli altri additivi tradizionali, mentre per il formulato B presentano delle performance migliori;

- i campioni sia di formulato A che di formulato B caricati con cellulosa dimostrano avere una perdita volumetrica minore rispetto ai rispettivi campioni di riferimento bianchi.

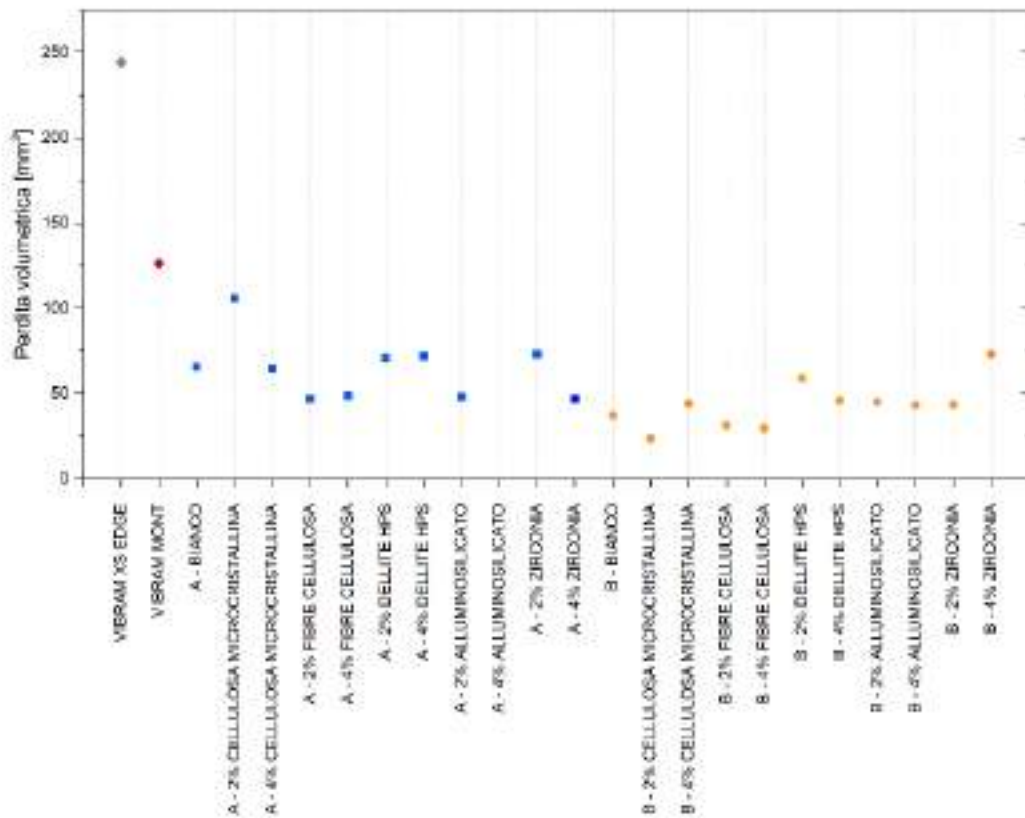


Figura 5 - Grafico rappresentante la perdita volumetrica dei campioni prodotti con il formulato A (blu) e con il formulato B (arancio) con diversi additivi a diverse percentuali; in viola viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento 1 e in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento 2.

Per quanto riguarda le migliori performance ottenute dall'aggiunta di cellulosa, questo può essere dovuto alla compatibilità riscontrata tra la matrice poliuretanica e la cellulosa stessa, grazie ai numerosi gruppi ossidrilici presenti in quest'ultima. Il leggero aumento di abrasione nei campioni caricati al 4% rispetto a quelli caricati al 2% potrebbe essere dovuto alla saturazione del riempitivo.

Resistenza allo scivolamento

La prova di resistenza allo scivolamento è stata effettuata grazie all'adattamento della strumentazione abitualmente in uso per scarpe formate, quindi complete di carroarmato. L'adattamento in questione riguarda quindi la morfologia dei campioni testati; i provini utilizzati, infatti, sono privi della struttura tipica di una suola di scarpe. Per poter formulare la metodologia di prova si è preceduto definendo:

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

Le due variabili sopra elencate sono dipendenti tra loro e dipendenti dalla strumentazione di prova, ossia dalla forza verticale che la macchina è in grado di esercitare durante la prova.

Grazie all'analisi di alcune pubblicazioni scientifiche riguardanti lo studio di forze ad aree di contatto delle suole delle scarpe durante l'attività di camminata e corsa, si sono scelte, grazie anche all'aiuto del dipartimento di scienze dello sport dell'Università di Innsbruck, i valori di area e di pressione. La prova è stata quindi eseguita con due diversi carichi applicati, 400 N e 245 N, su provini venti dimensioni 55x20 mm. Dalla prova di resistenza allo scivolamento si ottengono due valori per ogni campione testato: K_s , il coefficiente di attrito statico, e K_d , il coefficiente di attrito dinamico. K_s viene rappresentato nei grafici sotto riportati come una forma piena, mentre K_d come una forma vuota. Il coefficiente di attrito statico in genere risulta avere un valore maggiore rispetto al coefficiente di attrito dinamico. Maggiori risultano essere i coefficienti di attrito statico e dinamico, maggiore è la resistenza allo scivolamento data dal materiale. Applicando una forza verticale di 400 N i risultati ottenuti non sono significativi mentre con una forza verticale di 245 N si ottengono differenze sostanziali tra i diversi materiali. In questo caso è evidente una maggiore dispersione nei valori ottenuti dai test effettuati sui diversi campioni.

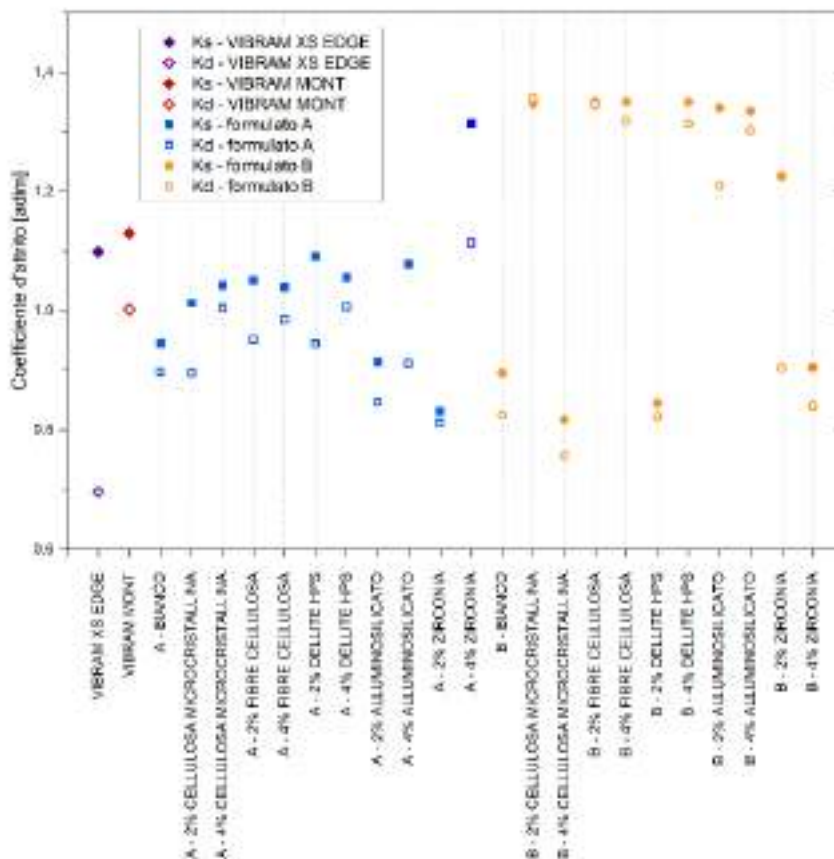


Figura 6 - Grafico rappresentante la resistenza allo scivolamento dei campioni prodotti con il formulato A (blu) e con il formulato B (arancio) con diversi additivi a diverse percentuali; in viola

viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento 1 e in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento 2.

In generale si può vedere dal grafico di Figura 6:

- i campioni caricati con cellulose (microcristallina e fibre a diverse percentuali) presentano, nel caso del formulato A le stesse performance degli altri additivi tradizionali, mentre per il formulato B presentano delle performance migliori;
- i campioni caricati risultano avere maggior resistenza allo scivolamento rispetto ai rispettivi riferimenti bianchi;
- il materiale di riferimento presenta un coefficiente di attrito statico intermedio rispetto ai valori ottenuti dai materiali A e B caricati.

Unendo i risultati ottenuti dalle analisi meccaniche, si è deciso di concentrarsi solo sulla cellulosa, sia microcristallina sia sottoforma di fibre, e di mantenere anche la zirconia per i poliuretani fossil-based in modo da avere un ulteriore confronto tra cariche di diversa tipologia.

1.4.3 Caratterizzazione dei poliuretani elastomerici fossil-based

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

Esse verranno chiamate:

- Poliolo A
- Poliolo B
- Poliolo C

Queste sono composte tutte da due componenti: il primo, chiamato C1, è il poliolo a base poliestere mentre il secondo, chiamato C2 è una miscela acquosa. Per ogni poliolo elencato sopra, il componente C1 è uguale per il poliolo A e il poliolo B ma è diverso per il poliolo C, mentre per quanto riguarda il componente C2, esso è diverso per tutti i polioli.

Il poliolo A è quindi così composto:

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

Il poliolo B è così composto:

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

Infine il poliolo C è composto come:

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

Sono riportate in Tabella 3 le proprietà fisico-chimiche del poliolo C1, comune per il poliolo A e per il poliolo B e in Figura 7 lo spettro IR ricavato.

Tabella 3 - Proprietà del reagente C1 fornite da scheda tecnica

Parametro	Valore tipico	Unità di misura
Aspetto a temperatura ambiente	Solido/semiliquido	-
Punto di fusione	80	°C
Tempo di fusione del materiale semisolido	12	hrs
Tempo di fusione del materiale solido	24	hrs
Viscosità a 35 °C	2000 ± 500	mPa·s
Densità alla temperatura di lavoro	1,17	g/cm ³
Temperatura di lavoro	40-45	°C
NOH	55	mg _{KOH} /g

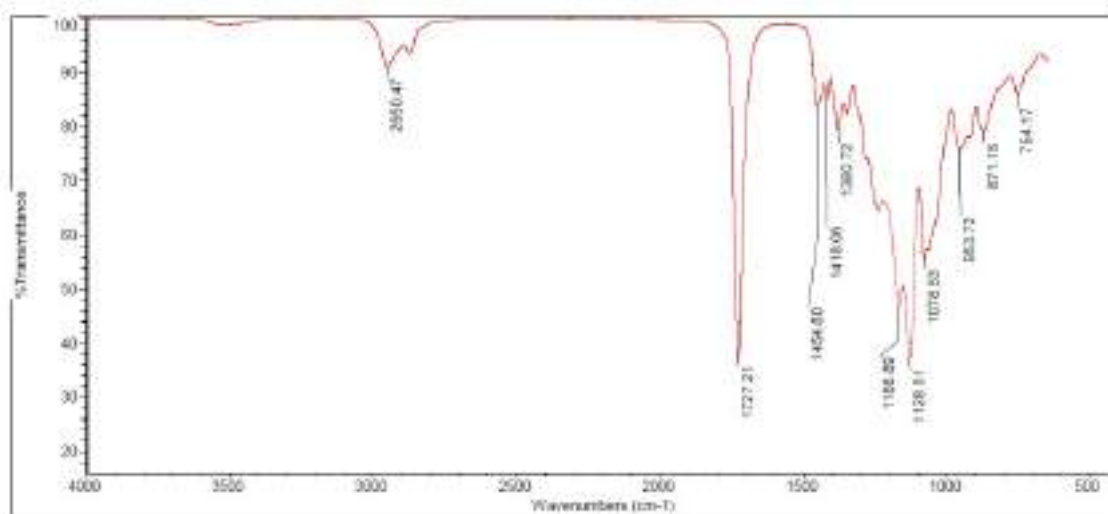


Figura 7 - Spettro IR ricavato dall'analisi di C1

In Tabella 4 invece vengono riportare le proprietà fisico-chimiche del poliolo C1(C) e in Figura 8 lo spettro IR ricavato.

Tabella 4 - Proprietà del reagente C1(C) fornite da scheda tecnica

Parametro	Valore tipico	Unità di misura
Densità a 25 °C	1,150	Kg/m ³
Temperatura di lavoro	40-45	°C
NOH	57	mg _{KOH} /g

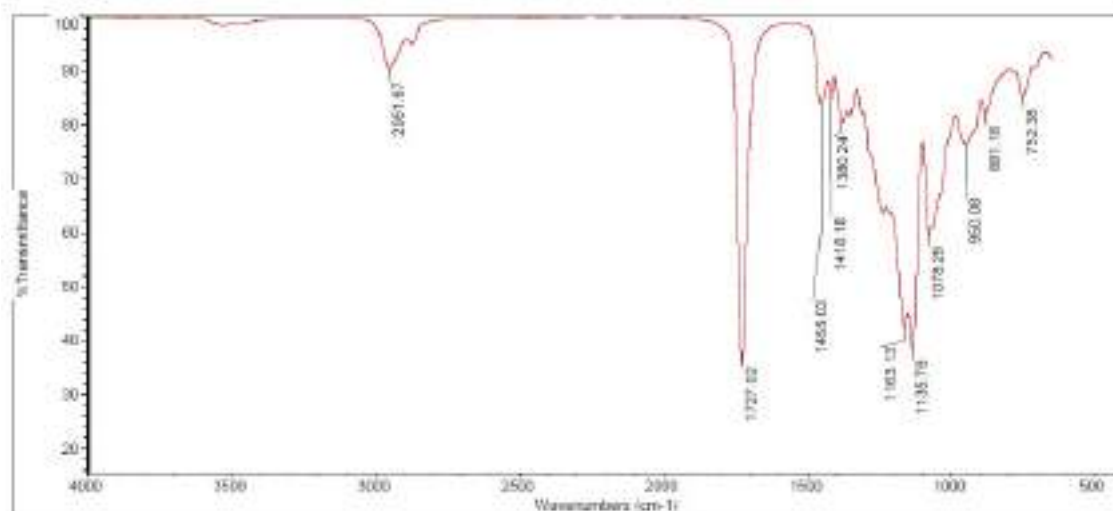


Figura 8 - Spettro IR ricavato dall'analisi di C1 (C)

Il secondo componente chiamato C2, è differente in ogni poliolo ma risulta tuttavia costituito sempre da acqua (che è l'espandente chimico della reazione), catalizzatore amminico e chain extender. In Figura 9 vengono mostrati gli spettri IR per il C2(A), il C2(B) e il C2(C).

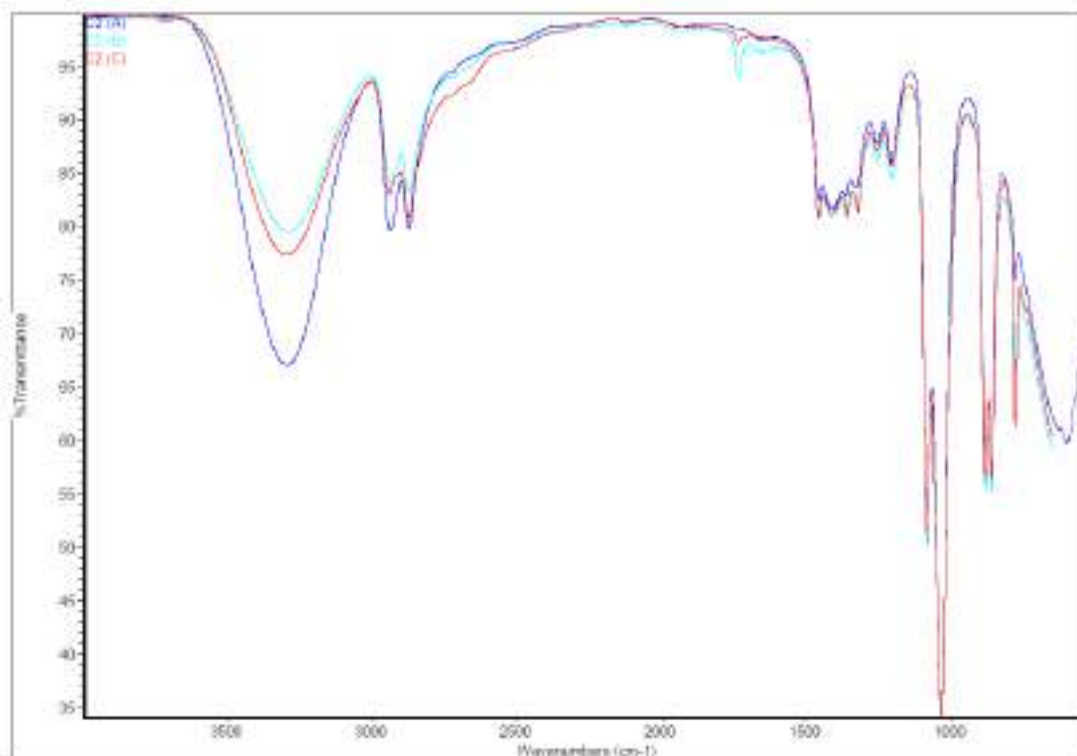


Figura 9 - Spettri IR sovrapposti ottenuti dall'analisi di C2(A), C2(B) e C2(C)

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

I tre polioli appena descritti vengono poi miscelati con un prepolimero a base isocianato e quello impiegato in questo lavoro deriva da oligomeri del difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI), ottenuti per reazione con polioli poliesteri. In questo caso, l'isocianato utilizzato è uguale per il poliolo A e il poliolo B e differente invece per il poliolo C.

Si riportano in Tabella 5 le proprietà chimico-fisiche del prepolimero utilizzato per produrre il poliuretano elastomerico a partire dal poliolo A e dal poliolo B che chiameremo prepolimero 1 e di seguito viene mostrato il suo spettro IR (Figura 10).

Tabella 5 - Proprietà del prepolimero 1 utilizzato per il poliolo A e il poliolo B fornite da scheda tecnica

Parametro	Valore tipico	Unità di misura
Aspetto a temperatura ambiente	Liquido	-
Punto di fusione	80	°C
Tempo di fusione del materiale semiliquido	12	hrs

Tempo di fusione del materiale solido	24	hrs
Viscosità a 35 °C	700 ± 50	mPa·s
Densità alla temperatura di lavoro	1,19	g/cm ³
Temperatura di lavoro	30 - 35	°C
NCO	16	%

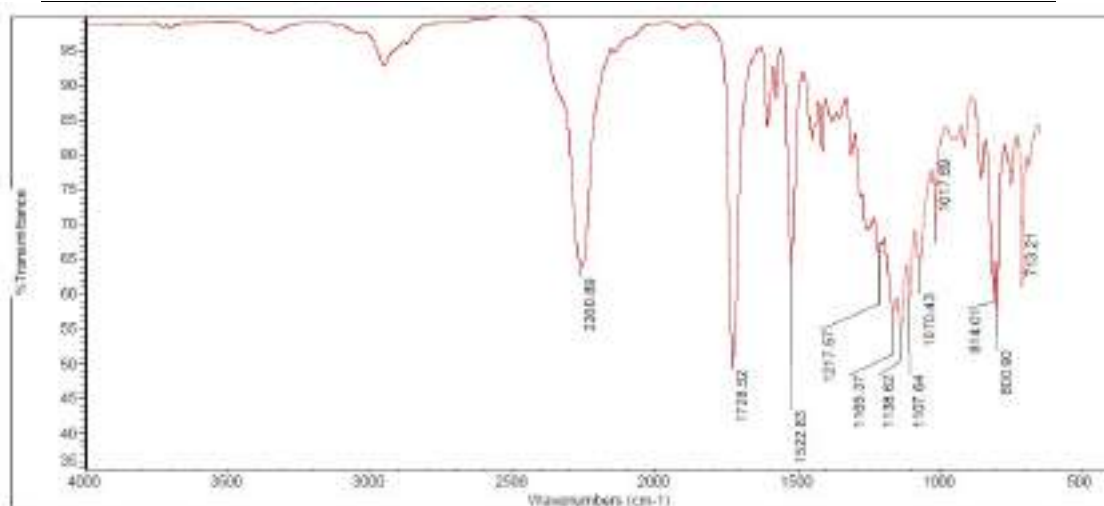


Figura 10 - Spettro IR ottenuto dall'analisi del prepolimero 1

Per quanto riguarda invece la miscela di prepolimero utilizzata con il poliolo C, in Tabella 6 vengono riportare le proprietà chimico-fisiche fornite da scheda tecnica, che chiameremo prepolimero 2 e di seguito viene mostrato il suo spettro IR (Figura 11).

Tabella 6 - Proprietà del prepolimero 2 utilizzato per il poliolo C fornite da scheda tecnica

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

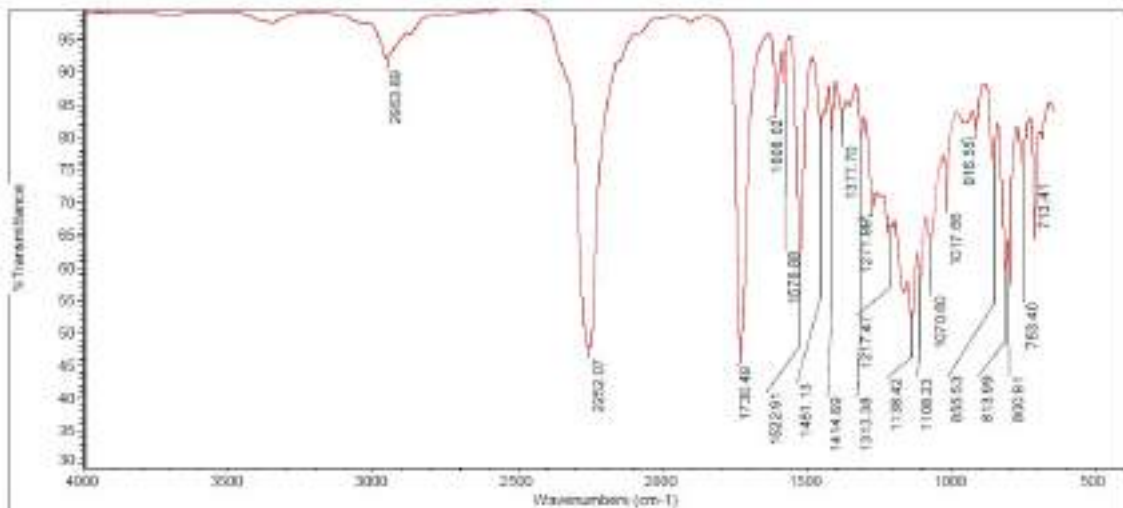


Figura 11 - Spettro IR ottenuto dall'analisi del prepolimero 2

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

In entrambi i casi, la quantità di isocianato da aggiungere alla miscela di polioli è fornita da scheda tecnica del formulato. Dalla miscela di polioli e isocianato descritti precedentemente, si ottengono tre diversi poliuretani elastomerici microcellulari che verranno chiamati:

- Formulato A
- Formulato B
- Formulato C

Per il dosaggio dei componenti che servono per la preparazione del formulato A si può seguire la Tabella 7:

Tabella 7 - Dosaggio e mixing ratio per la formulazione di A

Poliolo A	=	<i>C1</i> 100,00 p.b.w.	+	<i>C2 (A)</i> 11,10 p.b.w.
Mixing ratio Poliolo/Prepolimero Isocianico			100/109	

Per il dosaggio dei componenti che servono per la preparazione del formulato B si può seguire la Tabella 8.

Tabella 8 - Dosaggio e mixing ratio per la formulazione di B

Poliolo B	=	C1	+	C2 (B)
		100,00 p.b.w.		5,51 p.b.w.
Mixing ratio Poliolo/Prepolimero Isocianico		100/65		

Per il dosaggio dei componenti che servono per la preparazione del formulato C si può seguire la Tabella 9.

Tabella 9 - Dosaggio e mixing ratio per la formulazione di C

Poliolo C	=	C1 (C)	+	C2 (B)
		100,00 p.b.w.		5,6 p.b.w.
Mixing ratio Poliolo/Prepolimero Isocianico		100/65		

Caratterizzazione chimica

Analisi FT-IR

La metodologia di acquisizione dei dati è la medesima usata per le analisi FT-IR condotte per l'analisi della dispersione delle cariche nel materiale. Di seguito vengono riportati gli spettri FT-IR ricavati dall'analisi del formulato A bianco (Figura 12), del formulato B bianco (Figura 13) e del formulato C bianco (Figura 14).

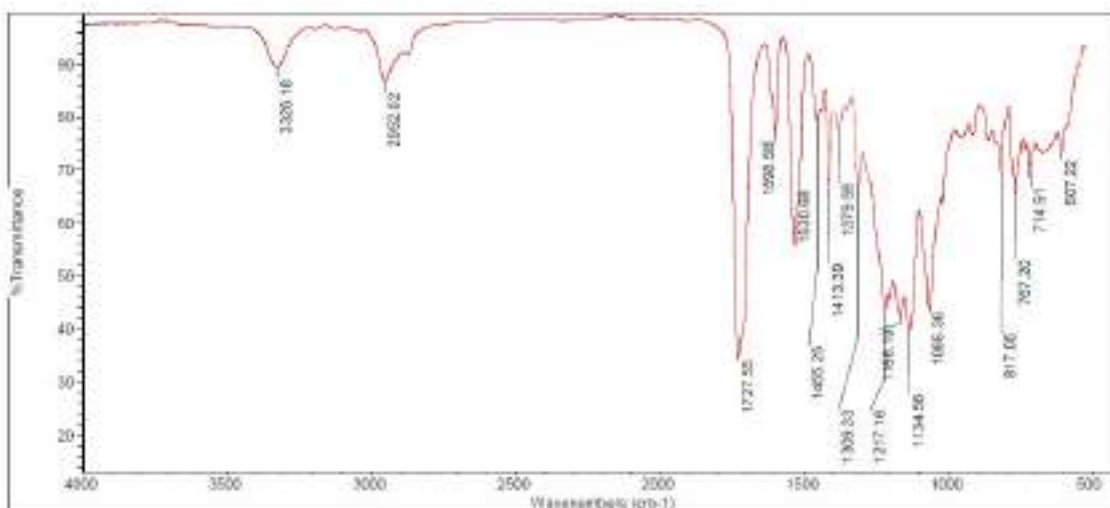


Figura 12 -- Spettro FT-IR del formulato A

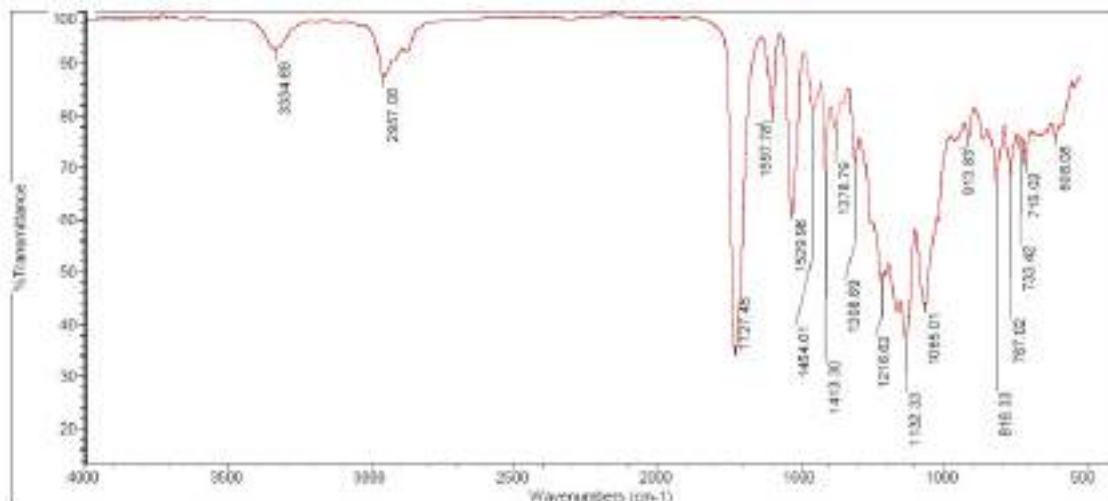


Figura 13 - Spettro FT-IR del formulato B

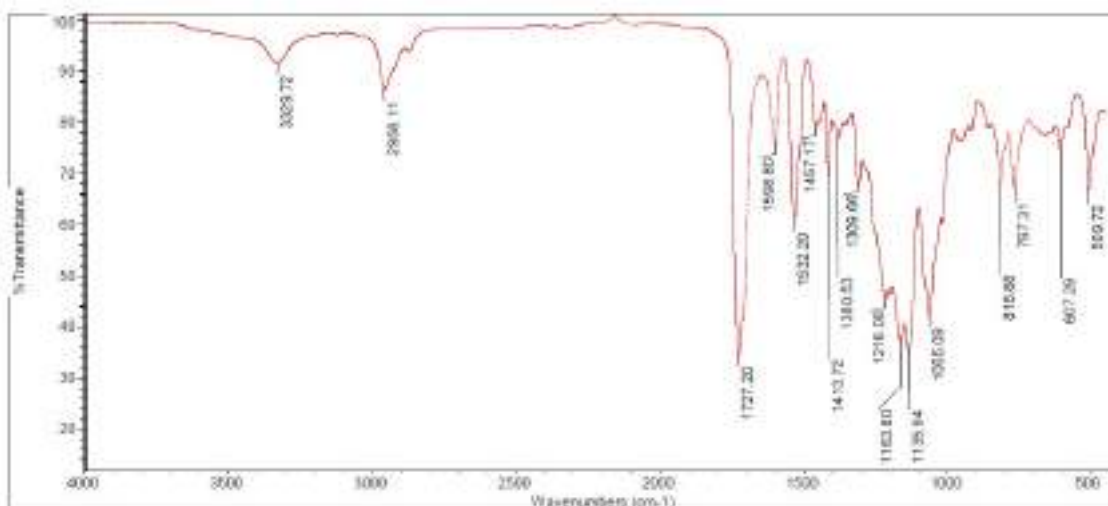


Figura 14 - Spettro FT-IR del formulato C

Dagli spettri sovrapposti dei tre formulati in Figura 15, possiamo dedurre che i poliuretani ottenuti sono simili tra di loro e differiscono per il rapporto poliolo/isocianato e per la quantità di catalizzatore, chain extender e espandente.

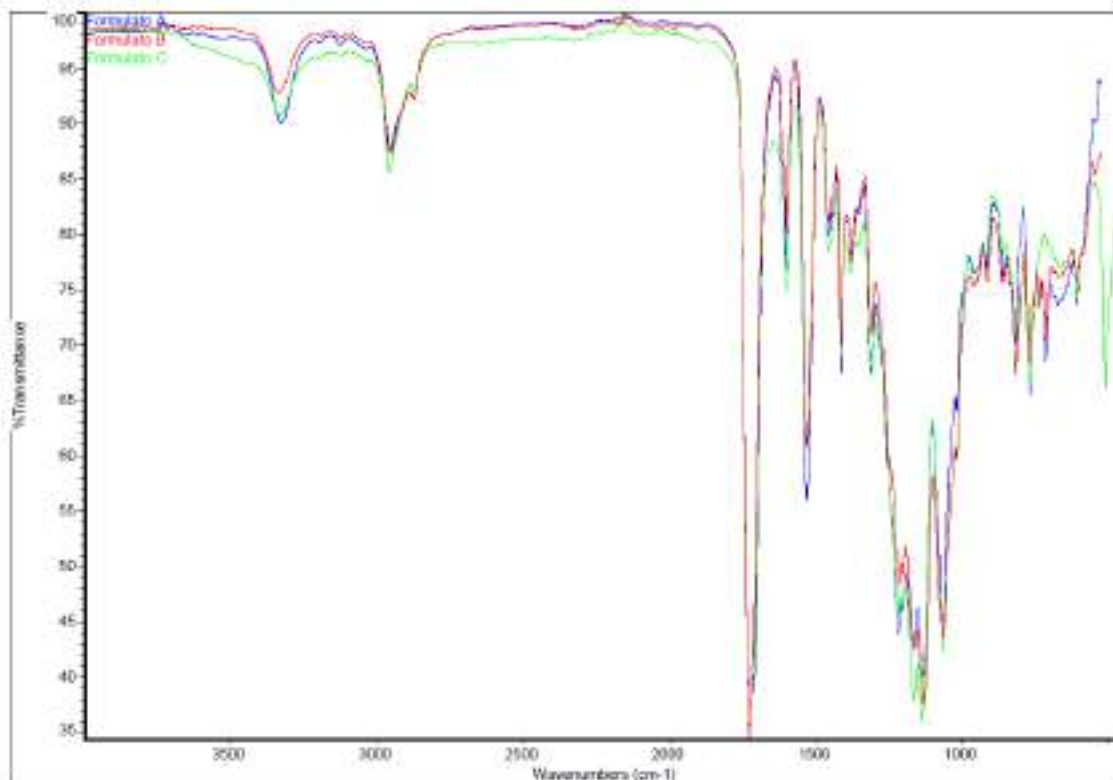


Figura 15 - Spettri FT-IR sovrapposti del formulato A, del formulato B e del formulato C

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

Caratterizzazione termica

DSC

I vari campioni sono stati sottoposti a cicli di heat/cool/heat (riscaldamento/raffreddamento/riscaldamento) in cui il primo riscaldamento permette di eliminare la storia termica del polimero. La rilevazione della temperatura di transizione vetrosa viene effettuata durante il secondo e ultimo ciclo di riscaldamento.

Per prima cosa è necessario effettuare l'analisi DSC sui campioni bianchi, ossia non carichi, di tutti e tre i formulati, in modo tale da avere una indicazione della T_g del materiale base. In Figura 16, Figura 17 e Figura 18 vengono riportati i grafici ottenuti.

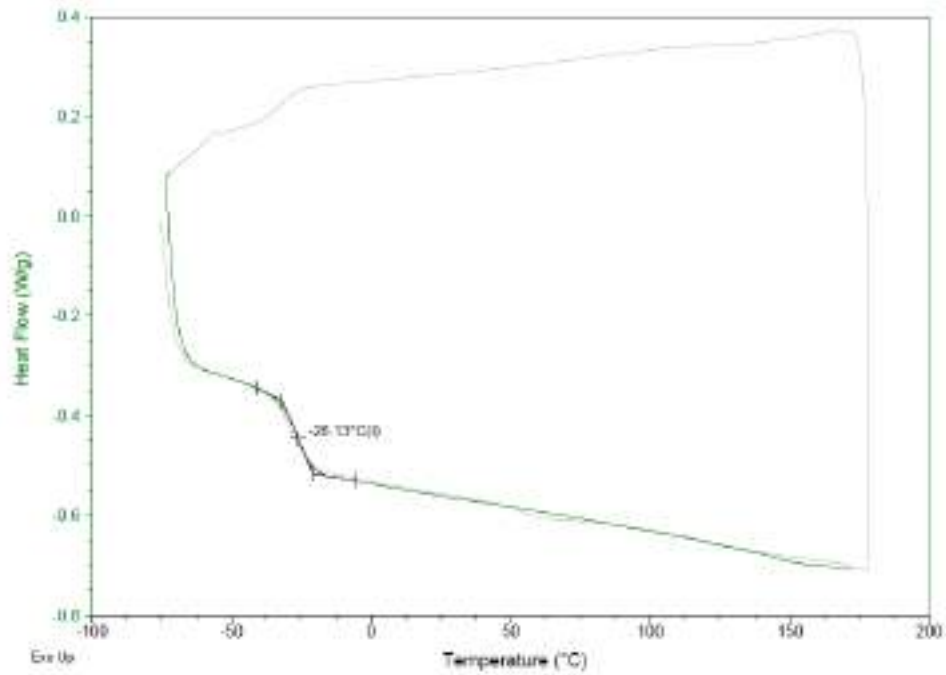


Figura 16 - Grafico ottenuto dall'analisi DSC eseguita sul campione bianco del formulato A

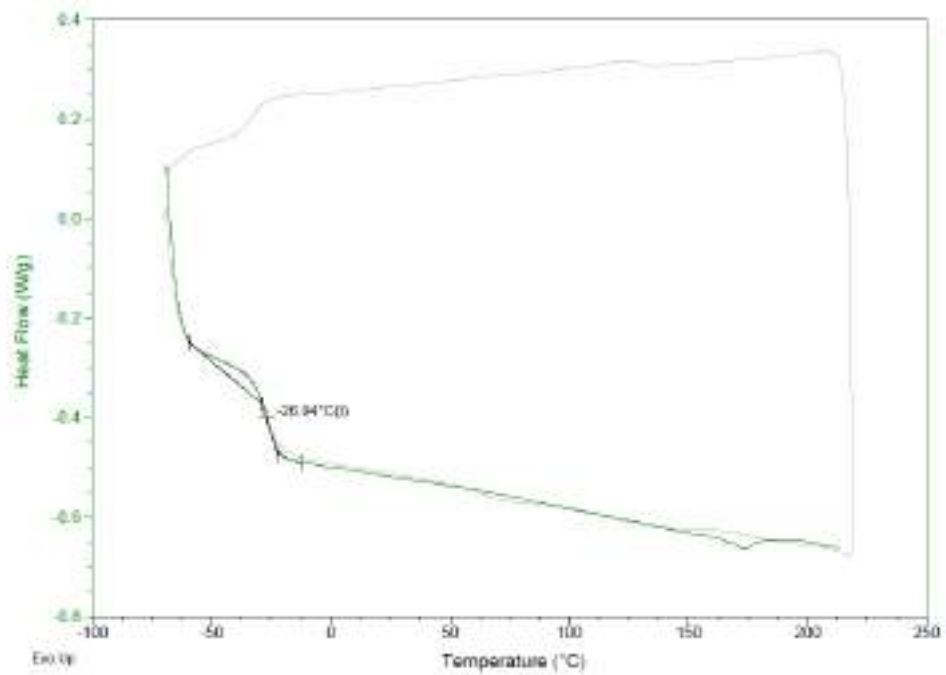


Figura 17 - Grafico ottenuto dall'analisi DSC eseguita sul campione bianco del formulato B

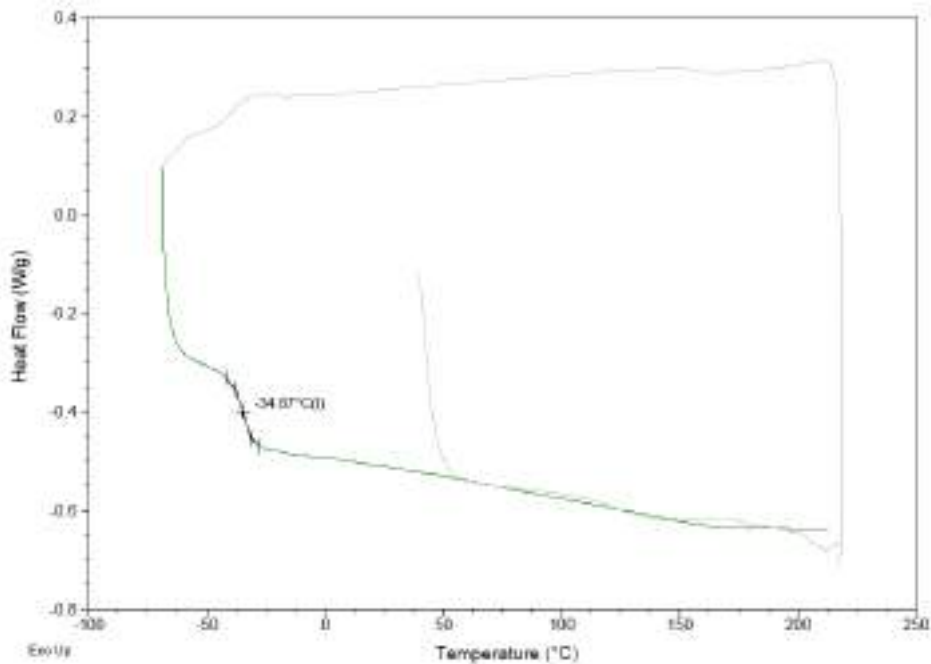


Figura 18 - Grafico ottenuto dall'analisi DSC eseguita sul campione bianco del formulato C

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

In Figura 19, Figura 20 e Figura 21 vengono riportate le curve ottenute nell'ultimo ciclo di riscaldamento che si effettua durante l'analisi DSC dei formulati caricati al 4% con le cariche utilizzate nello studio insieme ai rispettivi bianchi. Questa analisi è necessaria per valutare se la carica presente produce delle variazioni sulla temperatura di transizione vetrosa del materiale base privo di carica.

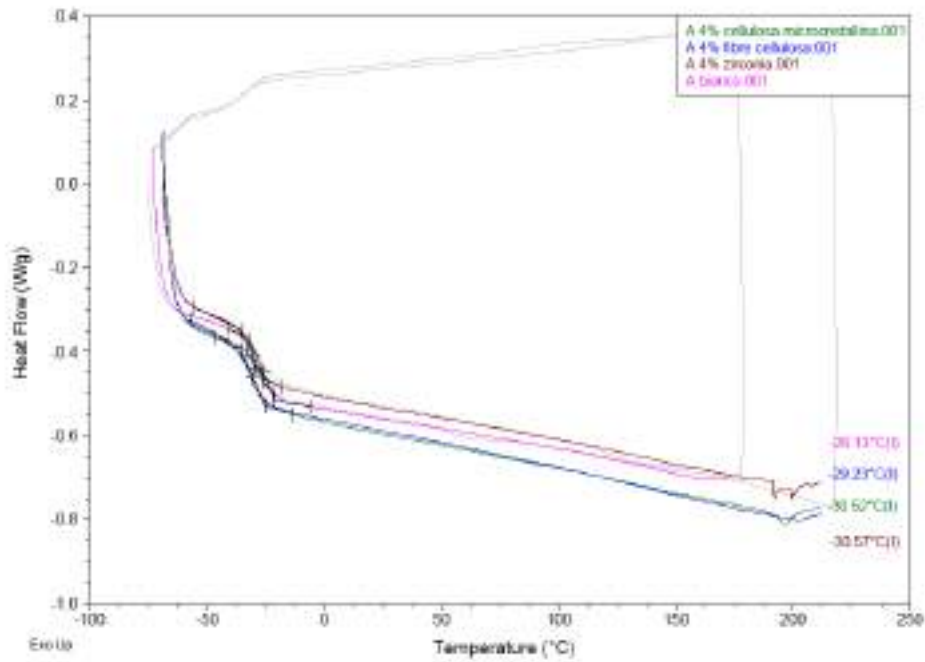


Figura 19 - Curve ottenute dall'analisi DSC dei campioni del formulato A con relativo flessore corrispondente alla temperatura di transizione vetrosa

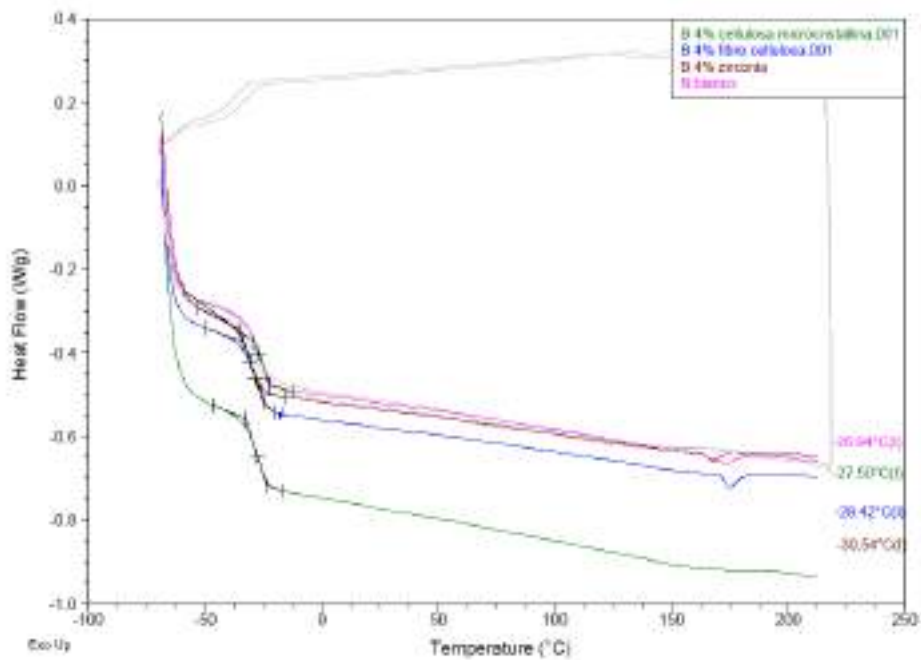


Figura 20 - Curve ottenute dall'analisi DSC dei campioni del formulato B con relativo flessore corrispondente alla temperatura di transizione vetrosa

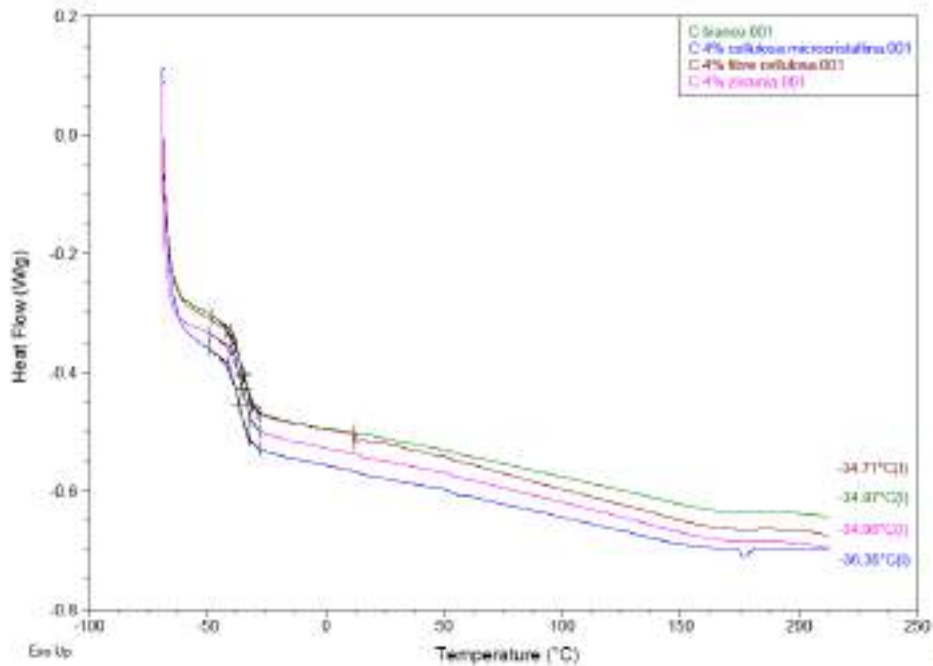


Figura 21 - Curve ottenute dall'analisi DSC dei campioni del formulato C con relativo flesso corrispondente alla temperatura di transizione vetrosa

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

DMA

Nell'analisi dinamico-meccanica, il provino viene posto a trazione e viene fatta variare la temperatura durante l'analisi. Anche in questo caso, la DMA viene eseguita con lo scopo di valutare un eventuale variazione della temperatura di transizione vetrosa nei campioni caricati rispetto ai campioni bianchi. In Figura 22, Figura 23 e Figura 24 vengono riportati rispettivamente i grafici ottenuti per il formulato A, per il formulato B e il formulato C.

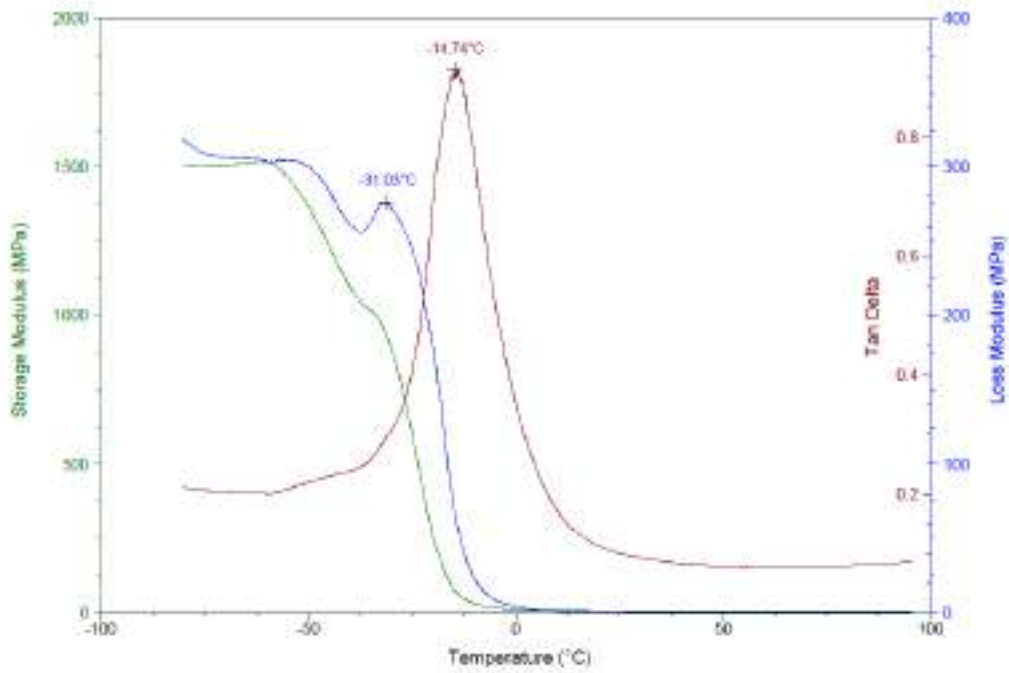


Figura 22 - Grafico ottenuto dall'analisi DMA del campione di formulato A bianco

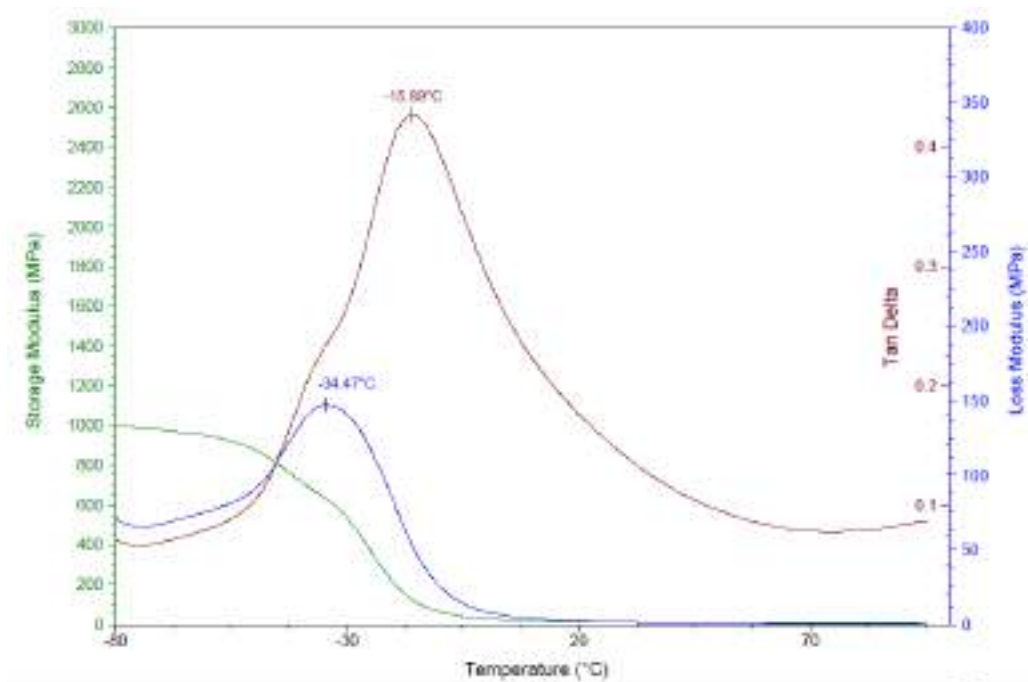


Figura 23 - Grafico ottenuto dall'analisi DMA del campione di formulato B bianco

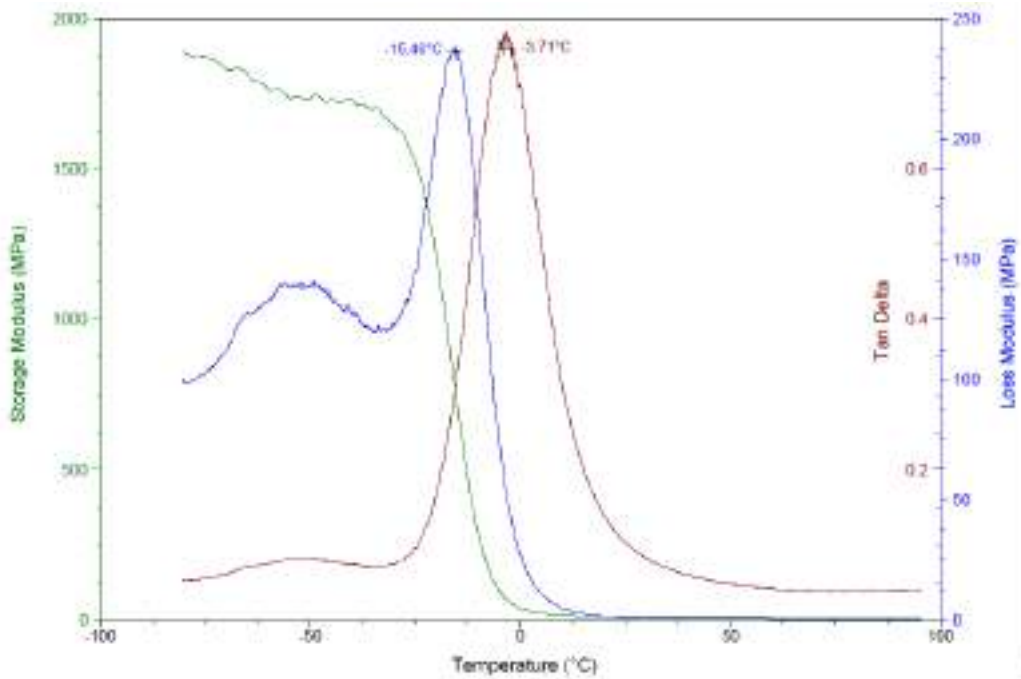


Figura 24 - Grafico ottenuto dall'analisi DMA del campione di formulato C bianco

Nei grafici ottenuti si può evidenziare la presenza di due picchi, il primo a sinistra che corrisponde al Loss Modulus e il secondo a destra che corrisponde invece al Tan Delta, e da entrambi è possibile ricavare un valore di T_g . Nel nostro caso, il valore della temperatura di transizione vetrosa è stato ricavato dalla curva corrispondente al Loss Modulus. L'analisi si esegue poi sui campioni di formulato A, B e C additivati al 4% con le cariche utilizzate nello studio.

In Figura 25 sono rappresentate le curve di Loss Modulus ricavate dalle analisi sui campioni di formulato A caricati, non caricati e sul materiale commerciale di riferimento per la produzione di scarpe da montagna.

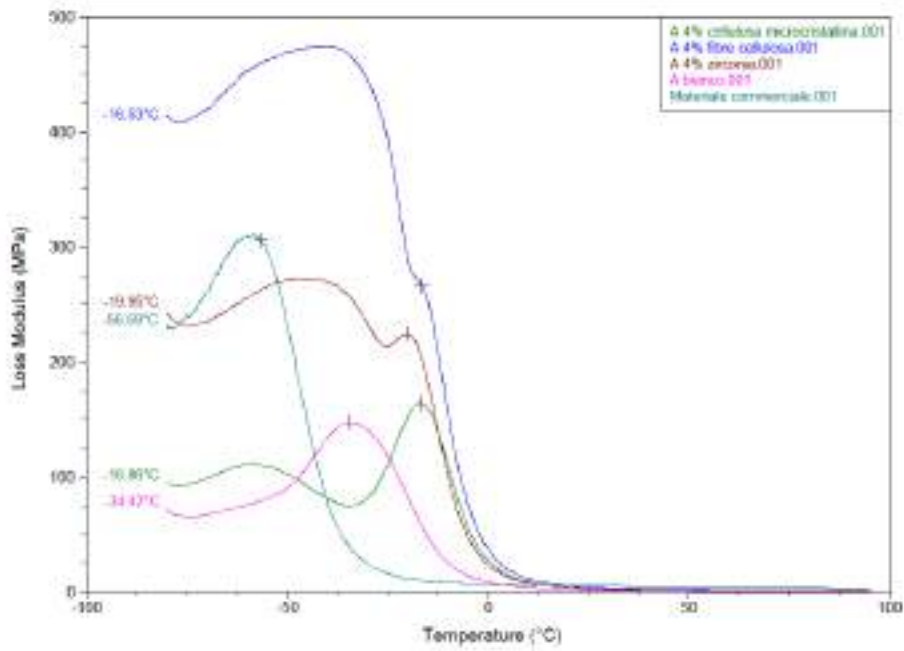


Figura 25 - Curve di Loss Modulus ricavate dalle analisi DMA dei provini di formulato A caricati, del bianco e del materiale commerciale di riferimento

In Figura 26 sono rappresentate le curve di Loss Modulus ricavate dalle analisi sui campioni di formulato B caricati, non caricati e sul materiale commerciale di riferimento per la produzione di scarpe da montagna.

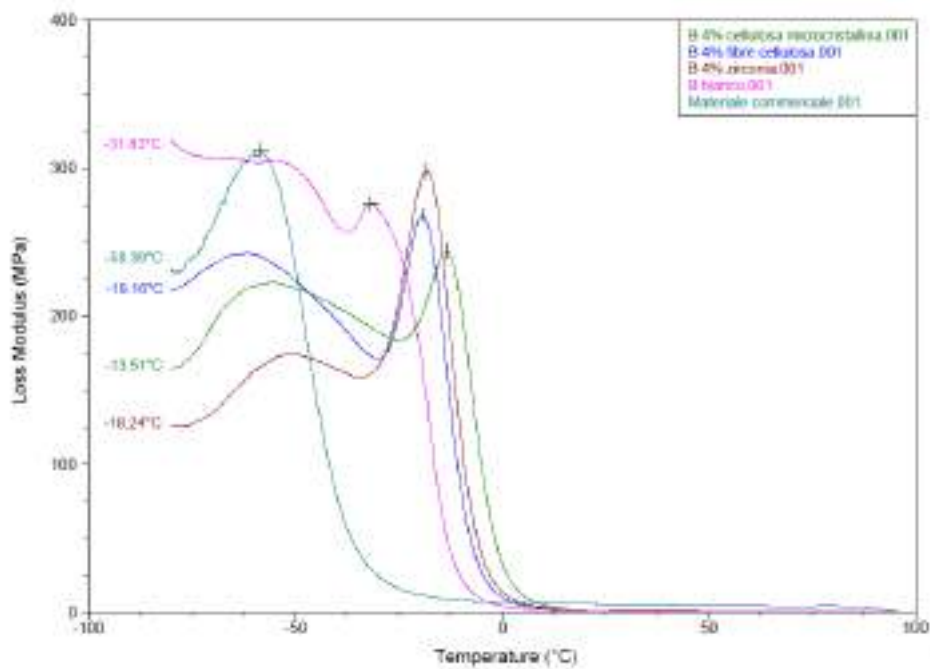


Figura 26 - Curve di Loss Modulus ricavate dalle analisi DMA dei provini di formulato B caricati, del bianco e del materiale commerciale di riferimento

In Figura 27 sono rappresentate le curve di Loss Modulus ricavate dalle analisi sui campioni di formulato C caricati, non caricati e sul materiale commerciale di riferimento per la produzione di scarpe da montagna.

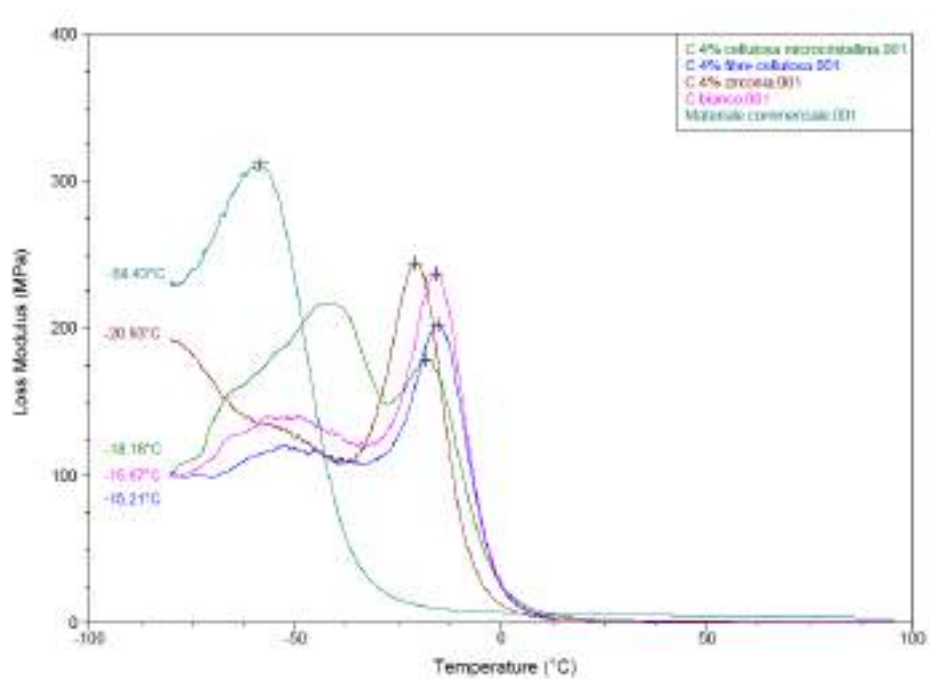


Figura 27 - Curve di Loss Modulus ricavate dalle analisi DMA dei provini di formulato C caricati, del bianco e del materiale commerciale di riferimento

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

È inoltre visibile come, in generale, l'additivazione dei campioni con le cariche prese in considerazione nello studio porti ad un aumento della T_g , tranne per il formulato C in cui notiamo il comportamento opposto. Questo risultato è in pieno accordo con la letteratura ed il comportamento è dovuto all'interazione tra le cariche e la matrice polimerica, che si traduce in una riduzione della mobilità molecolare e della flessibilità delle catene polimeriche in vicinanza delle cariche stesse.

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

Caratterizzazione fisica

Misure di densità

Le misure di densità sono state svolte utilizzando la bilancia idrostatica.

Dalle analisi effettuate si è potuto ricavare il grafico mostrato in Figura 28 dove vengono rappresentate le densità medie dei vari formulati caricati al 2% e al 4% con le diverse cariche e i rispettivi bianchi messe a confronto con la densità media dei materiali commerciali di riferimento (viola e rosso). In blu vengono riportati i valori dei campioni prodotti mediante il formulato A, in arancione quelli prodotti mediante il formulato B mentre in verde quelli prodotti mediante formulato C.

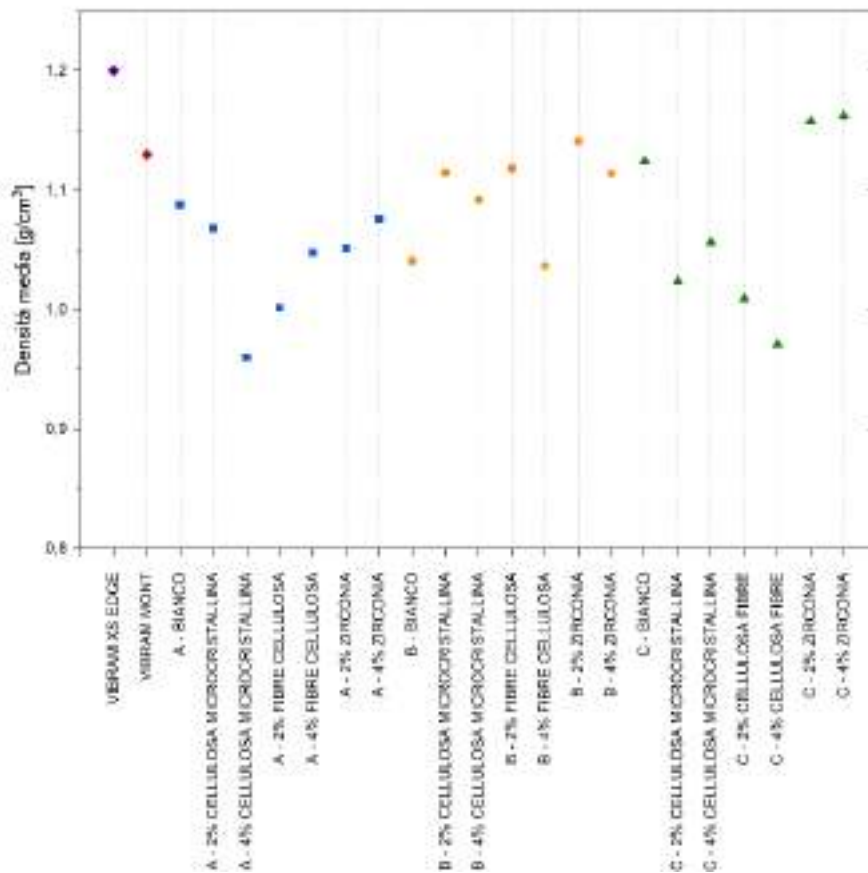


Figura 28 - Grafico rappresentante la densità dei campioni prodotti con il formulato A (blu), con il formulato B (arancio) e con il formulato C (verde) caricati; in viola viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento 1 e in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento 2.

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

Misure di durezza

Dalle analisi di durezza eseguite sui campioni prodotti, riportate in Figura 29, si possono trarre conclusioni interessanti.

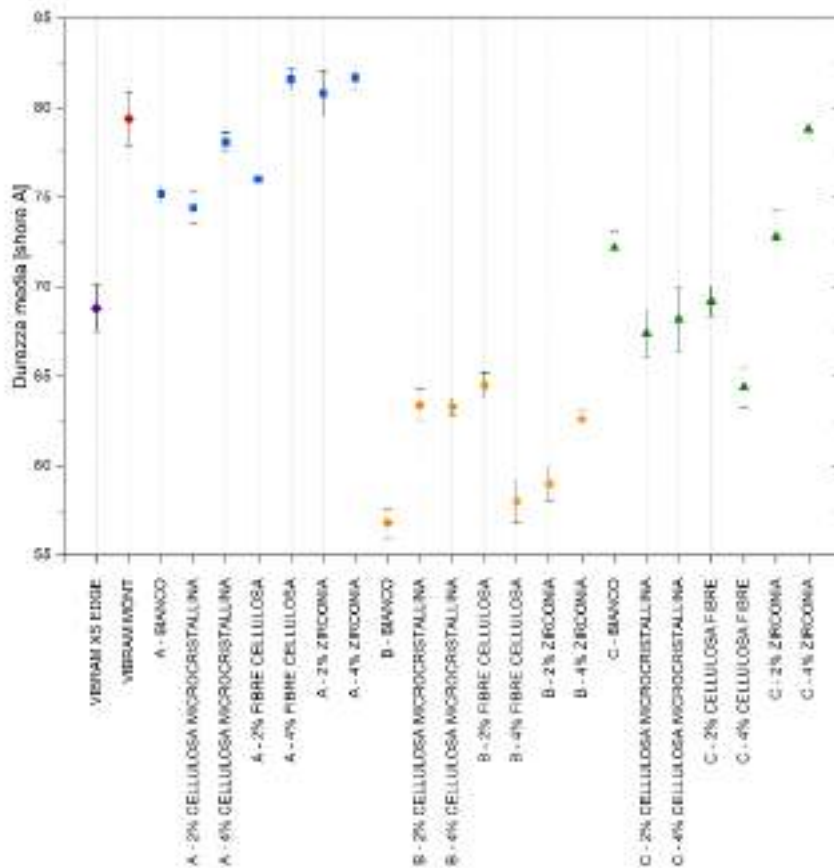


Figura 29 - Grafico rappresentante la durezza dei campioni prodotti con il formulato A (blu), con il formulato B (arancio) e con il formulato C (verde) caricati; in viola viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento 1 e in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento 2.

I campioni prodotti con il formulato A (blu) presentano una durezza quasi confrontabile con quella del materiale commerciale di riferimento 2 (rosso). Il formulato B è quello che presenta la durezza più bassa, pari a circa 20 punti shore A in meno rispetto al formulato A, mentre il formulato C si colloca in mezzo tra i due formulati, presentando una durezza di circa 10 punti shore A in meno rispetto al primo formulato. Quest'ultimo presenta inoltre dei valori di durezza confrontabili con il materiale commerciale di riferimento 1 (viola). Il fatto che ci siano delle differenze tra le durezze dei vari formulati può essere spiegato da due fattori importanti:

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

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

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

Caratterizzazione meccanica

Resistenza alla lacerazione

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

Dall'analisi del grafico di Figura 30 possiamo riscontrare le seguenti evidenze:

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

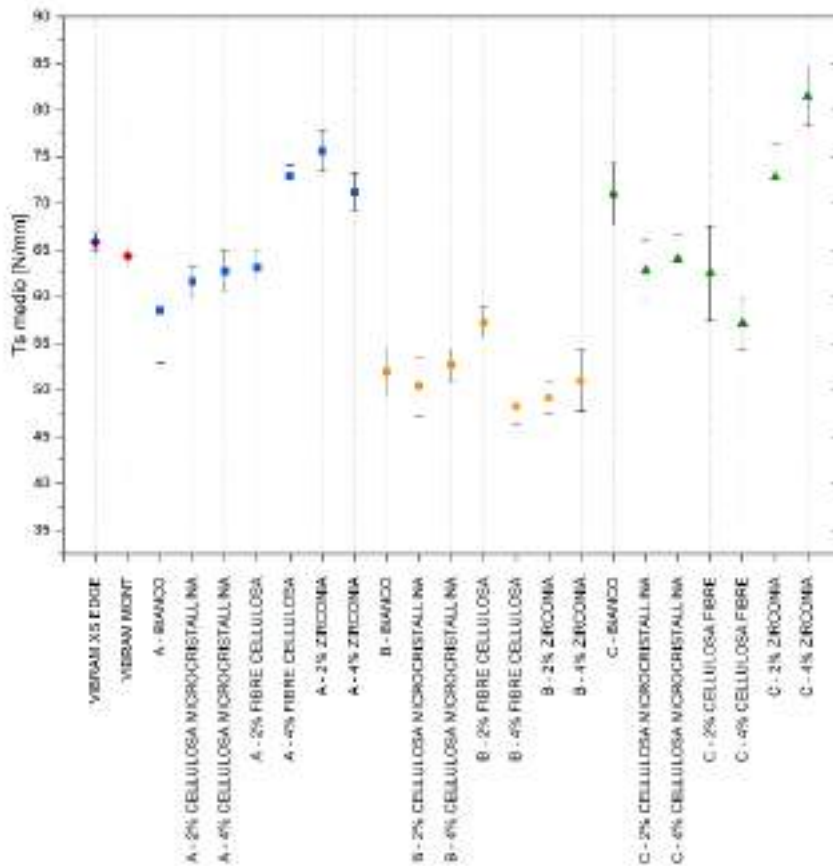


Figura 30 - Grafico rappresentante la resistenza alla lacerazione dei campioni prodotti con il formulato A (blu), con il formulato B (arancio) e con il formulato C (verde) caricati; in viola viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento 1 e in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento 2.

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

Resistenza all'abrasione

Per la resistenza all'abrasione si è seguita la normativa ISO 4649. Per valutare questa proprietà si fa riferimento sia alla perdita volumetrica che alla perdita in massa. La prima permette di valutare lo stato di usura del materiale, minore quindi è la perdita volumetrica maggiore è la sua resistenza all'abrasione; la seconda invece permette di valutare la quantità di microplastiche prodotte durante l'usura, minore è quindi la perdita in massa minore sarà la quantità di microplastiche generata durante l'utilizzo. Nel grafico riportato in Figura 6.20 si evince che:

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

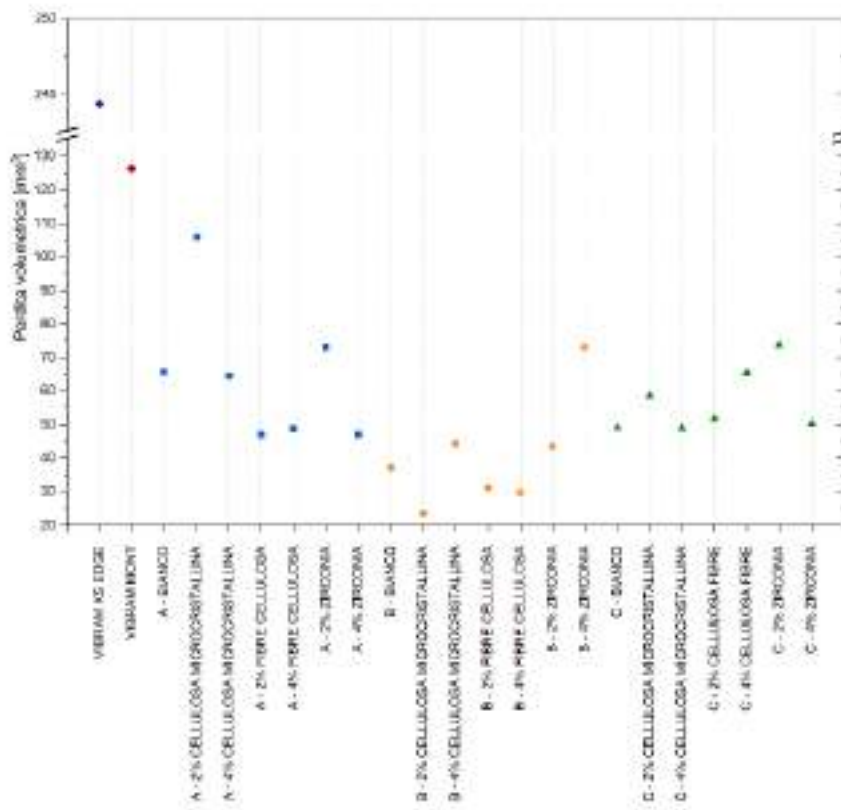


Figura 31 - Grafico rappresentante la resistenza all’abrasione dei campioni prodotti con il formulato A (blu), con il formulato B (arancio) e con il formulato C (verde) caricati; in viola viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento 1 e in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento 2.

Il fatto che il materiale B presenti una perdita volumetrica minore rispetto agli altri due formulati può essere spiegata dal fatto che essendo questo materiale più deformabile rispetto agli altri due formulati risente meno delle sollecitazioni provocate dalla frizione.

Per quanto riguarda le migliori performance ottenute dall’addizionamento con la cellulosa, questo può essere spiegato dalla maggiore compatibilità che si ha tra la matrice poliuretanicica e la cellulosa stessa. La cellulosa infatti è caratterizzata da un elevato numero di gruppi ossidrilici che potrebbero portare ad una riduzione dei legami

poliuretanic più rigidi, garantendo così maggior capacità di deformazione ai campioni additivati. Il leggero aumento di abrasione che si riscontra invece nei campioni caricati al 4% rispetto a quelli caricati al 2% potrebbe essere dovuto alla saturazione del riempitivo.

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

Resistenza allo scivolamento

La prova di resistenza allo scivolamento è stata effettuata adattando la strumentazione solitamente utilizzata per soles di scarpe, già descritta precedentemente.

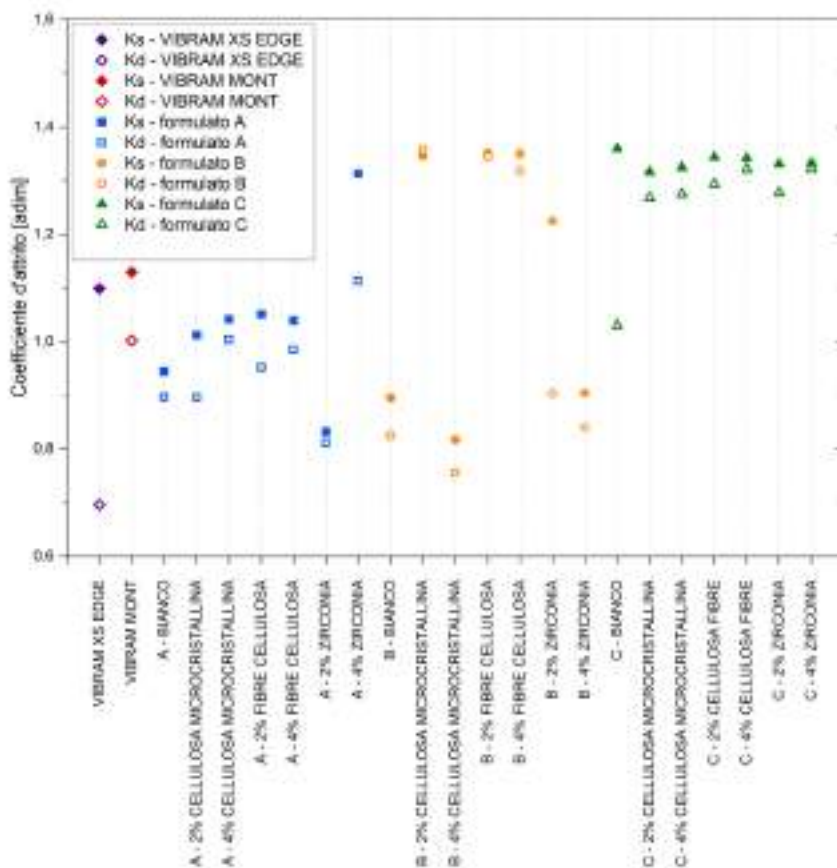


Figura 32 - Grafico rappresentante la resistenza allo scivolamento dei campioni prodotti con il formulato A (blu), con il formulato B (arancio) e con il formulato C (verde) caricati; in viola viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento 1 e in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento 2. Il coefficiente di attrito statico, Ks, viene rappresentato da una forma piena mentre il coefficiente di attrito dinamico viene rappresentato da una forma vuota.

In generale, dall'analisi del grafico di Figura 32 si può dedurre che:

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

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

Relazione tra proprietà

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

Si analizzano nello specifico le seguenti relazioni:

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

Dall'analisi del grafico di Figura 33 possiamo notare come i campioni caratterizzati da una durezza più elevata presentino una perdita volumetrica maggiore e questo vale soprattutto per i campioni prodotti con il formulato A. Al contrario invece il formulato B è quello che, presentando una durezza più bassa, mostrano una minore perdita volumetrica. Per i campioni di formulato C si può invece evidenziare un comportamento intermedio tra gli altri due formulati.

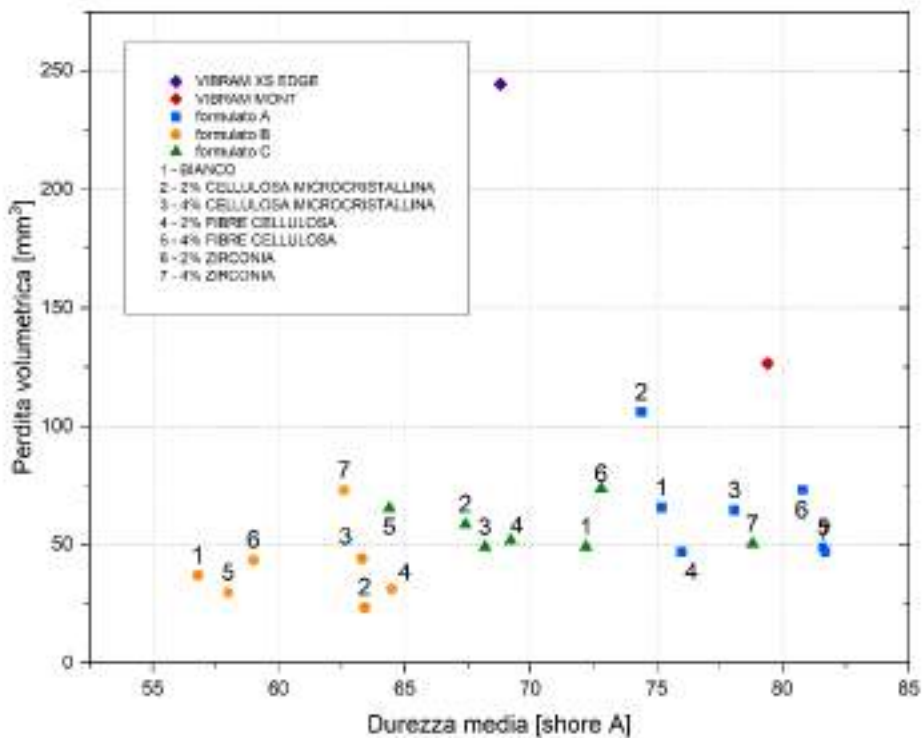


Figura 33 – Perdita volumetrica vs Durezza

Anche nel grafico di Figura 34 possiamo evidenziare come per maggiori durezza corrisponda una resistenza alla lacerazione migliore e questo può essere spiegato analizzando la quantità di chain extender nei vari formulati.

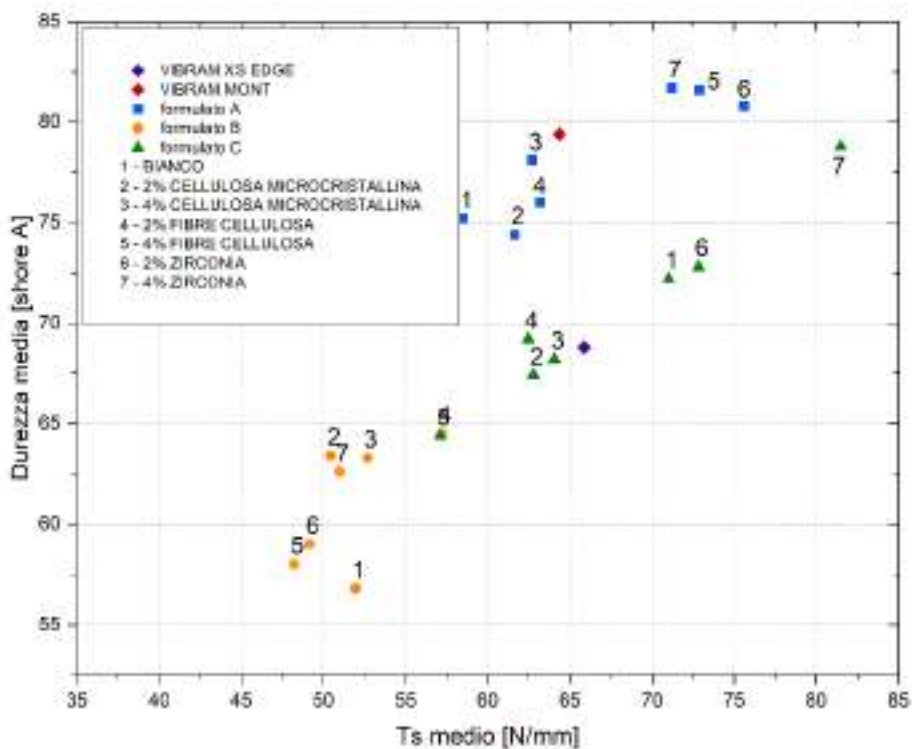


Figura 34 – Durezza vs Resistenza alla lacerazione

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

Nel grafico di Figura 35, che mostra l'andamento del coefficiente di attrito statico, e nel grafico di Figura 36, che mostra l'andamento del coefficiente di attrito dinamico, entrambi in funzione della durezza, possiamo notare che i due coefficienti analizzati per valutare la resistenza allo scivolamento abbiano lo stesso andamento. Infatti è possibile notare come per maggiori durezza in entrambi i casi abbiano dei coefficienti di attrito più bassi e, al contrario, per basse durezza abbiamo dei coefficienti di attrito elevati e superiori a quelli del materiale commerciale di riferimento.

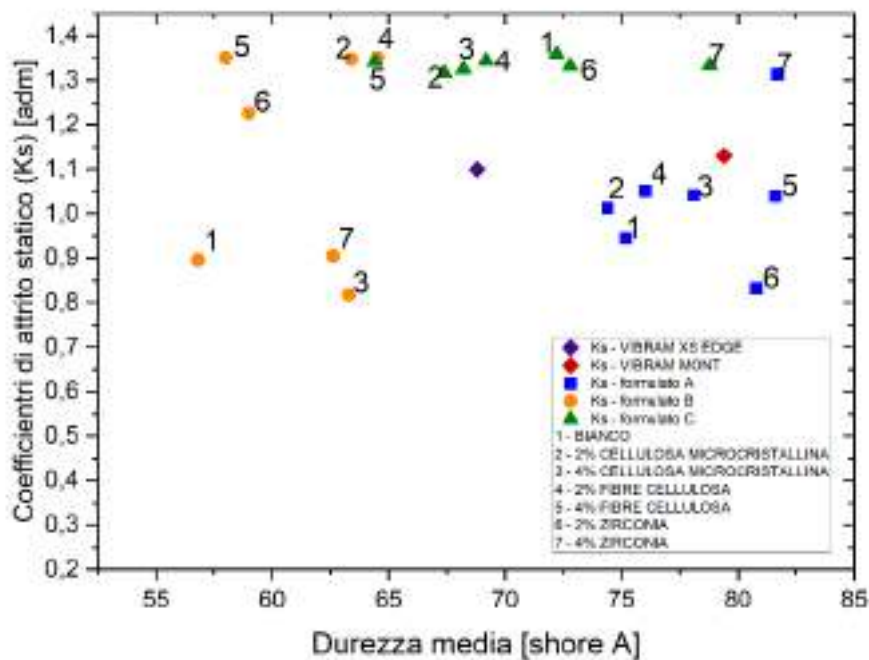


Figura 35 – Coefficienti di attrito statico vs Durezza

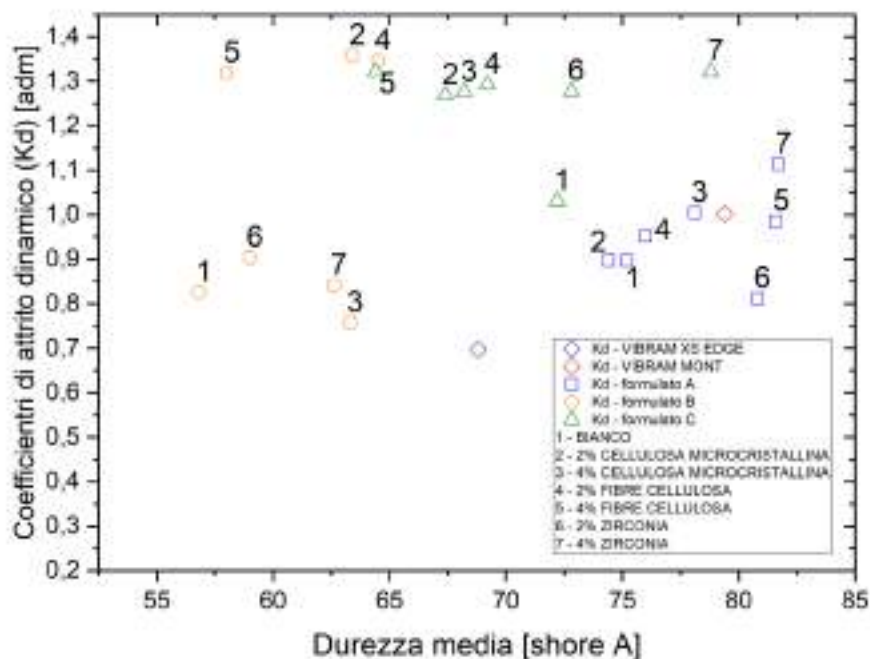


Figura 36 – Coefficiente di attrito dinamico vs Durezza

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

1.6 Poliuretani fossil-based con aggiunta di poliolo da riciclo

1.6.1 Scelta della formulazione migliore

Per diminuire l'impatto ambientale delle formulazioni appena descritte, si è deciso di sostituire una parte di poliolo C1 vergine con del poliolo proveniente da processi di riciclo che chiameremo poliolo PR. In questo modo si sono prodotti due formulati:

- Formulato Ar
- Formulato Br

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

Di seguito si riportano in Tabella 10 le caratteristiche del poliolo da riciclo utilizzato e in Figura 35 il suo spettro IR.

Tabella 10 – Caratteristiche del poliolo da riciclo utilizzato nei formulati Ar e Br

Parametro	Valore	Unità di misura
Viscosità	8095	cP
NOH	44	mg _{KOH} /g

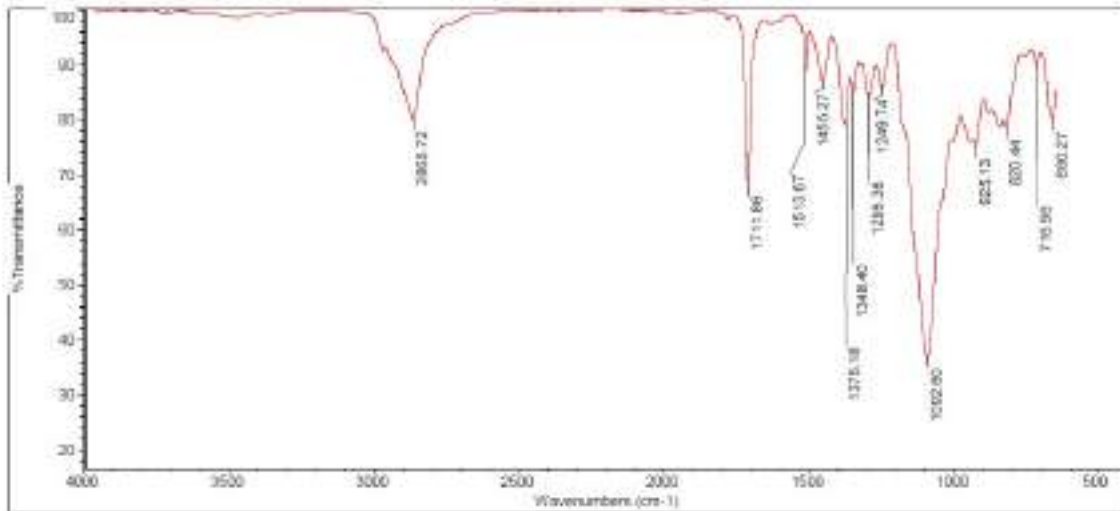


Figura 37 – Spettro IR ricavato dall’analisi del poliolo da riciclo

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

I range dei vari rapporti fra i componenti investigati durante la fase di studio dei formulati Ar e Br (Tabella 11 e Tabella 12) sono rispettivamente dal 15% fino al 50% di poliolo da riciclo e dal 15% fino al 35%, da cui di conseguenza si sono calcolate le quantità di C2, MEG e mixing ratio.

Tabella 11 - Dosaggio e mixing ratio per la formulazione di A

Poliolo Ar =	C1	+	Poliolo PR	+	C2 (A)	+	MEG
	85-50 p.b.w.		15-50 p.b.w.		9,99 p.b.w.		3-4 p.b.w.
Mixing ratio Poliolo/Isocianato	100/109-100/137						

Tabella 12 - Dosaggio e mixing ratio per la formulazione di A

Poliolo <i>Br</i> =	<i>C1</i>	+	Poliolo <i>PR</i>	+	<i>C2 (B)</i>	+	MEG
	85-65 p.b.w.		15-35 p.b.w.		4,9 p.b.w.		3-4,5 p.b.w.
Mixing ratio Poliolo/Isocianato							100/64-100/98

Al fine di scegliere la percentuale migliore di poliolo da riciclo che permette di ottenere delle buone proprietà meccaniche, sono stati prodotti diversi campioni per formulato facendo variare la percentuale di poliolo da riciclo aggiunta. Per il formulato Br si è partiti aggiungendo il 15% di poliolo da riciclo fino al 35%, percentuale massima che garantisce di non avere zone di smiscelamento nel campione. Per il formulato Ar invece si è partiti dal 15% di poliolo da riciclo aggiunto fino al 50%.

Analisi delle proprietà meccaniche

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

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

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

In Figura 36 e Figura 37 vengono riportati i dati ottenuti dalle prove di durezza rispettivamente dei formulati Ar e dei formulati Br e in entrambi i casi si è riportata la durezza dei materiali commerciali di riferimento (in viola e rosso) insieme al formulato bianco fossil based delle rispettive formulazioni privo di poliolo da riciclo.

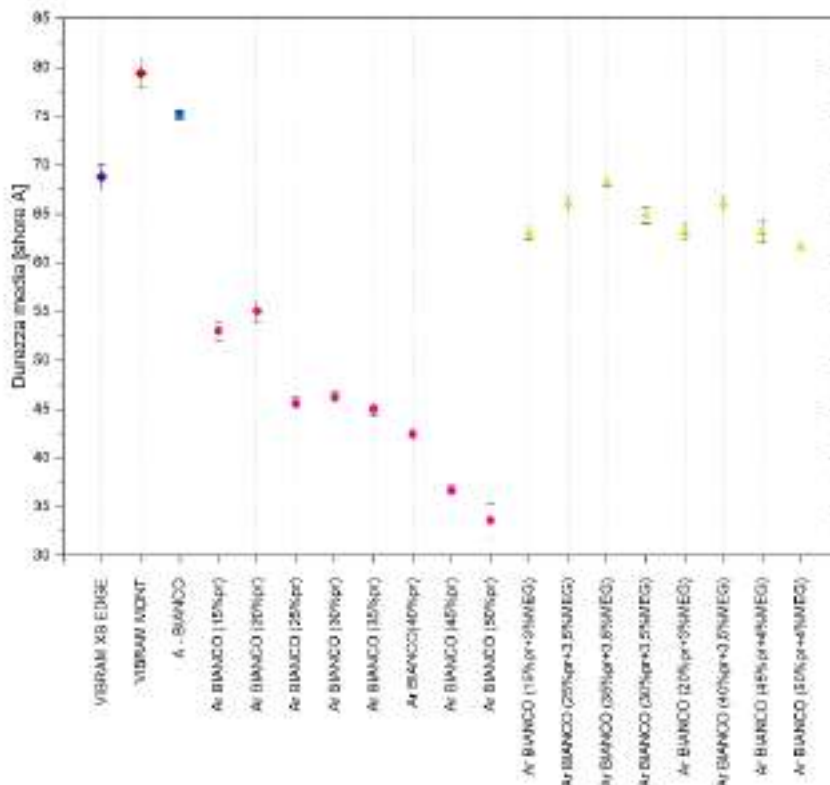


Figura 38 - Grafico rappresentante la durezza media dei campioni prodotti con i formulati Ar senza aggiunta di MEG (rosa) e con i formulati Ar con aggiunta di MEG (giallo); in viola e in rosso vengono riportati i valori dei materiali commerciali di riferimento e in blu il valore del campione A privo di cariche.

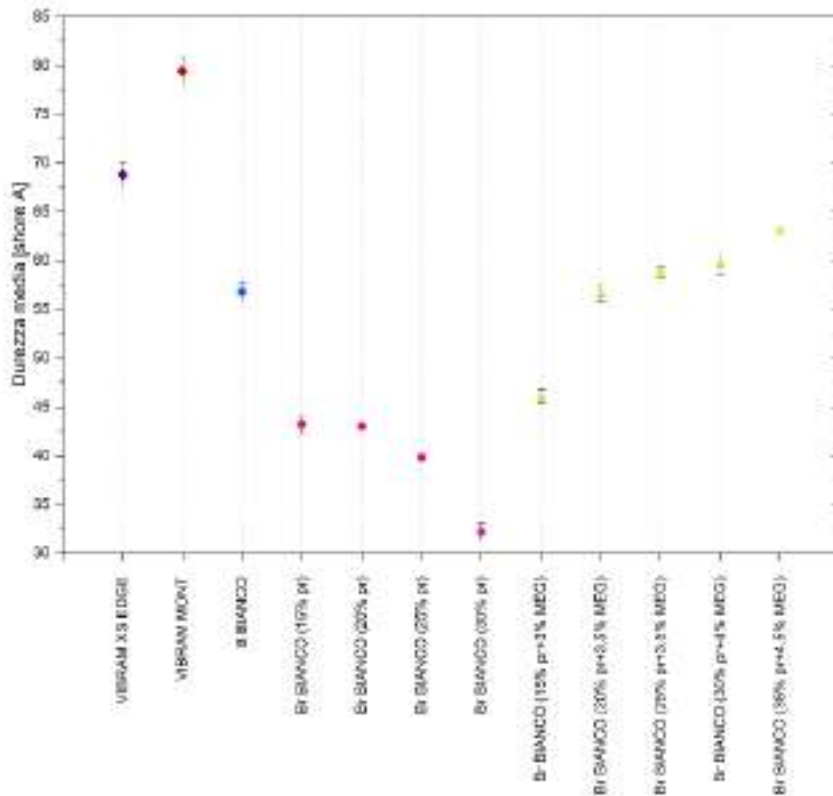


Figura 39 - Grafico rappresentante la durezza media dei campioni prodotti con i formulati Br senza aggiunta di MEG (rosa) e con i formulati Br con aggiunta di MEG (giallo); in viola e in rosso vengono riportati i valori dei materiali commerciali di riferimento e in blu il valore del campione B privo di cariche.

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

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

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

In Figura 38 e Figura 39 sono riportati i grafici ottenuti dalle prove di lacerazione rispettivamente del formulato Ar e del formulato Br e in entrambi vengono riportati i valori medi di resistenza alla lacerazione dei materiali commerciali di riferimento (in viola e rosso) insieme al formulato bianco fossil based delle rispettive formulazioni privo di poliolo da riciclo.

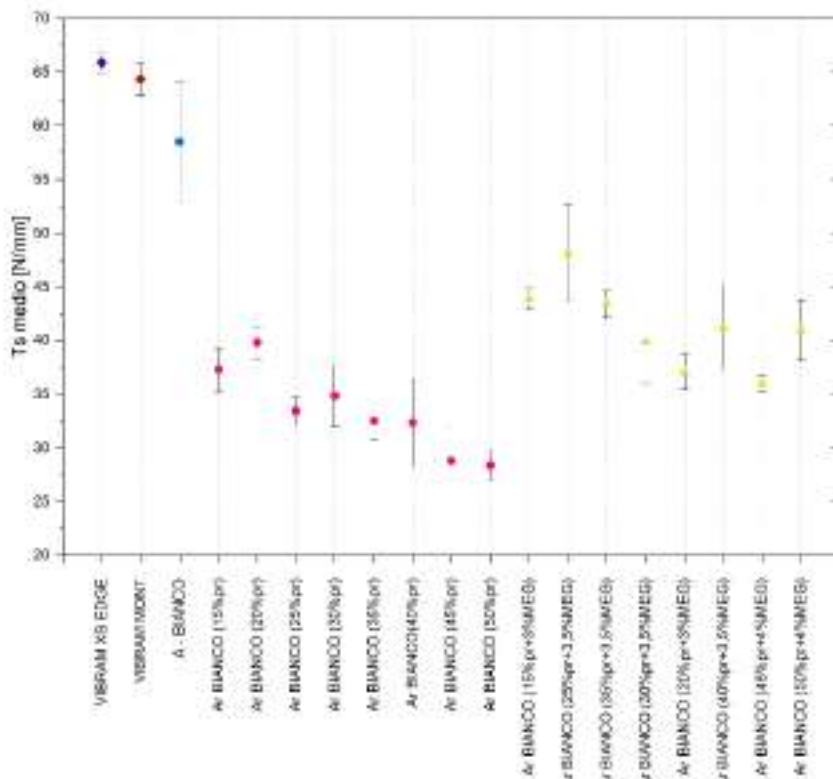


Figura 40 - Grafico rappresentante la resistenza alla lacerazione dei campioni prodotti con il formulato Ar senza aggiunta di MEG (rosa) e il formulato Ar con aggiunta di MEG (giallo); in viola e in rosso vengono riportati i valori dei materiali commerciali di riferimento e in blu il valore del campione A privo di carica.

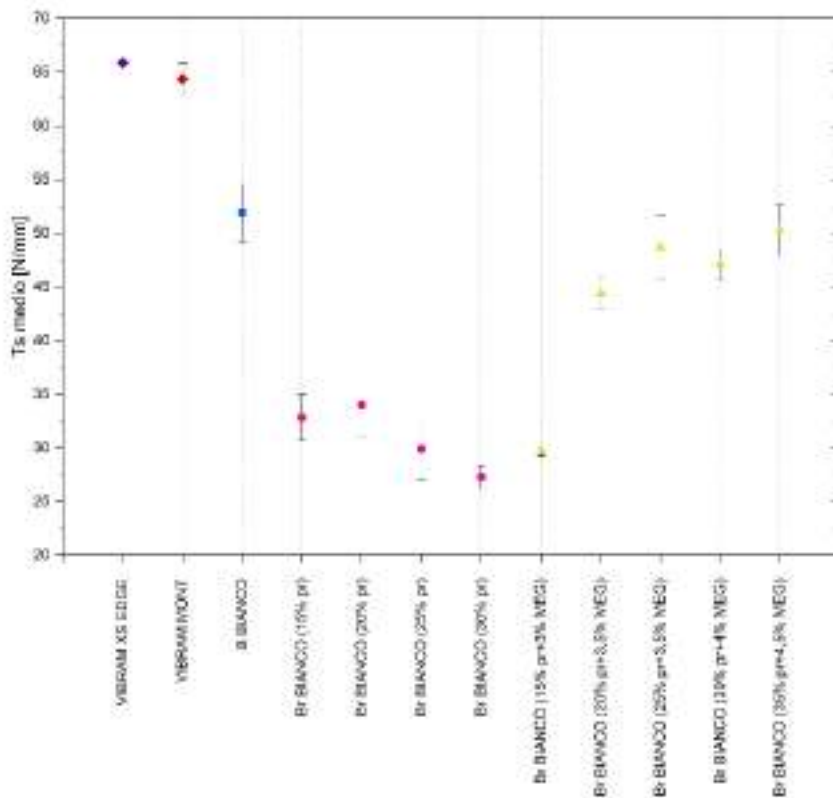


Figura 41 - Grafico rappresentante la resistenza alla lacerazione dei campioni prodotti con il formulato Br senza aggiunta di MEG (rosa) e il formulato Br con aggiunta di MEG (giallo); in viola e in rosso vengono riportati i valori dei materiali commerciali di riferimento e in blu il valore del campione B privo di carica.

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

Lo stesso effetto dell'aggiunta del MEG lo possiamo riscontrare nell'analisi della resistenza all'abrasione, come è possibile notare dalla Figura 40, per il formulato Ar mentre per il formulato Br, come mostrano nella Figura 41, non notiamo una grossa variazione tra i formulati con il MEG e senza.

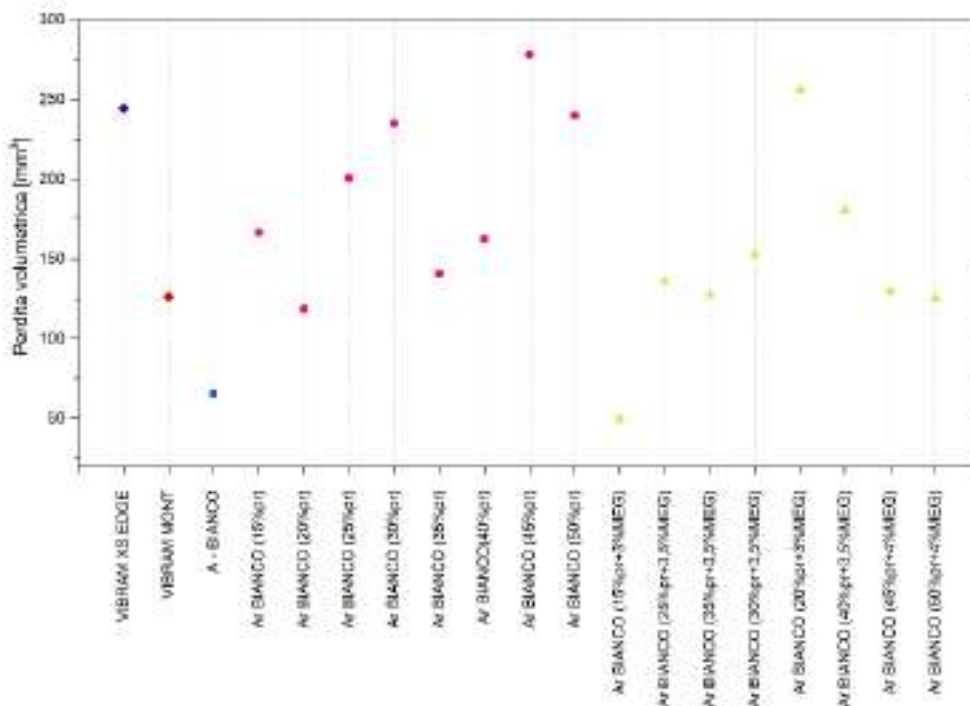


Figura 42 - Grafico rappresentante la perdita volumetrica dei campioni prodotti con il formulato Ar senza l'aggiunta di MEG (rosa) e il formulato Ar con l'aggiunta di MEG (giallo); in viola e in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento e in blu il valore del campione A privo di carica.

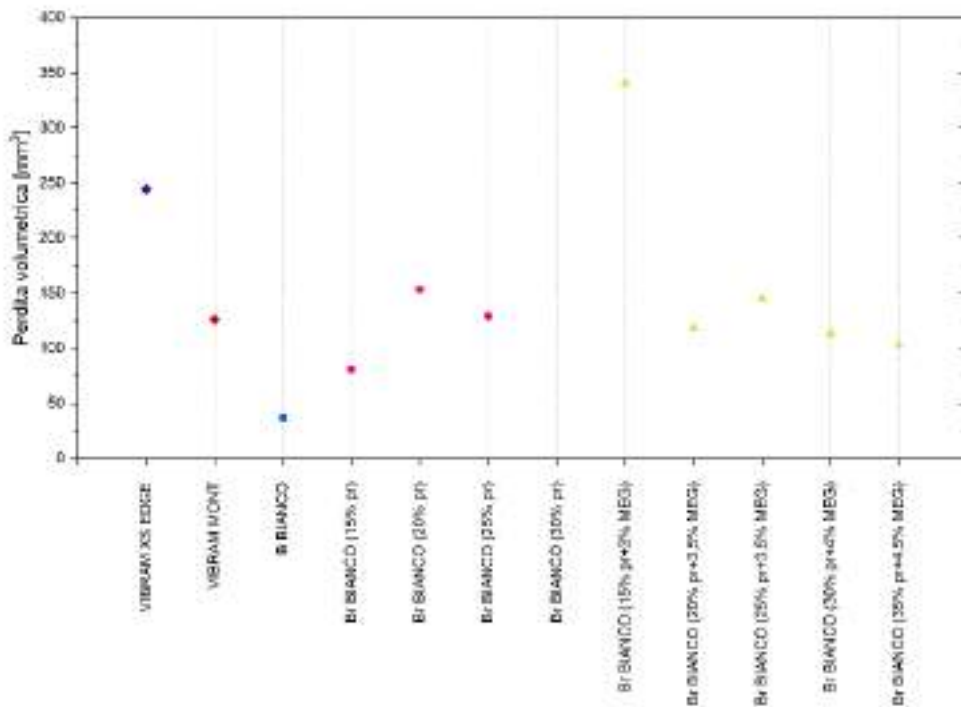


Figura 43 - Grafico rappresentante la perdita volumetrica dei campioni prodotti con il formulato Br senza l'aggiunta di MEG (rosa) e il formulato Br con l'aggiunta di MEG (giallo); in viola e in rosso viene riportato il valore del materiale commerciale di riferimento e in blu il valore del campione B privo di carica.

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

Basandosi principalmente sulla durezza e sulla resistenza all'abrasione, si è deciso di portare avanti nello studio i formulati contenenti la minima percentuale di poliolo da riciclo consentita, ossia il formulato Ar_0 (15%PR+3%MEG) e il formulato Br_0 (15%PR+4%MEG), i formulati contenenti anche la massima percentuale di poliolo da riciclo analizzata, ossia il formulato (Ar_0 (50%PR+4%MEG) e il formulato Br_0 (35%PR+4,5%MEG), che d'ora in avanti verranno identificati rispettivamente con formulato Ar1 e formulato Br2 e formulato Ar2 e formulato Br2.

1.6.2 Caratterizzazione dei poliuretani elastomerici fossil-based con polioli da riciclo

Caratterizzazione chimica

Analisi FT-IR

Di seguito vengono riportati gli spettri FT-IR ricavati dall'analisi dei formulati Ar1 e Ar2 (Figura 42 e Figura 43) e dei formulati Br1 e Br2 (Figura 42 e Figura 43).

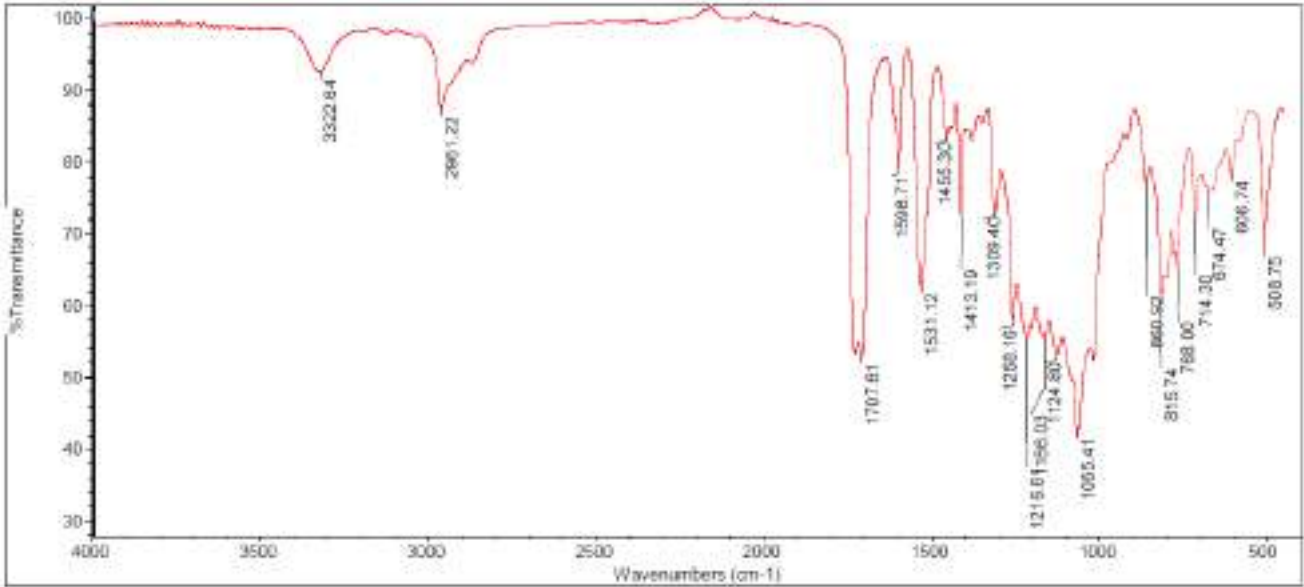


Figura 44 – Spettro FT-IR del formulato Ar1

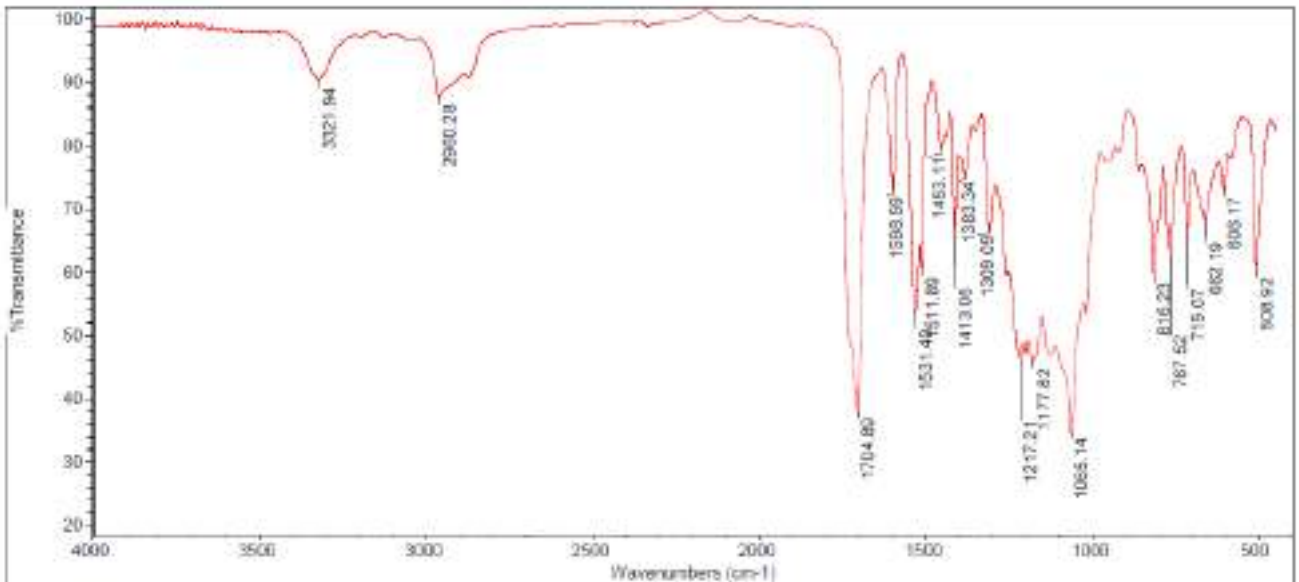


Figura 45 – Spettro FT-IR del formulato Ar2

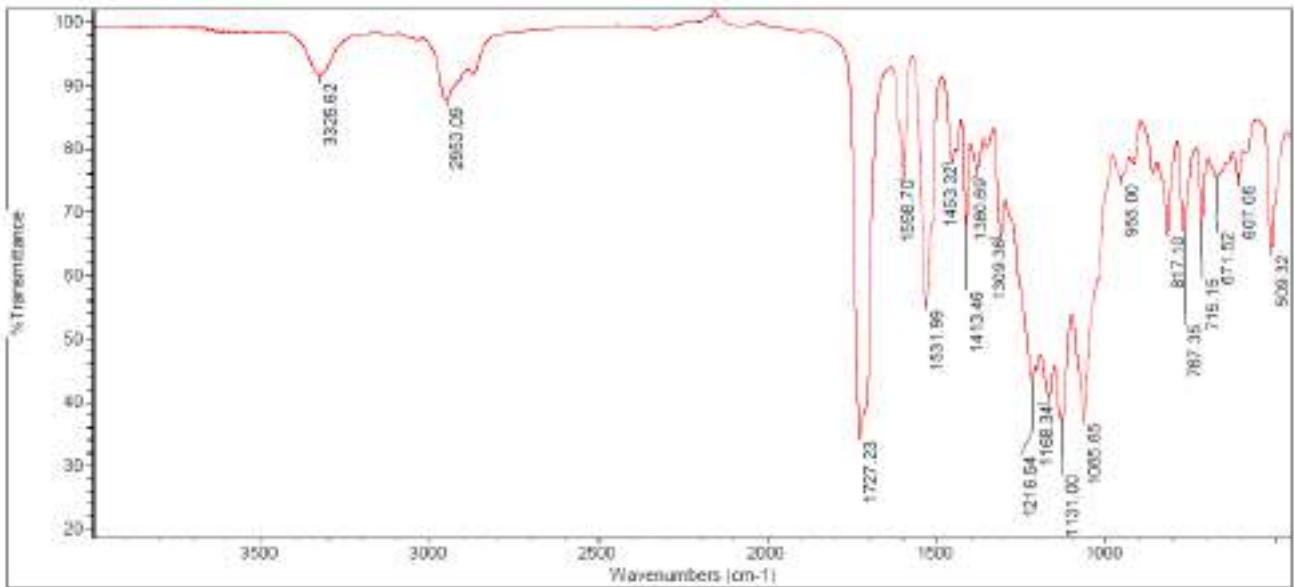


Figura 46 – Spettro FT-IR del formulato Br1

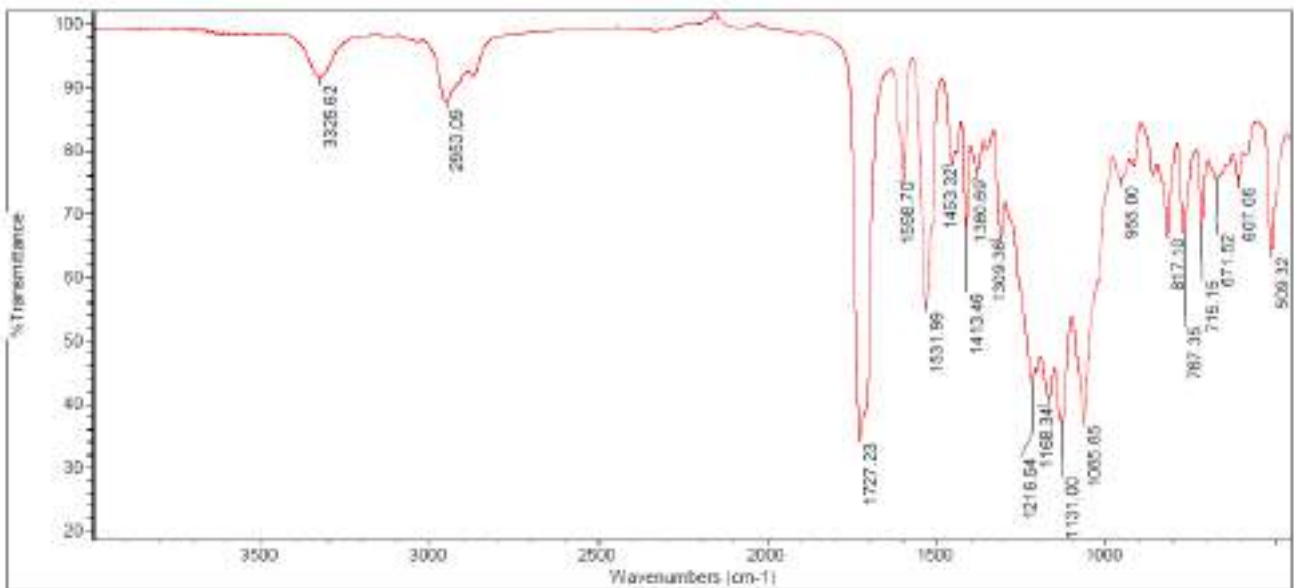


Figura 47 – Spettro FR-IR del formulato Br2

Dagli spettri sovrapposti dei formulati, in i due formulati Ar e in Figura 42 i due formulati Br, possiamo dedurre che i poliuretani ottenuti sono simili tra di loro, e questo è prevedibile in quanto i formulati Ar e Br derivano direttamente dai formulati A e B. L'unica differenza essenziale è che nei primi il poliolo C1 è costituito da una percentuale di poliolo vergine una percentuale di poliolo da riciclo.

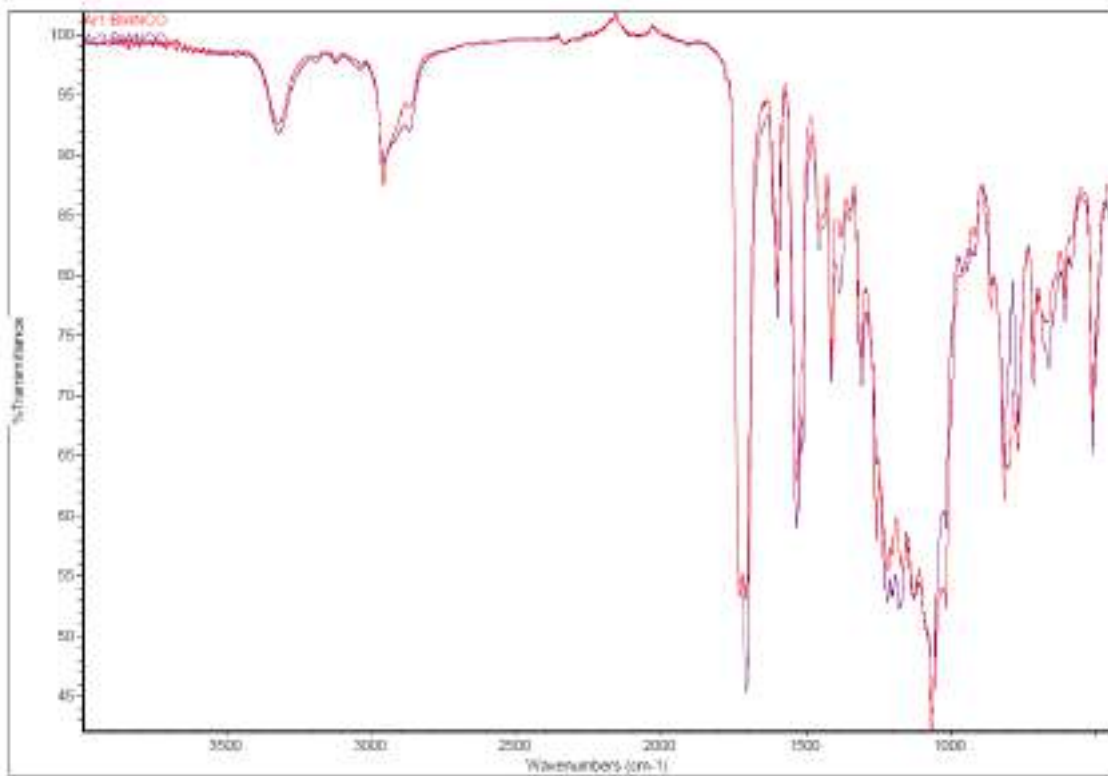


Figura 48 – Spettri FT-IR sovrapposti del formulato Ar1 e del formulato Ar2

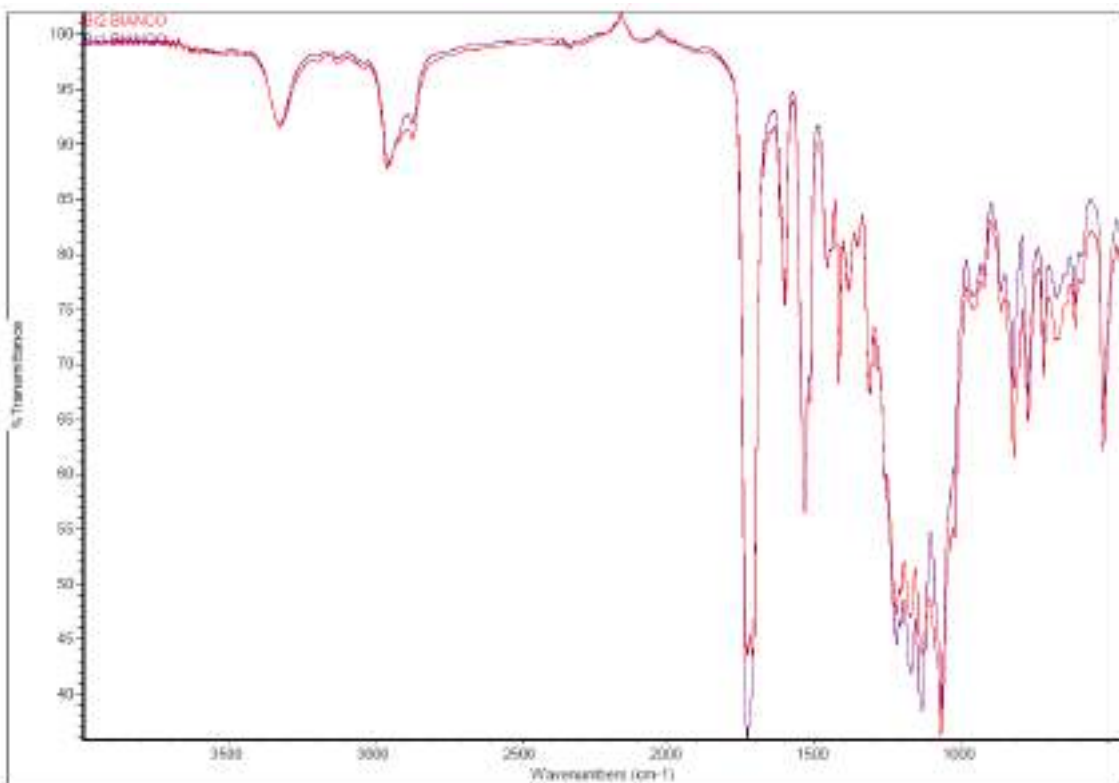


Figura 49 – Spettri FT-IR sovrapposti del formulato Br1 e del formulato Br2

Caratterizzazione fisica e meccanica

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

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

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

Misure di densità

Dalle analisi effettuate si è potuto ricavare il grafico mostrato in Figura 44 dove vengono rappresentate le densità medie dei formulati Ar1 e Ar2 (blu) e Br1 e Br2 (arancio) messi a confronto con le densità medie dei materiali commerciali di riferimento (viola e rosso).

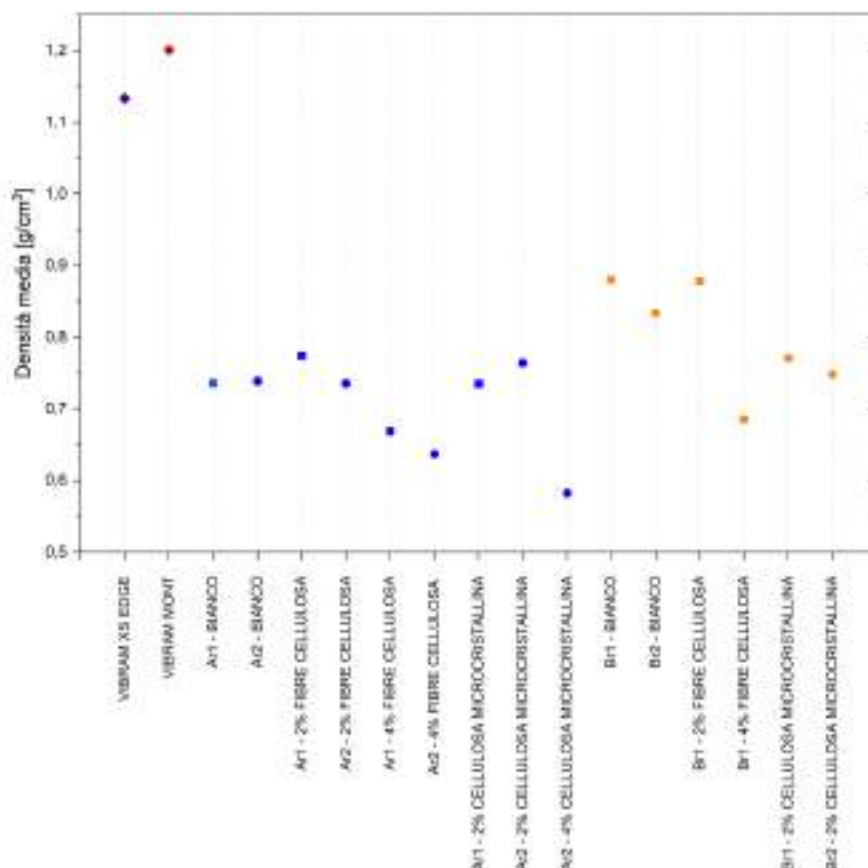


Figura 50 - Grafico rappresentante la densità media dei campioni prodotti con i formulati Ar1 e Ar2 (blu) e i formulati Br1 e Br2 (arancione); in viola e in rosso vengono riportati i valori dei materiali commerciali di riferimento.

Un dato importante che si può dedurre dall'analisi di questo grafico è che le densità dei formulati Br1 e Br2 risultano superiori alle densità dei formulati Ar1 e Ar2 e questo può essere facilmente spiegato dal maggior quantitativo di acqua presente in C2(A), che ricordiamo essere lo stesso per il formulato A fossil-based.

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

Misure di durezza

In Figura 43 vengono riportati i dati ottenuti dall'analisi di durezza effettuata sui formulati Ar1 e Ar2 caricati e i formulati Br1 e Br2 caricati e i risultati vengono messi a confronto con la durezza media dei materiali commerciali di riferimento.

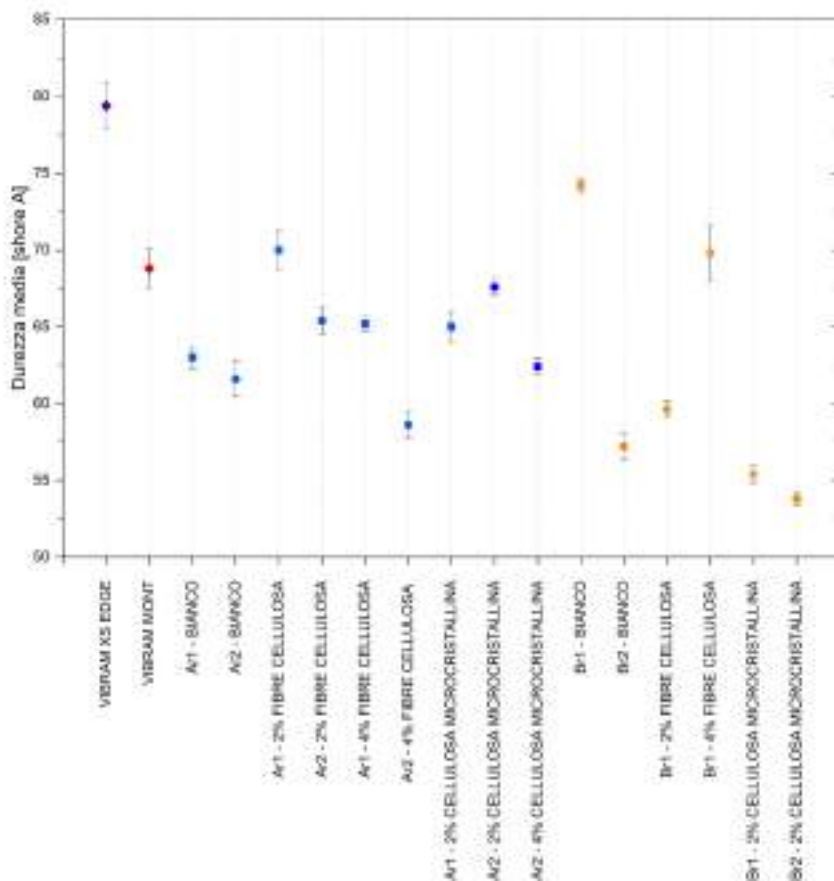


Figura 51 - Grafico rappresentante la durezza media dei campioni prodotti con i formulati Ar1 e Ar2 (blu) e i formulati Br1 e Br2 (arancione); in viola e in rosso vengono riportati i valori dei materiali commerciali di riferimento.

I campioni prodotti con il formulato Ar1 e Ar2 (blu) presentano una durezza molto più bassa rispetto a quella del materiale commerciale di riferimento 1 (viola) ma anche del materiale di riferimento 2 (rosso), quando invece il formulato A privo di poliolo da riciclo ha una durezza quasi confrontabile a questi ultimi. I formulati Br1 e Br2 presentano una durezza leggermente più bassa rispetto ai formulati Ar1 e Ar2 ma l'aggiunta di MEG permette di ottenere delle durezze, soprattutto per quanto riguarda i formulati privi di carica, molto superiori rispetto al formulato B fossil based privo di poliolo da riciclo.

Da questa analisi si può concludere che il poliolo da riciclo ha un elevato impatto sulla durezza. Infatti, come possiamo notare dai risultati ottenuti, avendo i formulati Ar 1 e Ar2 una quantità di poliolo da riciclo maggiore rispetto ai formulati Br1 e Br2, la sua durezza si riduce notevolmente. Questo è dovuto al basso numero di ossidrilie che caratterizza il poliolo da riciclo usato. Allo stesso tempo però il quantitativo di MEG aggiunto nei formulati Br1 e Br2 è maggiore rispetto ai formulati Ar1 e Ar2 e l'effetto del poliolo da riciclo nei primi è meno marcato.

Resistenza alla lacerazione

Dall'analisi del grafico di Figura 44 possiamo mettere in evidenza come i formulati Ar1 e Ar2, caratterizzati da una quantità di poliolo da riciclo maggiore, abbiano una resistenza alla lacerazione molto inferiore rispetto ai materiali commerciali di riferimento (viola e rosso) e dei formulati Br1 e Br2 (arancione).

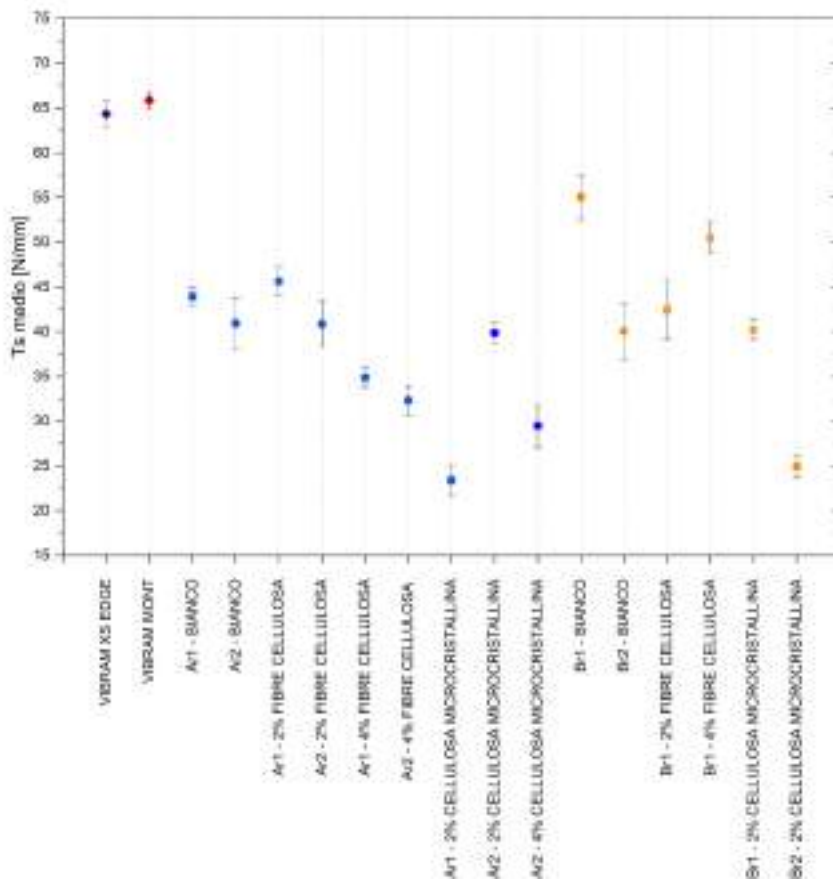


Figura 52 - Grafico rappresentante la resistenza alla lacerazione dei campioni prodotti con i formulati Ar1 e Ar2 (blu) e i formulati Br1 e Br2 (arancione); in viola e in rosso vengono riportati i valori dei materiali commerciali di riferimento.

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

Resistenza all'abrasione

Nel grafico riportato in Figura 45 si evince che:

- Il materiale di riferimento 2 (rosso) presenta una perdita volumetrica maggiore rispetto ai formulati poliuretanicici prodotti e al materiale di riferimento 1 (viola);
- i materiali prodotti con il poliolo da riciclo presentano una perdita volumetrica maggiore rispetto ai corrispettivi formulati fossil based privi di poliolo da riciclo.

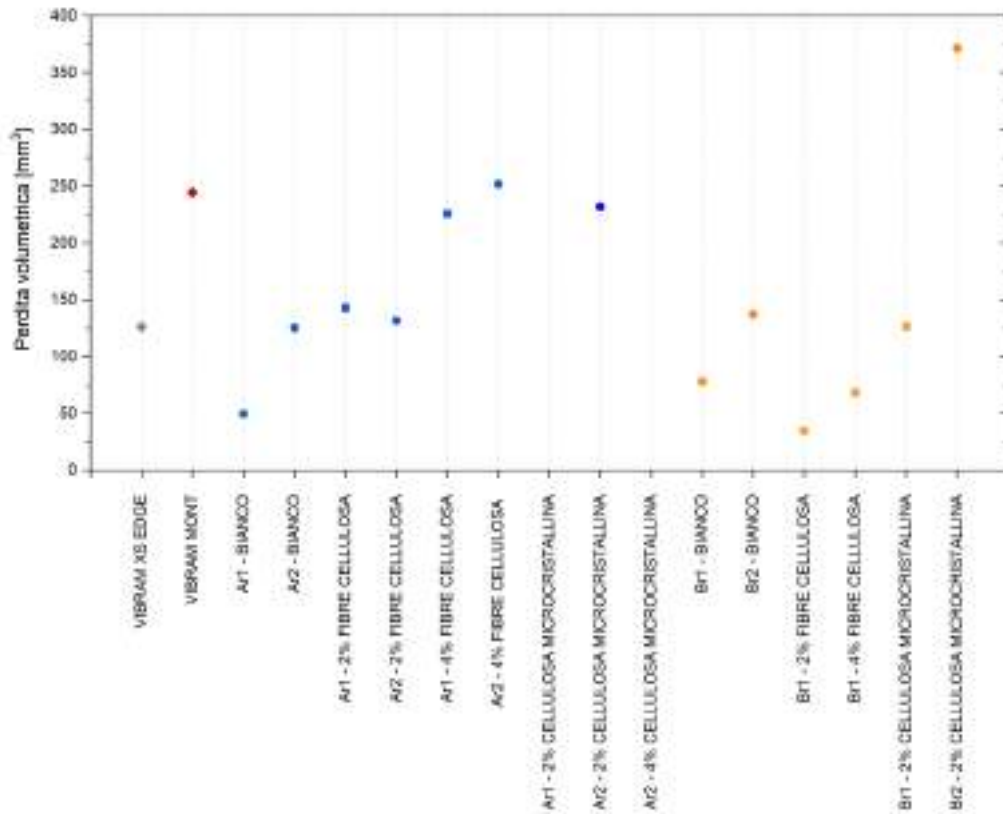


Figura 53 - Grafico rappresentante la resistenza all'abrasione dei campioni prodotti con i formulati Ar1 e Ar2 (blu) e i formulati Br1 e Br2 (arancione); in viola e in rosso vengono riportati i valori dei materiali commerciali di riferimento.

Resistenza allo scivolamento

Nel grafico riportato in Figura 46 vengono riportati i valori del coefficiente di attrito statico, Ks, e del coefficiente di attrito dinamico, Kd, per ogni campione prodotto e in viola e in rosso i valori dei coefficienti statico e dinamico dei materiali commerciali di riferimento.

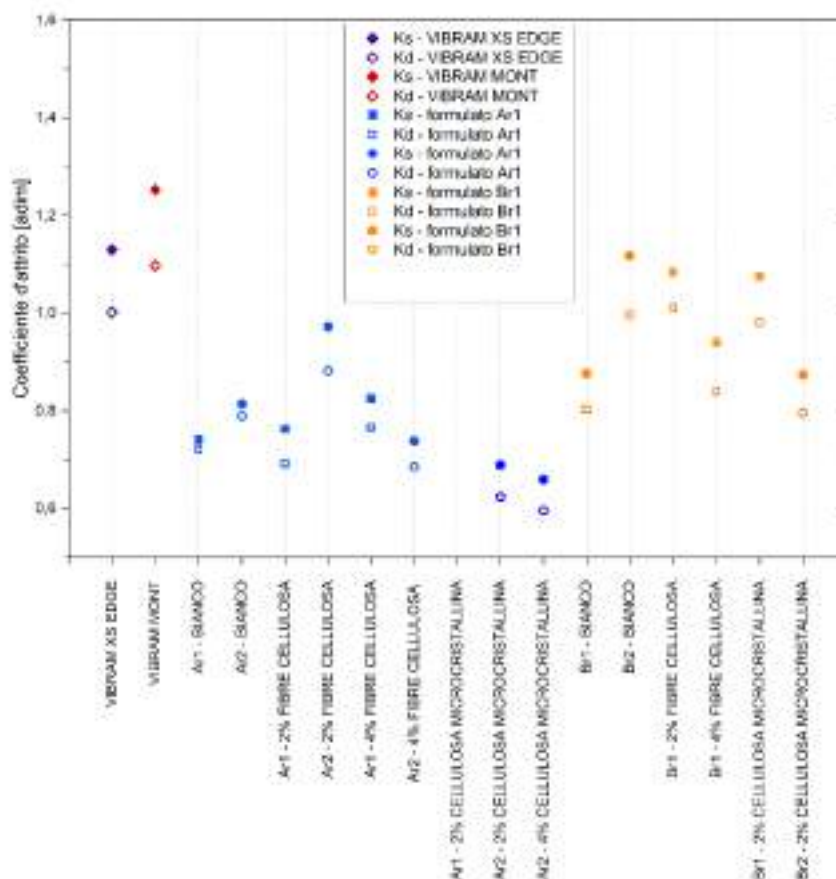


Figura 54 - Grafico rappresentante il coefficiente di attrito statico, Ks, e il coefficiente di attrito dinamico, Kd, utile per valutare la resistenza allo scivolamento. Vengono rappresentati in blu i dati relativi ai formulati Ar1 e Ar2 e in arancione i dati relativi ai formulati Br1 e Br2; in viola e in rosso vengono riportati i valori dei materiali commerciali di riferimento.

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

- I campioni prodotti con i formulati Br1 e Br2 presentano coefficienti di attrito statico e coefficienti di attrito dinamico maggiori rispetto ai campioni prodotti con i formulati Ar1 e Ar2;
- I materiali di riferimento presentano dei coefficienti di attrito statici e dei coefficienti di attrito dinamico maggiori rispetto a entrambi i formulati prodotti.

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

Relazione tra proprietà

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

Si analizzano nello specifico le seguenti relazioni:

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

Nel caso specifico della relazione esistente tra perdita volumetrica e durezza e tra durezza e resistenza alla lacerazione, mostrate rispettivamente in Figura 46 e in Figura 47, notiamo che il formulato Ar, pur presentando una durezza relativamente bassa, mostra una perdita volumetrica confrontabile con il materiale commerciale di riferimento e una resistenza alla lacerazione molto bassa. Questo può essere associato al fatto che il materiale ha un maggior quantitativo di poliolo da riciclo in formulazione che lo rende particolarmente vulnerabile all'abrasione e mostra una scarsa resistenza alla lacerazione.

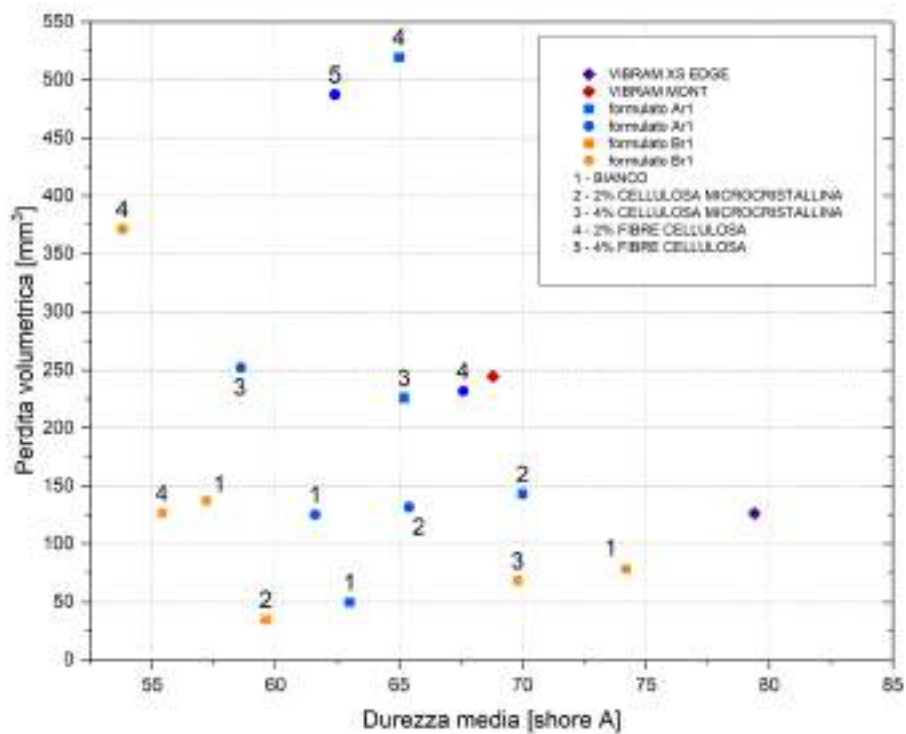


Figura 55 – Perdita volumetrica vs Durezza

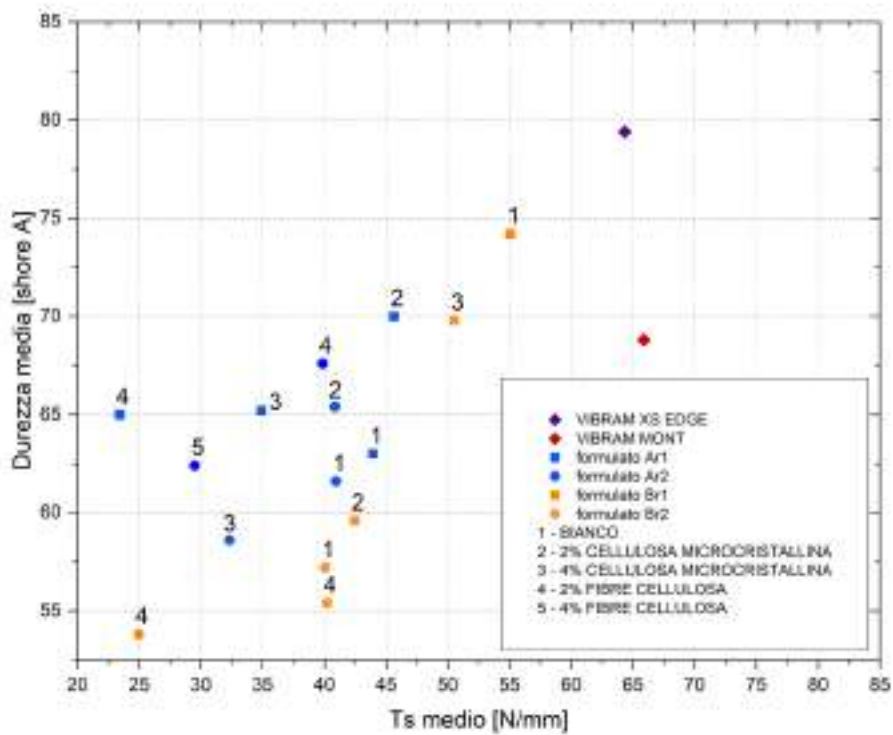


Figura 56 – Durezza vs Resistenza alla lacerazione

Per quanto riguarda la resistenza allo scivolamento possiamo analizzare i grafici in Figura 57e in Figura 58, che rappresentano rispettivamente l'andamento del coefficiente di attrito statico e l'andamento del coefficiente di attrito dinamico entrambi in funzione della durezza. Dai dati presentati possiamo notare come ancora una volta i formulati Br mostrano sempre una buona resistenza come accadeva nel caso del corrispettivo formulato fossil-based.

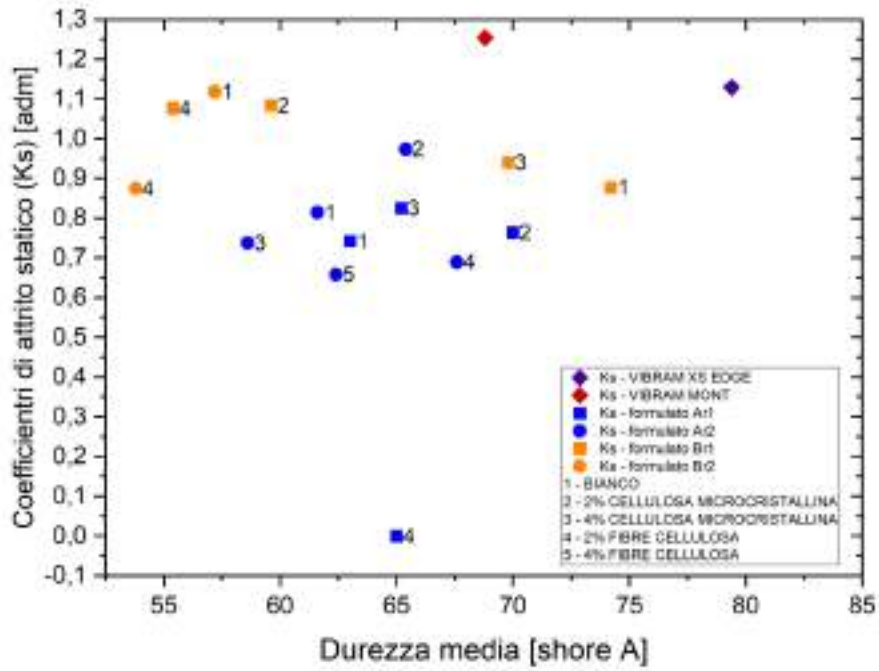


Figura 57 – Coefficienti di attrito statico vs Durezza

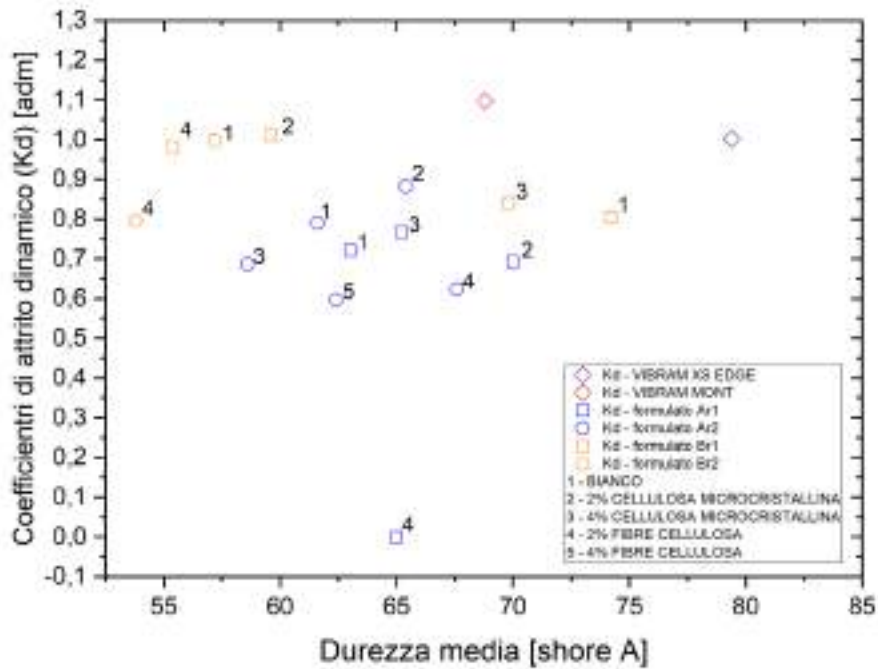


Figura 58 – Coefficiente di attrito dinamico vs Durezza