



Maurizio Galimberti, Vincenzina Barbera

ISCaMaP (Innovative Sustainable Chemistry and Materials and Proteins) Group

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta", Politecnico di Milano

maurizio.galimberti@polimi.it

DERIVATI DEL GLICEROLO PER COMPOSITI ELASTOMERICI CON BASSO IMPATTO AMBIENTALE

Un prodotto da bioraffineria come il glicerolo è stato trasformato in derivati innovativi, per applicazione in mescole elastomeriche per pneumatici. Il fil rouge della ricerca è la sostenibilità. Le mescole con i derivati del glicerolo e con i materiali da essi originati sono caratterizzate da una maggiore integrità e da un minore impatto ambientale. È stata realizzata una ricca protezione brevettuale e attività di sviluppo sono in atto su scala industriale.

Introduzione

La sostenibilità [1] è una “grande sfida” [2] per la chimica e l’ingegneria. L’Environmental Protection Agency (EPA) degli Stati Uniti afferma che la sostenibilità è una “guiding influence for all of our work” [3]. Uno sviluppo sostenibile, condizione irrinunciabile per combattere i cambiamenti climatici [4], si costruisce con alcuni mattoni fondamentali. Fra di essi l’economia circolare, ovvero una economia rivolta ad eliminare gli scarti ed il continuo uso di risorse [5]. Una componente fondamentale della sostenibilità è la chimica verde [6], finalizzata, secondo l’EPA, a eliminare o ridurre l’utilizzo e la produzione di sostanze pericolose [7]. Le risorse naturali giocano un ruolo fondamentale per lo sviluppo sostenibile; il loro utilizzo efficiente per i bisogni della razza umana contribuisce a definire il concetto, ancora impreciso, di chimica sostenibile [8].

La ricerca qui riassunta fu ispirata a queste linee guida. L’origine di tutto fu il glicerolo, una sostanza a basso costo, non tossica e biodegradabile. All’inizio dello scorso decennio, circa 2 milioni di tonnellate di glicerolo erano disponibili, principalmente come co-prodotto della produzione del biodiesel [9]. Questa grande quantità, indipendente dalla richiesta del mercato, ha stimolato molte attività di ricerca, anche

finalizzate allo sviluppo su scala industriale. Il glicerolo fu infatti incluso già nel 2004 nel gruppo di 15 sostanze *target* da prodursi in bioraffinerie a partire da carboidrati [10] e anche una revisione critica realizzata a distanza di anni [11] ha segnalato come esso possieda tutti i criteri che giustificano il suo utilizzo come punto di partenza di una piattaforma di prodotti [9].

Prodotti innovativi a partire dal glicerolo per la riduzione dell’impatto ambientale

La ricerca qui riassunta ha avuto l’obiettivo di trasformare uno scarto in prodotti a valore aggiunto. Quanto fatto è schematizzato in Fig. 1. Il glicerolo fu convertito in 2-ammino-1,3-propandiolio, noto come serinolo, una piccola molecola dal grande impatto [12], che può essere ottenuta da glicerolo per amminazione riduttiva [13]. A partire dal serinolo sono state quindi preparate immine, 1,3-ossazolidine [14, 15] e composti pirrolici [16, 17].

L’applicazione identificata e qui discussa, per le molecole derivate dal serinolo mostrate in Fig. 1, è in mescole elastomeriche per applicazioni dinamico-meccaniche, quali quelle per pneumatici. Obiettivo è stato la riduzione dell’impatto ambientale delle mescole.

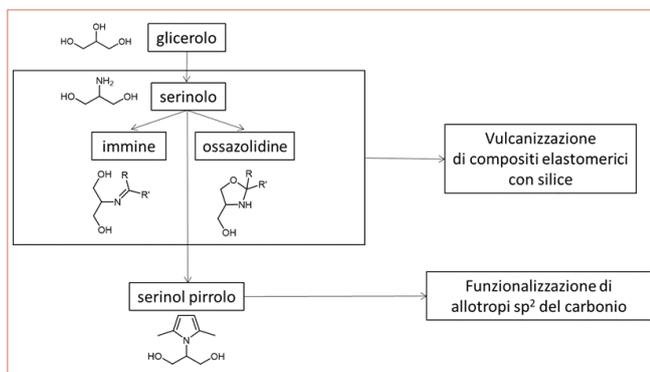


Fig. 1 - Schema dell'attività di ricerca sviluppata a partire dal glicerolo

Serinolo e derivati come acceleranti in mescole a base silice per basso impatto ambientale

Il primo esempio riguarda l'utilizzo di serinolo e derivati come acceleranti in mescole a base silice, utilizzabili in un battistrada di uno pneumatico [14, 15]. La silice è la carica rinforzante di elezione per ottenere una bassa resistenza al rotolamento di uno pneumatico e dunque una bassa dissipazione di energia. Purtroppo, la silice porta alla riduzione dell'efficienza della vulcanizzazione, in particolare per quanto riguarda l'*optimum* della vulcanizzazione: tempo per raggiungerlo e valore del modulo. Per ovviare a questo problema è necessario utilizzare un *cocktail* di acceleranti, fra cui la difenilguanidina (DPG), sostanza nota per il suo effetto reprotossico sull'essere umano. La formulazione della mescola utilizzata è riportata di seguito, con le quantità indicate in parti per 100 parti di gomma (phr): gomma naturale 15, gomma stirene-butadiene da catalisi

Accelerante	=	DPG	S	SCam	SOxa	
$M_{L,a}$	[dNm]	2,8	2,3	3,1	2,6	2,8
$M_{H,b}$	[dNm]	13,3	15,1	15,0	14,6	14,8
$t_{s1,c}$	[min]	2,8	2,9	2,6	3,0	2,4
$t_{90,d}$	[min]	11,5	7,1	9,5	10,5	9,2

^a M_L valore minimo del momento torcente, misurato in dNewton x metro (dNm)
^b M_H valore massimo del momento torcente, misurato in dNm
^c t_{s1} : tempo richiesto per avere l'aumento di 1 dNm del valore del momento torcente, rispetto al valore minimo M_L
^d t_{90} : tempo richiesto per raggiungere il 90% del valore del momento torcente, rispetto al valore massimo M_H

Tab. 1 - Parametri dalle curve di vulcanizzazione per le composizioni elastomeriche a base silice (per i dettagli sperimentali vedi [15])

anionica 96,3, gomma butadiene (1,4-*cis*) 15, silice 65, bis(trietossisililpropil)tetrasolfuro (silano TESPT, agente di accoppiamento fra gomma e silice) 5,2, olio paraffinico 10, acido stearico 2, ZnO 2,5, para-fenilediammina (6-PPD) 2, zolfo 1,2, sulfenammine 1,8, DPG 2,4. Il serinolo e derivati sono stati utilizzati in pari quantità molare rispetto alla DPG: serinolo (S) 0,8, 2-((Z)-((1S,4R)-1,7,7-trimetilbicyclo[2.2.1]eptan-2-iliden)ammino)propan-1,3-diolo (immina della canfora, SCam), 2, (2,2-dimetil-1,3-ossazolidin-4-il)metanolo (ossazolidina da acetone, SOxa) 1,2. In Tab. 1 sono riportati i dati ricavati dalle curve reometriche ottenute realizzando la vulcanizzazione a 170 °C per 20 minuti.

È evidente come il serinolo e i suoi derivati siano in grado di riprodurre i risultati ottenuti con la DPG, con riferimento sia a cinetica di vulcanizzazione che al massimo valore del momento torcente. È importante aggiungere che gli acceleranti a base di serinolo promuovono mescole caratterizzate da una bassa isteresi [15].

Composti pirrolici per la funzionalizzazione di allotropi del carbonio sp^2

Composti pirrolici sono stati ottenuti mediante la reazione fra un'ammina primaria e il 2,5-esandione, con una sintesi, condotta in un intervallo di temperatura fra 80 e 150 °C per un tempo minimo di 3 ore, caratterizzata da assenza di solventi e catalizzatori e da un'alta economia atomica, con l'acqua come unico sottoprodotto. L'alta resa di reazione (perlomeno circa il 70%) [16], ha garantito un'alta efficienza atomica. Vengono qui riportati i risultati ottenuti con 2-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)propan-1,3-diolo (serinol pyrrolo, SP) [17, 18] come composto pirrolico. Lo schema della sintesi in Fig. 2, che vede il serinolo come ammina primaria, ha validità generale per tutti i composti pirrolici.

I composti pirrolici sono stati quindi utilizzati per la funzionalizzazione di allotropi del carbonio sp^2 (CA). La modifica chimica dei CA risale agli ultimi anni dell'Ottocento ed è caratterizzata da grandi sforzi di ricerca e molti brevetti e pubblicazioni scientifiche. Cominciò con il nero di carbonio (CB) ed è oggi una delle attività di frontiera con i nanotubi di carbonio e le lamelle di grafene. Sovente, la modifica chimica dei CA è accompagnata da aspre condizioni di

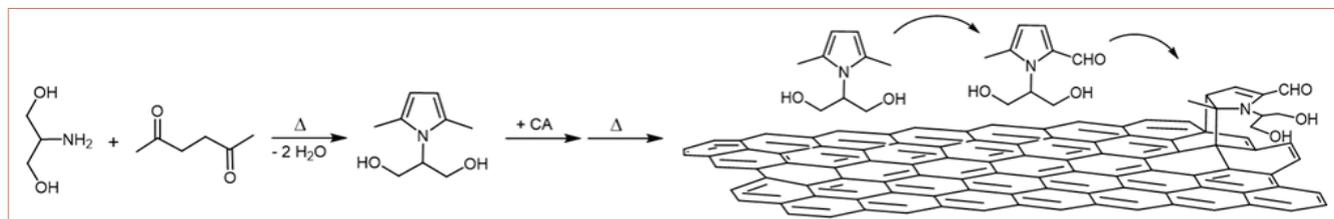


Fig. 2 - per la sintesi di serinol pirrolo e dei suoi addotti con allotropi del carbonio sp^2 (CA)

reazione e dall'utilizzo di reagenti financo tossici e nocivi. Basti pensare all'utilizzo di acidi minerali forti e permanganato o perclorato per l'ossidazione, di idrazina per eventuali riduzioni, di triazina, sali di diazonio, alo-alcanti e composti dello zinco per altre modifiche. La funzionalizzazione dei CA con i composti pirrolici si caratterizza per il suo carattere sostenibile, per la semplicità, come indicato dallo schema in Fig. 2, e per la versatilità. È da sottolineare che la sintesi del composto pirrolico può essere realizzata a partire dai reagenti adsorbiti sul CA. La sostenibilità è testimoniata dall'alta efficienza della reazione: le rese di funzionalizzazione sono, con molti composti pirrolici, maggiori del 90%. Nel caso del serinol pirrolo, la resa sia di sintesi del composto che di funzionalizzazione di un CA è quasi quantitativa e tutto il processo, a partire dai reagenti, vede una efficienza atomica di più dell'80%. In particolare, l'efficienza in termini di emissione di carbonio è superiore al 90%.

Addotti di allotropi del carbonio con composti pirrolici in mescole elastomeriche

Gli addotti CA/SP sono stati utilizzati in mescole elastomeriche, adatte per applicazioni negli pneumatici. Vengono qui riportati i risultati ottenuti con un grado di CB (CB N326) e con una nanografite con alta area superficiale ed un basso numero di strati impilati (HSAG).

Obiettivo per la funzionalizzazione del CB con SP era migliorare la compatibilità del CB con la silice in mescola a base di gomma isoprene sintetica (IR) e di BR [19]. La formulazione della mescola è riportata di seguito (in phr): IR 50, BR 50, CBN326 25 silice 25, silano TESPT 4, acido stearico 2, ZnO 4,0, 6-PPD 2,0, zolfo 1,5, sulfenamida 1,8. Nelle mescole, il CB è stato parzialmente sostituito con 5 o 7,5 phr di CB modificato con il 12% di SP. Ipotesi di lavoro fu che il CB reso compatibile con la silice, grazie alla funzionalizzazione con SP, promuovesse una minore

dissipazione di energia. In Fig. 3 è riportato il Cole-Cole plot di mescole con 0 (A), 5 (B), 7,5 (C) phr di CB-SP. Per un dato livello di rigidità dinamica (G'), l'uso di CB-SP consente di ridurre la componente dissipativa della mescola (G''). Un risultato evidente viene ottenuto pur con una quantità assai contenuta di gruppo polare.

Obiettivo per la funzionalizzazione di HSAG con SP era migliorare le proprietà ultime e, dunque, l'integrità di una mescola a base di NR [20]. La formulazione è riportata di seguito (in phr): IR 50, HSAG 5, 15, 24, Acido stearico 2, ZnO 4, 6PPD 2, zolfo 1,2, sulfenamida 1,7. In Fig. 4 sono riportate le curve sforzo-allungamento per le mescole con HSAG, tal quale o funzionalizzata con SP. La funzionalizzazione porta a migliori proprietà ultime: carichi ed allungamenti a rottura. Questi dati furono confortati anche da un migliore comportamento alla frattura.

La funzionalizzazione di CA con SP porta dunque a migliorare aspetti fondamentali di mescole elastomeriche per prestazioni dinamiche meccaniche, quali la dissipazione di energia e le proprietà a rottura.

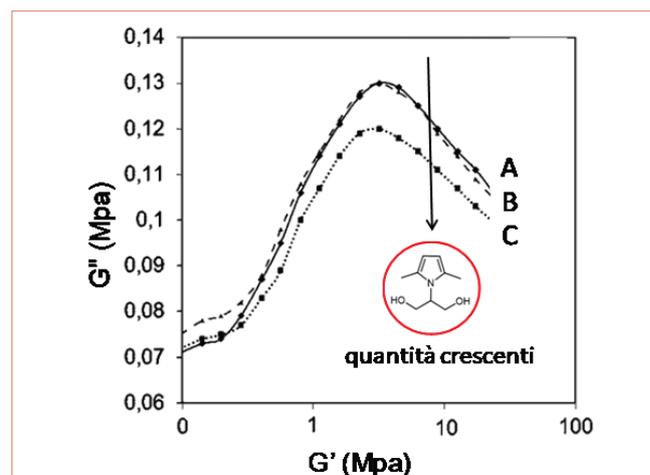


Fig. 3 - Modulo dissipativo G'' vs Modulo elastico G' per mescole con phr di CB-SP: A: 0, B: 5, C: 7,5. Per le formulazioni: vedi testo

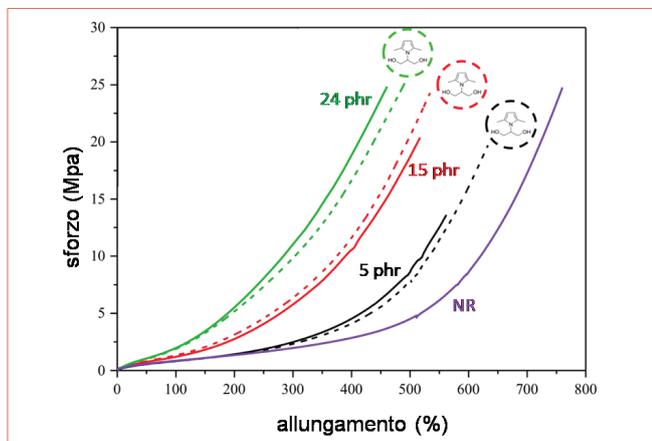
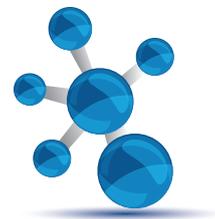


Fig. 4 - Curve sforzo-allungamento per mescole con HSAG, tal quale o funzionalizzata con SP. Per le formulazioni: vedi testo. Nel grafico sono indicate le quantità (in phr) di carica

Conclusioni

Questa ricerca dimostra che un prodotto tipico di una bioraffineria come il glicerolo, essenzialmente considerato uno scarto, può essere trasformato in prodotti a valore aggiunto e con minore impatto ambientale. La combinazione tra una fonte naturale facilmente disponibile e reazioni chimiche sostenibili ha condotto a nuove molecole e a loro derivati, quali gli adottati con allotropi del carbonio sp^2 . Tutti questi composti sono diventati ingredienti di mescole elastomeriche per pneumatici, caratterizzate da una maggiore integrità e da un minore impatto ambientale. È stata realizzata una ricca protezione brevettuale e attività di sviluppo sono in atto su scala industriale.

BIBLIOGRAFIA

- [1] World Commission on Environment and Development, *Our Common Future*, Oxford University Press, Oxford, 1987, 27, ISBN 019282080X.
- [2] D.T. Allen *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2015, **3**(10), 2359.
- [3] <https://www.epa.gov/sustainability>, ultimo accesso 27 febbraio 2020.
- [4] United Nations, https://www.carbonfootprint.com/un_sus_dev_goals.html
- [5] W.R. Stahel, *Nature*, 2016, **531**(7595), 435.
- [6] <https://www.epa.gov/greenchemistry>, ultimo accesso 27 febbraio 2020.
- [7] P.T. Anastas *et al.*, *Green chemistry: theory and practice*, Oxford University Press, Oxford, 2000.
- [8] The Organization for Economic Co-operation and Development, <http://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-management/sustainablechemistry.htm>, ultimo accesso 27 febbraio 2020.
- [9] L.T. Thanh *et al.*, *Catalysts*, 2012, **2**(1), 191.
- [10] T. Werpy, G. Petersen, *Top Value Added Chemicals from Biomass*, vol. I: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, U.S. Department of Energy Office of Scientific and Technical Information, 2004.
- [11] J.J. Bozell *et al.*, *Green Chemistry*, 2010, **12**(4), 539.
- [12] B. Andreeßen *et al.*, *AMB express*, 2011, **1**(1), 1.
- [13] H. Kimura, K. Tsuto, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1993, **70**, 1027.
- [14] V. Barbera *et al.*, *RCT Frontiers Edition*, 2018, **91**(4), 701.
- [15] M. Galimberti, V. Barbera, V. Cipolletti, G. Leonardi, R. Sebastiano, S. Sun, L. Rossiello, WO 2017/115253A1.
- [16] V. Barbera *et al.*, *Pure Appl. Chem.*, 2018, **90**(2), 253.
- [17] M. Galimberti, V. Barbera, R. Sebastiano, A. Citterio, G. Leonardi, A.M. Valerio, EP 3209604 B1; US10160652 B2.
- [18] M. Galimberti *et al.*, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 81142.
- [19] M. Galimberti *et al.*, *Rubber Chemistry and Technology, Frontiers Edition*, 2017, **90**(2), 285.
- [20] G. Prioglio *et al.*, *Polymers*, 2020, **12**(4), 944.

Glycerol Derivatives for Elastomeric Compounds with Low Environmental Impact

A biorefinery product such as glycerol was the building block for the synthesis of innovative products, applied in elastomeric composites for tyres. The common feature of the whole research is sustainability. Composites with glycerol derivatives and with the materials obtained therefrom are characterized by better integrity and lower environmental impact. The intellectual property is guaranteed by families of patents and development is in progress at the industrial scale.