PLASTIFICANTI NELL'INDUSTRIA CONCIARIA Parte 1

A cura di Cristiano Furbatto – 24 Ottobre 2025

Con il termine "plastificante" viene identificata una grande varietà di composti chimici che vengono addizionati a macromolecole al fine di modificarne la flessibilità, l'estensibilità e la lavorabilità.

L'uso dei plastificanti nella rifinizione del cuoio si è evoluta significativamente, guidata da miglioramenti nelle formulazioni chimiche ed un'accresciuta consapevolezza riguardo gli impatti ambientali. Inizialmente, nel sedicesimo e nel diciottesimo secolo, le tecniche per il trattamento del cuoio erano molto basilari e venivano utilizzate principalmente sostanze naturali semplici che erano sprovviste della chimica sofisticata che caratterizza le moderne formulazioni. A quel tempo, non si prestava molta attenzione alla qualità della rifinizione. Con l'avvento del diciannovesimo secolo, l'industria cominciò ad incorporare tecniche più raffinate come le decorazioni a freddo o applicazioni di decorazioni dorate, che migliorarono l'estetica dei prodotti in cuoio. Tuttavia, l'introduzione dei plastificanti sintetici nel ventesimo secolo segnò un momento di trasformazione nella rifinizione del cuoio, permettendo agli artigiani del cuoio di ottenere articoli con caratteristiche prestazionali ed estetiche decisamente più interessanti; in particolare, dal ventesimo secolo i plastificanti sintetici hanno cominciato a dominare il mercato, trasformando significativamente la qualità dei processi e dei prodotti.

Nella rifinizione del cuoio si utilizzano polimeri come la cellulosa, la caseina e l'albumina, dotati di forze di legame intramolecolare molto forti che conferiscono alla struttura polimerica una discreta rigidità; il risultato è la formazione di film con proprietà meccaniche molto interessanti ma dotati di durezza, fragilità e poca flessibilità e di conseguenza una certa incompatibilità con un materiale flessibile come il cuoio. Per questi motivi, per tali sostanze polimeriche si ricorre all'ausilio dei plastificanti.

La rigidità di un polimero può essere dovuta a molteplici fattori quali legami intermolecolari (ponti idrogeno, legami dipolari, forze di Van der Waals), presenza di gruppi laterali ingombranti, rigidità strutturale, cristallinità, ecc. ; ecco che quindi entra in gioco la chimica e la reattività dei plastificanti; incorporandosi tra le catene polimeriche, i plastificanti riducono le forze intermolecolari migliorandone la morbidezza e la flessibilità e al contempo migliorandone la durevolezza e le qualità estetiche, diminuendo di conseguenza le proprietà meccaniche a favore di un allungamento alla rottura e flessibilità anche a basse temperature.

Tali proprietà possono essere spiegate considerando che il plastificante aumenta lo spazio libero interno tra le molecole polimeriche consentendone una maggiore mobilità ed abbassando la Tg in proporzione al tipo e alla quantità di plastificante impiegato. Dunque, il plastificante, nei confronti del polimero, può agire come una sostanza gelatinizzante o lubrificante. La teoria del gel considera il fatto che il plastificante si sostituisce nei legami intermolecolari polimero/polimero, ed agisce pertanto come un solvente che non evapora, mantenendo il polimero in uno stato permanente di gel in cui le macromolecole trovano lo spazio sufficiente per muoversi. Nel secondo caso, invece, il plastificante si deposita tra le

catene polimeriche senza legarvisi, agendo come un semplice lubrificante: in questo modo si comportano ad esempio gli olii vegetali, animali e minerali nei confronti della nitrocellulosa e della caseina.

La flessibilità di un polimero amorfo è strettamente correlata alla sua temperatura di transizione vetrosa Tg, ma deve essere comunque riferita alla temperatura di utilizzo del supporto sul quale il polimero viene applicato. Nel caso del cuoio, questa temperatura può trovarsi tra i -25°C fino a +40°C, per cui ad esempio il metacrilato di metile (T_g = +110°C), pur essendo un polimero termoplastico è considerato, nella rifinizione del cuoio, un prodotto estremamente rigido e per niente flessibile; la temperatura di utilizzo del cuoio, infatti, è molto inferiore alla Tg del polimero. È dunque evidente che un polimero filmogeno compatibile con un supporto in cuoio deve avere una Tg inferiore alla temperatura di utilizzo del tipo di cuoio su cui viene applicato.

Una delle qualità principali nella scelta e nell'uso dei plastificanti è che questi siano compatibili anche con gli altri prodotti con cui vengono in contatto, come pigmenti. Oltre ad essere compatibili con il prodotto filmogeno, devono inoltre essere facilmente solubili nei solventi e nei diluenti utilizzati per solubilizzare il polimero, avere una bassissima tensione di vapore, una buona resistenza termica e solidità alla luce e non avere un odore troppo pronunciato; è il caso della canfora, che pur essendo un ottimo plastificante viene utilizzato in maniera limitata per il suo forte odore. Nondimeno, nella selezione del plasticizzante appropriato si deve tenere conto del suo potenziale di migrazione nell' ambiente; ciò costituisce un ulteriore problema riguardo gli effetti a lungo termine sulla salute umana e la salvaguardia dell'ambiente.

L'incorporazione dei plastificanti nel processo di rifinizione del cuoio conferisce diversi vantaggi:

- <u>flessibilità</u> e morbidezza aumentata, particolarmente apprezzata per cuoi destinati all'abbigliamento e la tappezzeria.
- <u>durabilità</u> aumentata alla rottura sotto stress, aumentando la durata della vita del materiale prodotto.
- <u>resistenza all'acqua</u>, particolarmente apprezzata per prodotti concepiti per un utilizzo esterno e/o in ambienti ad elevata umidità.
- <u>miglioramento della superficie</u> rifinita mediante la creazione di una patina più soffice o più lucida sulla superficie del cuoio, caratteristica molto apprezzata per prodotti in cuoio di alta qualità.

Nonostante tutti questi benefici, l'utilizzo dei plastificanti non è esente da difficoltà. Il dosaggio del plastificante deve essere fatto non solo in base all'elasticità e alla flessibilità desiderata, ma anche in funzione delle caratteristiche tecnologiche richieste alla rifinizione: si deve evitare un eccessivo dosaggio di plastificante soprattutto negli strati finali (appretti) in modo da non peggiorare le proprietà tecnologiche della rifinizione. Formulazioni non bilanciate possono portare ad una sensazione scivolosa del cuoio rifinito oppure ad un effetto troppo lucido sulla superficie, risultando in una perdita della naturale estetica del cuoio.

I plastificanti possono essere classificati in diversi modi, sulla base della reattività chimica che essi presentano.

Una prima classificazione può essere effettuata sulle proprietà chimico-fisiche di tali composti, facendo una distinzione tra i plastificanti solventi, i plastificanti gelatinizzanti e non gelatinizzanti. I plastificanti solventi sono dei veri e propri solventi non volatili nei confronti della sostanza filmogena, e sono tanto più stabili quanto più bassa è la tensione di vapore e quanto maggiore è il legame solvente/polimero. Aumentano in modo considerevole la flessibilità del film anche in piccole dosi, per cui devono essere aggiunti in dosi limitate per non pregiudicare le proprietà del film. Un'altra classificazione dei plastificanti riguarda invece la loro struttura chimica. Una prima distinzione può essere effettuata in base alla presenza o meno di ftalati all'interno della loro struttura chimica. I plastificanti più comuni includono gli ftalati, gli adipati ed i citrati, che sono noti per la loro efficienza nel modificare le proprietà fisiche del cuoio. Tra i plastificanti contenenti ftalati più comuni vi sono i seguenti:

• **diottil ftalato (DOP**), ampiamente utilizzato in applicazioni flessibili di PVC come la pavimentazione, rivestimento di cavi elettrici e "cuoio" sintetico.

Fig. 1: struttura chimica del diottil ftalato

 dibutil ftalato(DBP), utilizzato comunemente in adesivi, inchiostri e plastiche a base di cellulosa.

Fig. 2: struttura chimica del dibutil ftalato(DBP)

• **diisononil ftalato (DINP)**, noto per la sua scarsa volatilità ed alta durabilità e preferito nelle applicazioni nell'*automotive* e nell'edilizia.

Fig. 3: struttura chimica del diisononil ftalato (DINP)

• **triottil trimellitato (TOTM)**, che offre un'alta stabilità termica ed è ampiamente utilizzato in applicazioni mediche e componenti ad alte prestazioni nell'*automotive*.

Fig. 4: struttura chimica del triottil trimelillato (TOTM)

Tra i plastificanti che non contengono ftalati, si distinguono invece:

• **diottil adipato (DOA)**, un plasticizzante resistente al freddo ed utilizzato comunemente per applicazioni nel settore medico ed alimentare.

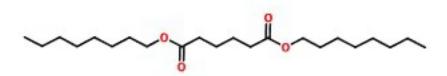


Fig. 5: struttura chimica del diottil adipato (DOA)

• **diottil sebacato (DOS)**, noto per la sua flessibilità a basse temperature e che trova applicazioni nel settore aerospaziale.

Fig. 6: struttura chimica del diottil sebacato (DOS)

• acetil tributil citrato (ATBC), un plastificante bio-based comunemente utilizzato nel settore alimentare e medicale.

Fig. 7: struttura chimica del acetil tributilcitrato (ATBC)

- olio di soia epossidato (ESO), un plastificante non dannoso per l'ambiente utilizzato per prodotti e coatings in PVC.
- diisononilcicloesano-1,2-dicarbossilato (DINCH), un plastificante caratterizzato da bassa tossicità e resistenza alla migrazione, particolarmente adatto per applicazioni mediche e prodotti per bambini.

Fig. 8: struttura chimica del diisononilcicloesano-1,2-dicarbossilato (DINCH)

Bibliografia

Center for Advanced Life Cycle Engineering (CALCE), 2023. Phthalate risks and alternatives. University of Maryland. Disponibile su: https://calce.umd.edu/phthalate-risks-and-alternatives

Chen, L., Wu, P. & Zhao, H., 2022. Food packaging safety: role of plasticizers and alternatives. Food Packaging and Shelf Life, 33, 101023. https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.101023

Geister, C.H. & Collins, J.M., 1954. Polymer, tanning caprolactam and resins in leather finishing. United States Patent 2,686,764, E.I. duPont de Nemours & Company, Wilmington, DE. Disponibile su: US Patent Office.

Li, X., Zhang, Y., Wang, J. & Liu, Y., 2024. Advances in polymer-based materials for sustainable energy and environment. Materials Science and Engineering: R: Reports, 100799. https://doi.org/10.1016/j.mser.2024.100799

Rajshila, 2023. The science behind plasticizers: adaptability, efficiency and innovation. Rajshila Blog. Disponibile su: https://rajshila.com/blog/the-science-behind-plasticizers-adaptability-efficiency-and-innovation

Zhang, Y., Li, Q. & Huang, J., 2020. Structure–property relationship of plasticized polymer blends. Materials Chemistry and Physics, 255, 123954. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123954