

# Le mescole in EPDM e i neri di carbonio

di *Dario Nichetti*, Rheonic Srl  
*Sergio Passaseo*, Marconi Gomma SpA

Il cuore della produzione delle mescole è la formulazione, comunemente chiamata nel mondo industriale "ricettazione", che si basa sulla scelta da parte del tecnologo degli ingredienti che conferiscano alla mescola vulcanizzata le performance richieste per l'articolo finale. Nel 1996 la norma ASTM D5899 ha classificato in 18 classi funzionali gli ingredienti per la formulazione delle mescole. Tra queste classi figura il filler e, in particolare, il "nerofumo" (o carbon black) che è l'argomento di questo studio.

## La classificazione dei neri

"Cos'è il carbon black?" La domanda non ha una facile risposta. Infatti la caratterizzazione chimico-fisica è solo parziale e non è completamente noto il meccanismo di rinforzo<sup>1</sup> nelle mescole. Stant' queste limitazioni, le misure di viscoelasticità e della fluidità ci permetteranno di descrivere quali sono gli effetti dei vari tipi di carbon black sui meccanismi che regolano il rinforzo nelle mescole. Il cb (carbon black) è una forma colloidale di carbonio elementare che deve il suo potere rinforzante alle dimensioni, alla forma e alla struttura chimica superficiale degli aggregati primari come mostrato in figura 1 (nella pagina a fianco). Gli aggregati di nerofumo sono costituiti dalle particelle primarie di forma sferica fuse tra di loro e non separabili né durante le fasi di mixing né di trasformazione. Gli agglomerati sono invece i gruppi di aggregati che "devono" essere dispersi durante le opera-

**In quale modo l'aggiunta di filler, in particolare carbon black, interviene a modificare le proprietà del crudo e del vulcanizzato in mescole a base di EPDM. Questo studio prende in esame varie formulazioni e vari tipi di nero di carbonio per indagare sulle**



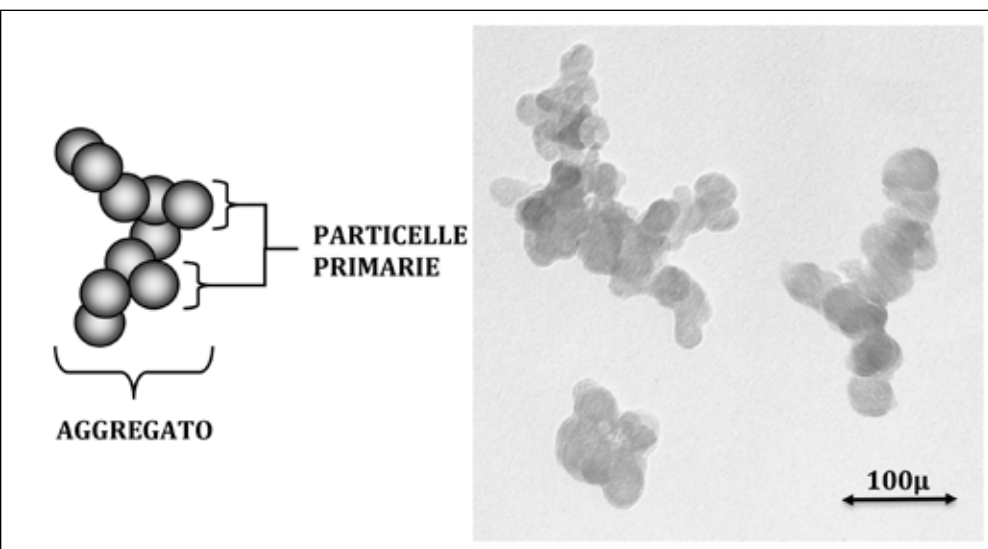


FIG. 1 Immagine al microscopio elettronico di un aggregato di nerofumo con accanto lo schema descrittivo delle particelle primarie in un aggregato.

zioni di mixing; il perché verrà chiarito più avanti. Dato che le singole particelle di carbon black sono fuse tra loro, l'aggregato risulta essere la più piccola unità disperdibile. Pertanto disperdere il carbon black è il processo che porta alla rottura degli agglomerati nei singoli aggregati all'interno della matrice di gomma.

Ciò che caratterizza l'abilità di un particolare carbon black nel dare rinforzo alla mescola sono la sua area superficiale specifica e il tipo di struttura. Il terzo parametro è l'attività superficiale che rappresenta la forza delle interazioni superficiali tra nero e polimero per

adsorbimento fisico o la formazione di veri e propri legami chimici.

Per area superficiale si intende l'ammontare della superficie del nero disponibile ad interagire con la gomma. Neri con particelle primarie molto piccole o ad alta porosità presentano aree superficiali elevate per unità di peso.

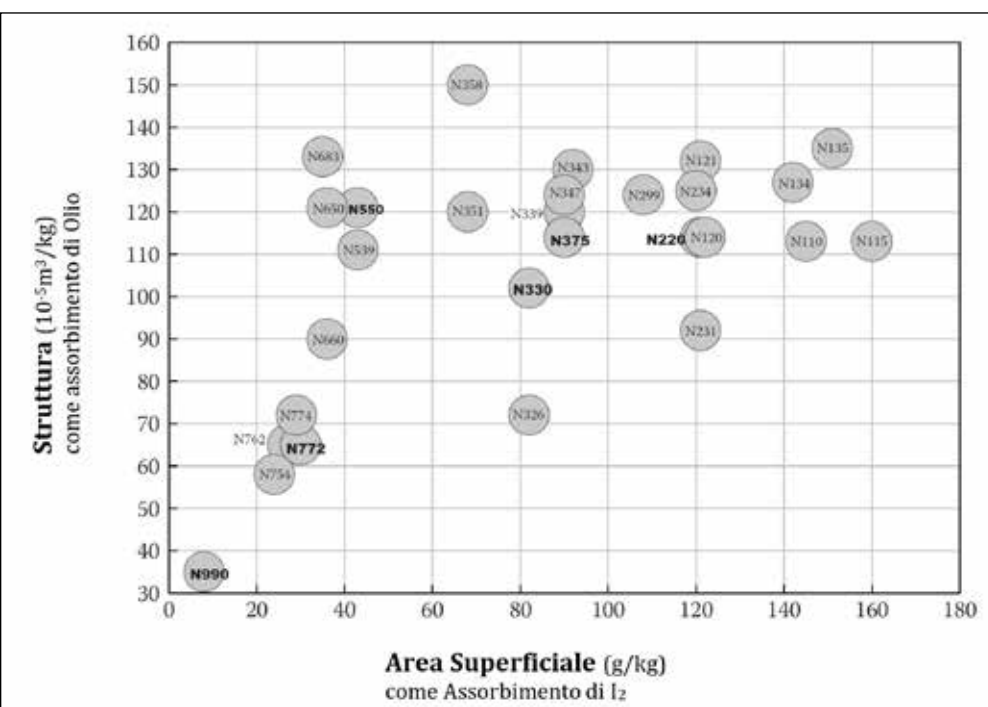
La struttura invece descrive il numero di particelle che sono fuse insieme e la forma che assumono in un aggregato. Maggiore è il numero di particelle nell'aggregato, più complessa è la forma e più grandi sono pure il volume dei vuoti e degli spazi creati e poi riempiti dalla gomma.

La figura 2 mostra schematicamente la correlazione dei vari gradi di carbon black attraverso una rappresentazione tra l'area superficiale e la loro struttura morfologica.

L'effetto del filler è quello di sostituire una parte della matrice elastomerica il cui risultato, rappresentato sia dall'aumento del carico sia dall'allungamento a rottura in funzione del phr, è chiamato genericamente "rinforzo".

A livello microscopico il carbon black presenta un'elevata energia superficiale e le catene elastomeriche sono assorbite in superficie. L'adsorbimento, seppure limitato a una piccola porzione delle catene polimeriche, ne riduce comunque drasticamente la mobilità. Vista l'elevata area superficiale e la quantità di filler utilizzato normalmente in mescola, non è difficile supporre, date anche le ridotte distanze tra gli agglomerati e le catene, che praticamente ogni catena possa trovarsi in contatto con almeno un aggregato. Inoltre, visto che le dimensioni delle catene polimeriche sono superiori alle distanze tra gli aggregati è probabile che gli agglomerati vicini siano legati tra loro tramite le catene adsorbite sulla loro stessa superficie. Il legame tra gli aggregati viene comunemente detto "filler-network" e viene evidenziato dalle misure di "bound rubber"<sup>2</sup>. La misura consiste nella determinazione della percentuale di gomma che non può essere estratta da un crudo dissolto in un adatto solvente. Dato che la bound rubber è una misura della quantità di elastomero assorbita sulla superficie del nero, essa è fortemente dipenden-

FIG. 2 Relazione tra area superficiale e struttura per i vari gradi di carbon black.



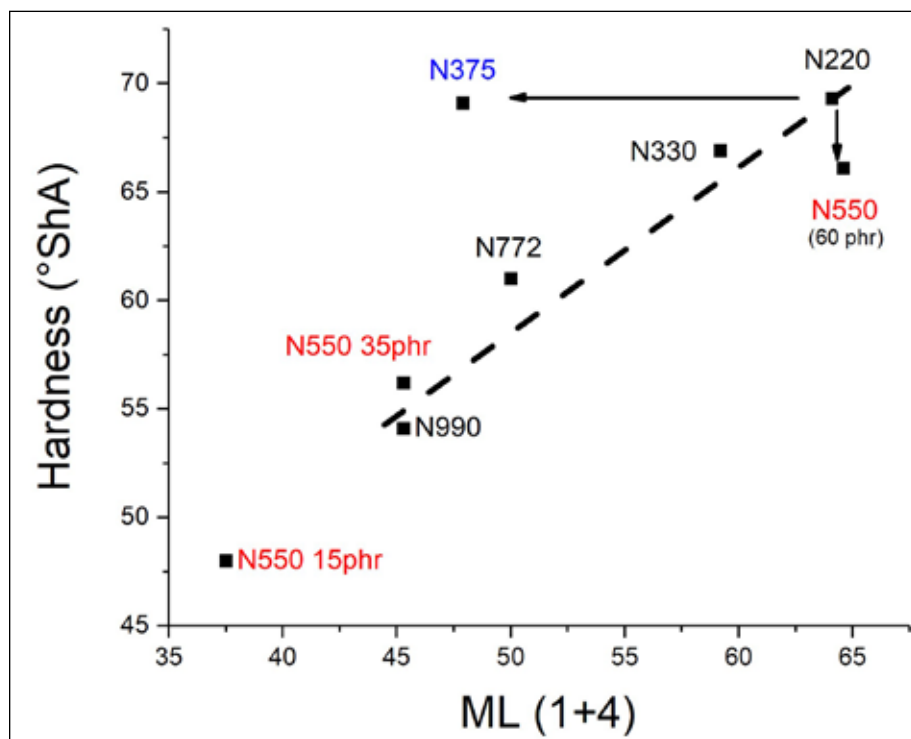


FIG. 3 Durezza e viscosità delle mescole in funzione dei vari tipi di nero. È anche riportato per le mescole in N550 l'effetto dei phr di carbon black (15, 35 60 phr).

le. La catena non polare del polimero rende questa famiglia di mescole una scelta plausibile per valutare gli effetti dei vari tipi di carbon black sulle proprietà reologiche sia nei crudi che nei vulcanizzati. Lo studio è stato realizzato utilizzando la stessa struttura di ricetta (tabella 1), con vari gradi di carbon black e valutandone le proprietà sia del crudo che del vulcanizzato. Sono state anche studiate le mescole con 15phr e 35phr di N550 per valutare l'effetto del contenuto del filler sulle proprietà. Il processo di mixing è stato realizzato per tutte in due fasi in un mescolatore tangenziale da 1,5 litri in modo da assicurare la perfetta dispersione degli aggregati.

I parametri principali che un tecnolo-

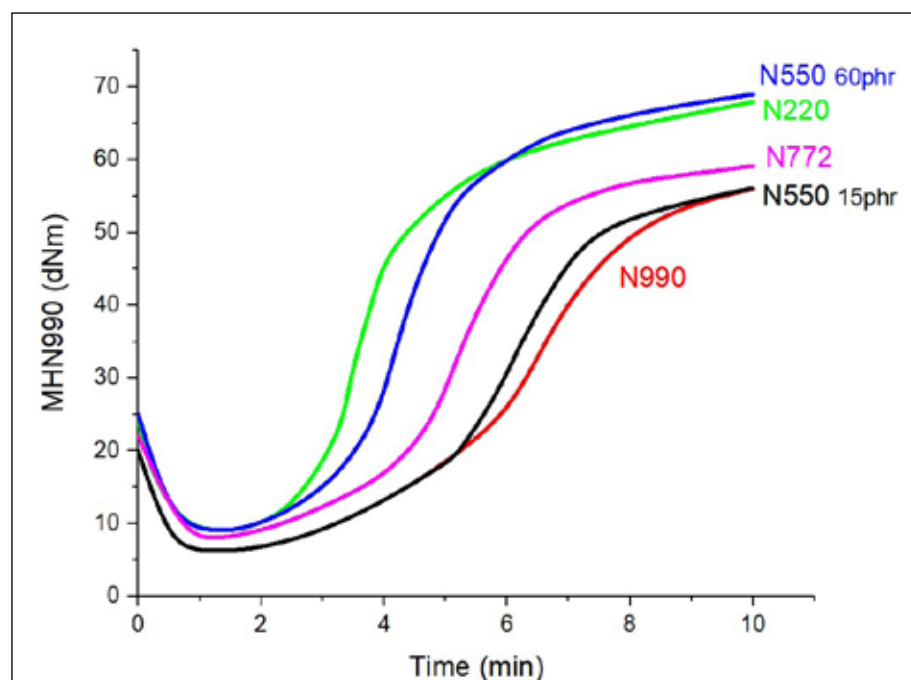


FIG. 4 Curve reometriche per le mescole con i diversi neri di carbonio.

**Formulazione e curva di vulcanizzazione**

EPDM è uno degli elastomeri tecnici più largamente utilizzati e trova applicazioni che vanno dall'industria automobilistica alle guarnizioni per acqua potabi-

TABELLA 1

CHEMICAL	PHR
Ter 4038	60
Ter 4436	67
Olio paraffinico	5
Nxxx	60
ZnO	5
Stearina	1
S80	1.9
carbon blackS80	1.9
DTDM80	0.63
PVI	0.3

TAB. 1 Struttura della ricetta delle mescole EPDM dove i tipi di nero fumo sono N990 N772 N550 N375, N330 e N220. Ter 4436 è olio esteso. La densità delle mescole con 60phr è di 1.074±0.003.

go utilizza per caratterizzare una mescola sono: durezza, curva reometrica, densità e viscosità Mooney. La figura 3 mostra la relazione tra durezza ShA e viscosità Mooney ML (1+4), dove è visibile l'aumento della viscosità e della durezza delle mescole con il crescere dell'area superficiale del nero utilizzato (da N990->N220).

Lo stesso avviene con l'aumento della quantità di filler, come è mostrato per la serie di mescole (in rosso) in N550. Va comunque sottolineato che la misura Mooney presenta notevoli limiti nella

te non solo dalle caratteristiche del nero fumo, area superficiale e struttura, ma anche dalla quantità di carica e dalla sua energia superficiale<sup>3-4</sup>. Quanto descritto è ciò che avviene a livello microscopico e che si manifesta con un aumento delle proprietà meccaniche del vulcanizzato e che noi chiamiamo rinforzo.

determinazione della viscosità a flusso e deve essere considerata come una misura tecnologica semplice e rapida, ma che non può essere utilizzata per comparare mescole con formulazione diversa, in cui la fluidità e le proprietà elastiche siano differenti.<sup>5</sup> Si possono però notare variazioni rispetto al trend generale. Ad esempio con N550 si ha un crudo con la stessa viscosità di una mescola in N220, ma con una durezza di 5 punti inferiore, mentre utilizzando un N375 la mescola mantiene la stessa durezza ma presenta un Mooney che si riduce da 65 a 48.

La figura 4 (pagina a fianco) mostra invece l'effetto del tipo di nero sulla curva di vulcanizzazione, dove si nota chiaramente che sia l'area che l'attività superficiale giocano un ruolo importante nella cinetica di vulcanizzazione, tanto che la mescola in N220 risulta 1,8 volte più veloce di quella in N990. Lo stesso effetto di accelerazione della vulcanizzazione si osserva passando da una mescola a 15 phr a una a 60 phr in N550.

### Viscoelasticità del crudo e del vulcanizzato

A partire degli anni Ottanta, l'esigenza di caratterizzare le mescole in una regione sempre più ampia di shear rate ha portato a un sempre maggior utilizzo dei reometri capillari, superando le restrizioni insite nei reometri Moo-

ney dove il campo di moto è complesso, tutt'altro che di puro shear, ed è pari a circa 2s-1.

### Comportamento dei crudi

L'RCR (della Göttfert) è il primo reometro capillare dedicato alla misura della viscosità e fluidità per le mescole in gomma grazie all'innovativo design della camera. Per le mescole "accelerate" è necessario ovviamente eseguire la misura della viscosità a una temperatura di sicurezza in cui non abbiano inizio le reazioni di vulcanizzazione. È utile ricordare che la fluidità è la portata di mescola estrusa presso un capillare sottoposta a una pressione costante di spinta a una temperatura costante, e si misura in mm<sup>3</sup>/s. La fluidità è stata misurata a 100°C utilizzando un capillare da 1 mm di diametro di lunghezza 20 mm (L/D=20) a una pressione di 300 bar.

Le caratteristiche viscoelastiche delle mescole sono state misurate utilizzando RPA (Alpha Technologies). Alla mescola viene imposta una deformazione di taglio sinusoidale di frequenza  $\omega$  (Hz) e deformazione massima nota, dove  $\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$ .

Al segnale di sforzo misurato dal trasduttore, viene applicato l'espansione in serie di Fourier secondo l'equazione (Eq. 1) qui riportata:

$$\tau(t) = \sum_i a_i \sin \omega_i t + b_i \cos \omega_i t = A \sin \omega$$

dove A e B sono funzioni complesse della deformazione e della frequenza. L'equazione 2 (qui sotto) può essere scritta passando dalla rappresentazione in tempo a quella in deformazione  $\gamma(t)$  e shear rate  $\dot{\gamma}(t)$ :

$$\tau(\gamma, \dot{\gamma}) = G(\gamma) \cdot \gamma + \frac{1}{\omega} W(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma}$$

dove  $G(\gamma)$  rappresenta il modulo elastico e  $W(\dot{\gamma})$  è il modulo viscoso<sup>6</sup>. Nel regime viscoelastico lineare i moduli sono costanti e indipendenti dalla deformazione e coincidono rispettivamente con  $G'$  e  $G''$ , mentre in regime viscoelastico non lineare, come mostrato in figura 5, il modulo  $G(\gamma)$  dipende dalla deformazione e presenta una regione di plateau che assume valore a deformazioni inferiori di 0,5 pari a  $G'_0$ . Nella figura 5, per la mescola cruda in N220, è rappresentata la curva sforzo-deformazione misurata in RPA a 100°C. È interessante notare che anche in regime viscoelastico lineare il modulo, dove  $G'=G'_0$ , diminuisce al crescere della deformazione massima  $\gamma_0$  del ciclo, come mostrato in figura 6.

Inoltre, a basse deformazioni per neri molto rinforzanti non sempre è possibile individuare nemmeno a basse deformazioni (0,1%) una zona di plateau per  $G'$ . Mentre per la mescola in

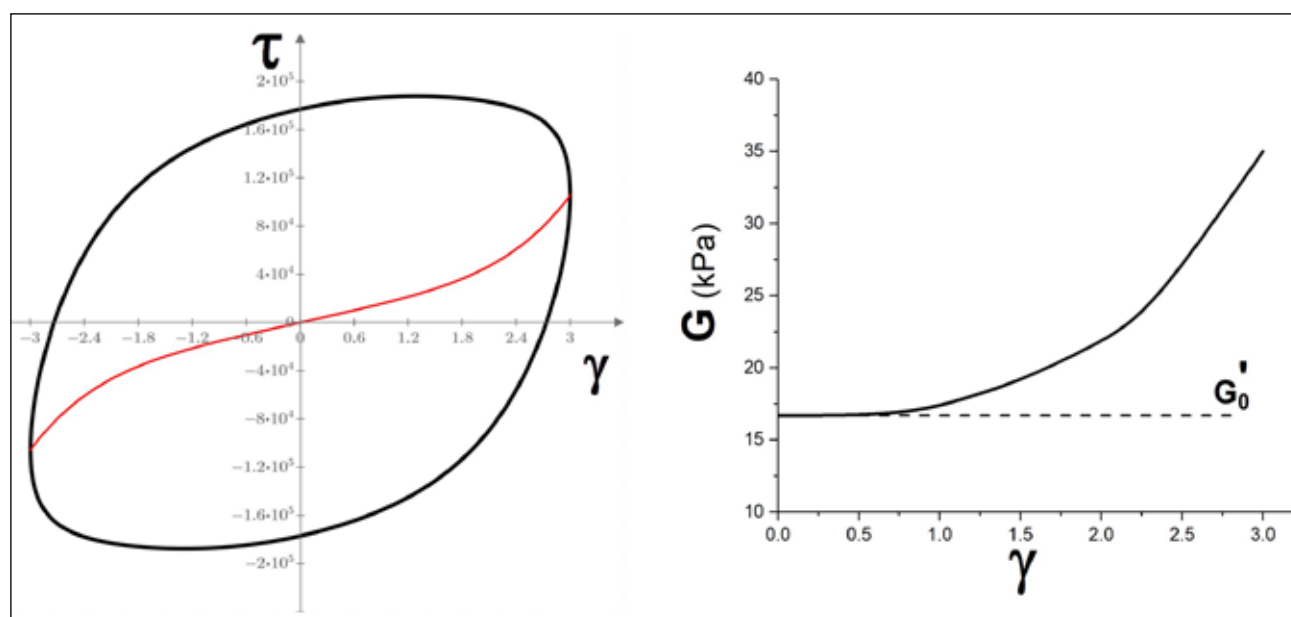


FIG. 5 Andamento dello shear stress e del modulo elastico  $G(\gamma)$  (secondo eq. 3) in funzione della deformazione a 100 °C per un ciclo a 0.5 Hz soggetto ad una deformazione di taglio massimo di 3 per la mescola in N220.



N990 il modulo elastico per deformazioni <10% è praticamente indipendente dalla deformazione e pari 0,1MPa. Alle basse deformazioni, inoltre, la miscela cruda mostra un rapido incremento del modulo elastico che viene attribuito alla presenza di filler network<sup>7-8</sup>: il legame diretto tra gli aggregati per azione delle catene adsorbite implica un incremento delle forze elastiche. Ovviamente questo effetto può essere osservato solo a bassi strain, in quanto un aumento delle distanze tra gli aggregati vicini immediatamente implica un disentanglement delle catene elastomeriche poste a ponte. La relazione tra la sostenutezza del crudo (stiffness) e la fluidità a 100°C può essere rappresentata, come mostrato in figura 7, dalla relazione tra il modulo a deformazione nulla  $G'_{\gamma=0}$  e la fluidità. Con l'incremento dell'area superficiale del carbon black si notano una riduzione della fluidità e contemporaneamente l'aumento della sostenutezza del crudo.

In particolare N330 N375 e N220 mostrano mescole con la stessa fluidità ma con una notevole differenza nella stiffness. Nella regione di viscoelasticità non lineare a grandi deformazioni, i test LAOS (Large Amplitude Oscillating Shear) sono stati utilizzati per comprendere il comportamento reologico sia dei polimeri che degli elastomeri<sup>9-10</sup>. I limiti derivanti dalla mancanza di un modello teorico ha reso questo tipo di approccio troppo complicato per diventare un metodo pratico di caratterizzazione. Invece, seguendo l'approccio proposto dall'equazione 2, si osservano i moduli  $G'_0$  diminuire all'aumentare del grado del carbon black. La relazione tra fluidità e modulo elastico è in grado di cogliere la forza del filler network che governa la saturazione della viscosità a bassi shear rate e l'incremento della stiffness delle mescole misurate dai valori di  $G'$  a plateau in regime lineare. Ad alte deformazioni e shear rate le mescole in carbon black ad alta area superficiale (N220 e N330) presentano praticamente la stessa viscosità e lo stesso modulo  $G'_0$  con l'unica eccezione della miscela in N375, che ha un valore di circa 2kPa più elevato, mentre la fluidità rimane costante. Questo fenomeno è dovuto al fatto che N375 è il carbon black che presenta una percentuale di

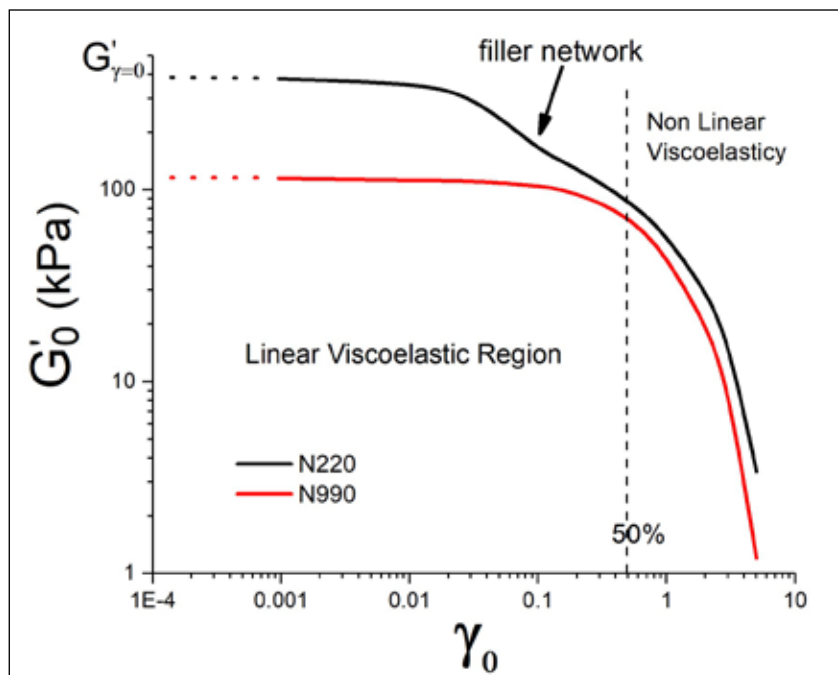


FIG. 6 Andamento alla temperatura di T=100°C del modulo elastico a plateau per le mescole in N990 e N220 misurate alla frequenza di 0.5Hz ottenuti per cicli con deformazione massima  $\gamma_0$  tra 0,1% e 500%

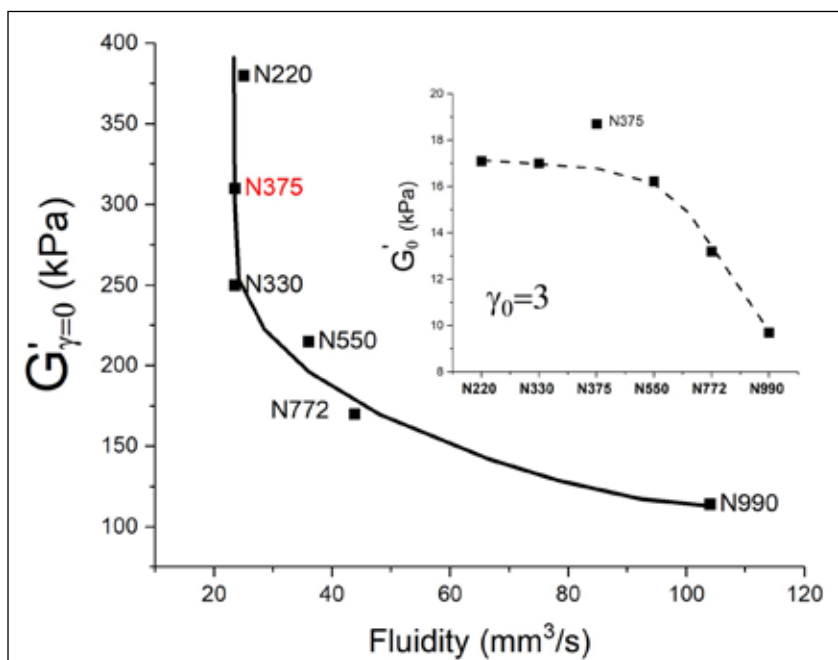


FIG. 7 Andamento della rigidità del crudo e della sua fluidità in funzione del tipo di carbon black a basse ed alte deformazioni e in funzione della tipologia di nero.

bound rubber più elevata rispetto a tutti i neri considerati in questo studio.<sup>11</sup>

**Comportamento delle mescole vulcanizzate**

Il campione di miscela una volta inserito nella camera del RPA è stato vul-

canizzato a 180°C per 10 minuti e successivamente raffreddato a 100°C per essere poi sottoposto a uno strain sweep (tra 0,1 e 100%) alla frequenza di 0,5 Hz. I dati sono poi stati analizzati con la stessa metodica proposta nell'equazione 2.

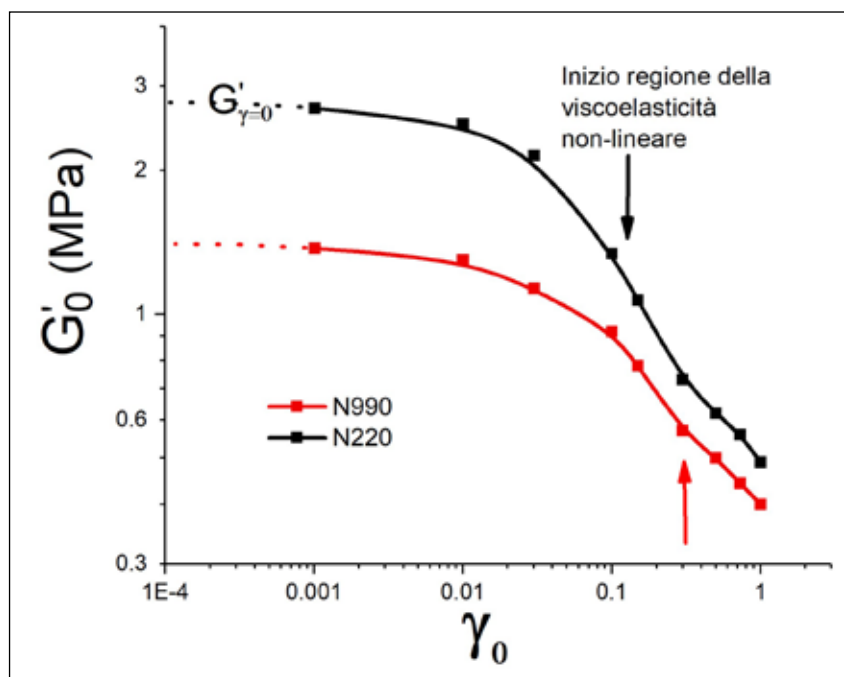


FIG. 8 Strain dependence del modulo elastico a plateau per mescole vulcanizzate misurato in RPA a 100°C e a 0,5 Hz.

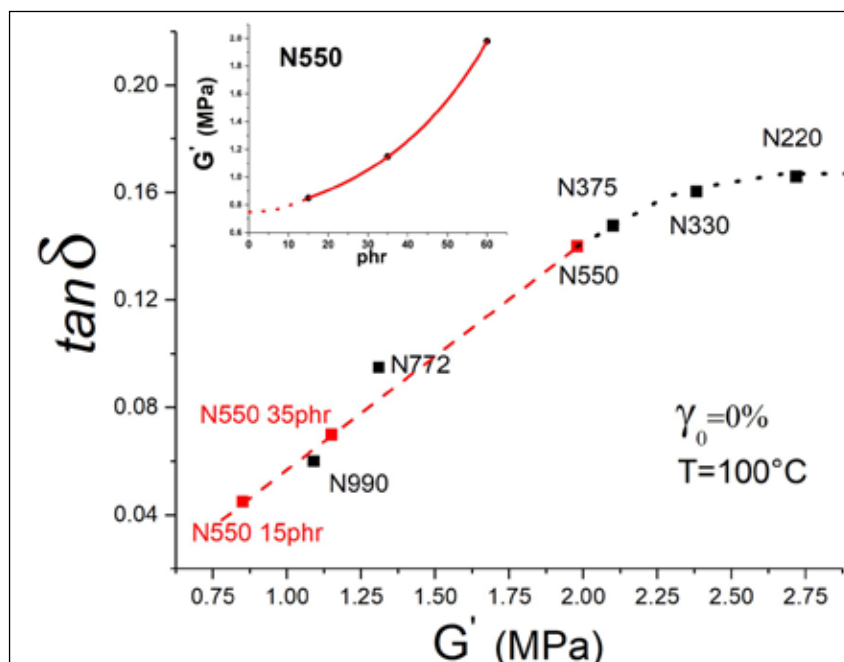


FIG. 9 Isteresi e  $G'$  (modulo elastico lineare) in funzione del tipo di carbon black e dei phr + (per le sole mescole in N550).

### Effetto Payne

Nelle mescole dette "nere", gli aggregati sono tra loro interconnessi a formare il filler network, con conseguente un aumento della conducibilità elettrica e un modulo elastico  $G'$  che diminuisce con

l'aumento della deformazione<sup>12</sup>. La deformazione provoca la progressiva disgregazione della struttura del network e la risposta meccanica dipende quindi sia dalla deformazione massima imposta, ma anche dalle caratteristiche del

network stesso e cioè dal tipo di nero utilizzato e dal contenuto di filler nella matrice. In figura 8 si nota che la zona di plateau del modulo nella mescola in N220 non è raggiunto entro i limiti di misura dello strumento e può quindi essere solo estrapolato.

Inoltre è riportata la deformazione  $\gamma(c)_0$ , detta critica, dove la regione di viscosità lineare (zona in cui i moduli elastico e viscoso dipendono dalla deformazione durante la misura) lascia il posto alla viscoelasticità non lineare. Il fenomeno di diminuzione del modulo al crescere della deformazione, chiamato strain-softening, non è solo dovuto alla riduzione della coesione del filler network, che già inizia al 3%, ed è pertanto ancora oggetto di dibattito scientifico.

È importante sottolineare che  $\gamma_0^{(c)}$  dipende chiaramente dal tipo di carbon black utilizzato, facendo sì che mescole in N220 presentino una regione di linearità decisamente più contenuta rispetto alle mescole in N990. Ad alte deformazioni il network non è più meccanicamente prevalente rispetto alla matrice composta dalle catene di elastomero crosslinkate le une alle altre, mentre la tipologia del filler continua a influenzare la risposta elastica del materiale senza mai svanire completamente.

### Effetto Mullins

La presenza di filler rinforzante nelle mescole vulcanizzate induce un aumento dell'isteresi e tale effetto prende il nome di effetto Mullins<sup>13</sup>. All'aumentare della struttura del carbon black e dei phr di N550 (linea rossa) si osserva anche un aumento sia nell'isteresi ( $\tan\delta$ ) che un aumento del modulo elastico ad esclusione dei neri a più alta area superficiale, dove si osserva un raggiungimento di un plateau nei valori di isteresi (saturazione del  $\tan\delta$ ).

Nel riquadro di figura 9, si può chiaramente vedere l'andamento esponenziale del modulo in funzione dei phr di filler. Passando dal N990 al N220 il  $\tan\delta$  aumenta di circa 4 volte, mentre il modulo elastico raddoppia. È importante sottolineare che mescole, a parità di quantità di filler, con un alto modulo  $G'$  presentano anche una più alta isteresi. Nella regione viscoelastica non lineare (100%) si ottengono valori di  $G'_0$  compresi tra 0,4 e 0,52 MPa e si ha anche un

**Ringraziamenti**

Uno degli autori (DN) è particolarmente grato alla direzione della Marconi Gomma per aver condiviso l'idea che la divulgazione scientifica contribuisce alla crescita aziendale ed è segno tangibile di know-how e professionalità.

andamento  $\tan\delta$  poco influenzato dal tipo di carbon black utilizzato. Solo a 15 phr la curva assume valori decisamente più elevati di circa 0,1.

Conclusioni Nelle mescole EPDM i tipi di nero fumo hanno importanti effetti sulle proprietà delle mescole sia a livello del comportamento del crudo che sul vulcanizzato. La caratterizzazione reologica sia con prove di flusso (fluidità misurata con il capillare RCR) che con prove dinamiche (dinamomeccaniche con RPA) permette di razionaliz-

zare le relazioni che intercorrono tra la microstruttura del filler e la natura chimico fisica della matrice. Tali informazioni sono elementi fondamentali per la corretta ricetta di un compound sia per quanto riguarda la processabilità del crudo che le performance finali del vulcanizzato.

La presenza del filler network influisce sulla fluidità delle mescole in particolare a basse shear rate e raggiunge un livello di saturazione per le mescole in N330 e N220, dove la curva di viscosità

è la medesima tra i 50 e 1000 s<sup>-1</sup>. Inoltre, in regime viscoelastico non lineare ad alte deformazioni la struttura del carbon black non ha più un ruolo predominante e il modulo elastico a plateau è indipendente dal tipo di nero. Il modulo elastico  $G'$ , in regime di viscoelasticità lineare, diminuisce al crescere della deformazione fino al raggiungimento del ciclo di deformazione critico in cui inizia la viscoelasticità non-lineare. Il modulo elastico  $G'_0$  comunque continua a decrescere al crescere di  $\gamma_0$ . In regime lineare al crescere del  $G'$  della mescola si osserva un aumento dell'isteresi fino a quanto l'energia del filler-network diventa predominante rispetto alle interazioni idrodinamiche degli agglomerati con la matrice. Ad alte deformazioni per  $\gamma_0 > \gamma_0^{(c)}$  il modulo  $G(\gamma)$  dipende dalla deformazione nel ciclo ma si osserva un valore quasi costante per  $G'_0 \approx 0,4-0,5$  MPa (100%). Anche la curva di isteresi presenta un comportamento analogo e pertanto le differenze delle proprietà dinamiche sono poco influenzate dal tipo di carbon black. ■

*Note*

1. Hamed, G.R., 2007. Rubber Chem. Technol. 80, 533.
2. Donnet, J. P., Bansal RC, Wang M., Carbon Black. 2d ed. New York: Marcel Dekker, 1993.
3. Stickney, P.B., Falb, R.D., 1964. Rubber Chem. Technol. 37, 1299.
4. Dannenberg, E.M., 1986. Rubber Chem. Technol. 59, 512.
5. Nichetti, D., Luglio 2018 L'industria Della Gomma 20
6. Nichetti, D., Aprile 2017 L'industria Della Gomma 42.
7. Wolff, S., Wang, M.J., Tan, E.H., 1993. Rubber Chem. Technol. 66, 163.
8. Payne, A.R., 1962. J. Appl. Polym. Sci. 6, 57.
9. Kyu Hyuna, 2001 Progress in Polymer Science 36, 1697.
10. Leblanc J. L., 2005. Ann.Trans. of The Nordic Rheology Society,
11. Hardy P., 1991 Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 44,
12. Roland, C.M., 1990. J. Rheol. 34, 25.
13. Mullins, L., 1969. Rubber Chem. Technol. 42, 339.



RUBBER IN MOTION

**G10** *Infinately Smart!*

UN'OFFERTA COMPLETA  
PER OTTIMIZZARE LE PRESTAZIONI

