

Maurizio Galimberti
Pirelli Tyre SpA
Milano
Angela Lostritto
Consorzio Ricerca Avanzata Materiali
Milano
maurizio.galimberti.ex@pirelli.com

NANOCOMPOSITI ELASTOMERICI PER PNEUMATICI

Questo articolo ha come punto di riferimento un'esigenza fondamentale per la vita dell'Uomo, il Movimento, e vuole analizzare il ruolo svolto dai materiali nanocompositi per il movimento. Si è deciso di concentrare l'attenzione su un manufatto fondamentale a tal fine: il pneumatico. Viene discusso il rinforzo di mescole elastomeriche per pneumatici promosso da materiali nanocompositi, viene proposto un meccanismo di formazione del materiale nanocomposito e viene mostrata una correlazione fra struttura del materiale nanocomposito e le proprietà di rinforzo della mescola.

Vengono qui discussi i materiali che compongono in maggior parte un pneumatico [1]: le mescole elastomeriche. Il ruolo delle cariche rinforzanti è primario per il controllo e la dissipazione di energia. Infatti, una mescola deve avere sufficiente rinforzo per trasferire alla strada la potenza del motore e deve ottimizzare la dispersione dell'energia per garantire al tempo stesso

tenuta di strada e consumo contenuto di carburante. Si vuole mostrare come la struttura di un nanocomposito elastomerico possa governare il rinforzo e la dissipazione di energia di una mescola.

Il rinforzo di un elastomero

In Fig. 1 viene riportato, come indice di rinforzo, lo sforzo di taglio di un composito elastomerico in funzione dell'ampiezza della deformazione [2].

Come si vede, il rinforzo origina da diversi contributi additivi.

Il primo contributo è il solo che non dipenda dalla carica, essendo invece basato sul reticolo dell'elastomero, formato dagli *entanglements* e dalla reticolazione chimica. Il secondo contributo è invece dovuto all'effetto idrodinamico della carica dispersa nella gomma. Il terzo contributo riguarda la "in-rubber" structure, cioè la gomma

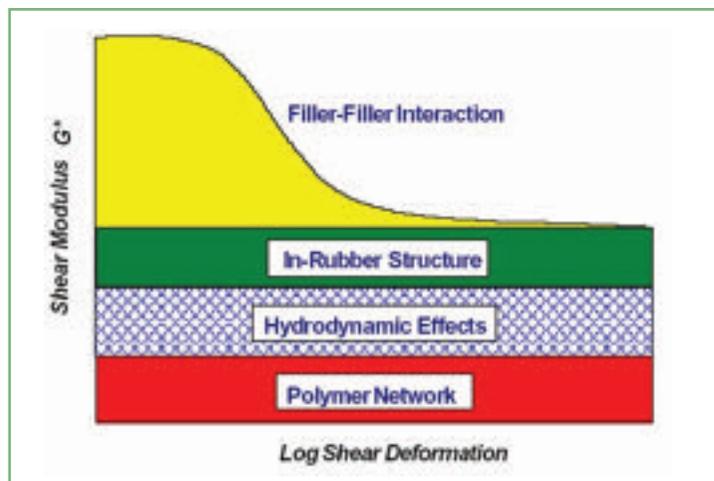


Fig. 1 - Contributi additivi danno origine al rinforzo di una miscela elastomerica. In ascissa è riportata l'ampiezza della deformazione, in ordinata il modulo di taglio

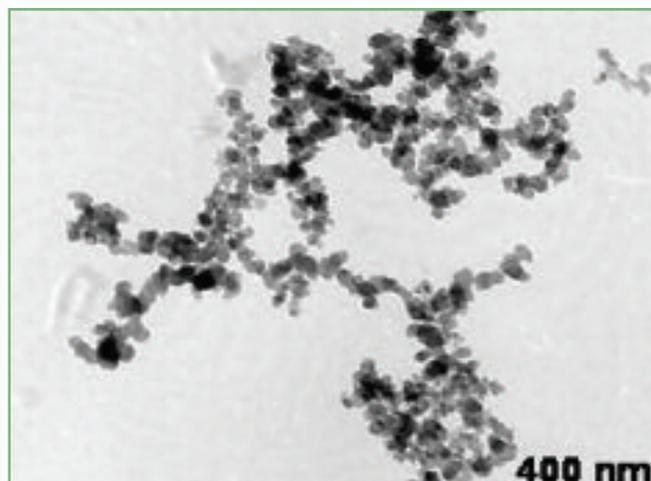


Fig. 2 - Dimensione nanometrica di nerofumo CRX 2006 in una miscela elastomerica. Immagini ottenute con TEM, Giovanna Costa, ISMAC-CNR, Genova

occlusa nei vuoti presenti nella carica, che proprio a causa della sua immobilizzazione si trasforma ed agisce come carica rinforzante. Questi primi tre contributi sono indipendenti dall'ampiezza di applicazione dello sforzo, mentre l'ultimo contributo è assolutamente dipendente dallo strain ed è dovuto al cosiddetto "filler network", ossia al reticolo che la carica forma con se stessa e con l'elastomero. La dipendenza di questo contributo dallo strain è nota come Effetto Payne ed è chiara indicazione della dissipazione di energia in una miscela, generata dalla presenza della carica e dovuta alla rottura del "filler network".

Le cariche nanostrutturate ed il rinforzo

Occorre chiarire che le cariche rinforzanti sono sempre state nanostrutturate, come si vede anche nella Fig. 2, che riporta l'immagine di un nero di carbonio, ottenuta con la microscopia elettronica a trasmissione (TEM).

La Tabella a lato conferma come solo la dimensione nano consenta ad una carica di espletare un effetto di rinforzo. Del

resto, ci vogliono 6-7 unità in una catena di gomma naturale per fare un nanometro, e dunque l'interazione fra cariche ed elastomeri deve avvenire a livello nano. È dunque giusto affermare che un pneumatico è un ottimo esempio, da quasi un secolo, di materiale nanocomposito. Ma come rinforza una nanocarica? Come abbiamo anticipato sopra, l'occlusione della gomma nei vuoti della carica gioca un ruolo importante. Qui si vuol discutere proprio l'aspetto della disposizione spaziale relativa di carica e gomma, analizzando nanocariche lamellari a strati, protagoniste di molti studi nel settore dei materiali nanocompositi, soprattutto termoplastici [3].

Nanocariche lamellari a strati

Come si vede in Fig. 3a, queste cariche lamellari a strati sono nano in una direzione. Infatti, i lati delle lamelle si estendono anche per centinaia di nanometri, mentre il loro spessore è tipicamente nell'ordine del nanometro. In particolare, in Fig. 3b è riportata la struttura di una nanocarica a strati, una montmorillonite. Si vuole qui sottolineare il seguente fondamentale connotato strutturale: l'esistenza, in una struttura spaziale ordinata, di canali fra le opposte lamelle. L'interazione fra le lamelle è relativamente debole e si ha la possibilità di avere sia intercalazione di molecole che allontanamento delle lamelle, a dare origine

Dimensioni di una carica e suo ruolo in una miscela elastomerica

Ruolo in miscela	Dimensione (nm)
Rinforzanti	10-100
Semi-rinforzanti	100-1.000
Diluenti	1.000-10.000
Degradanti	>10.000

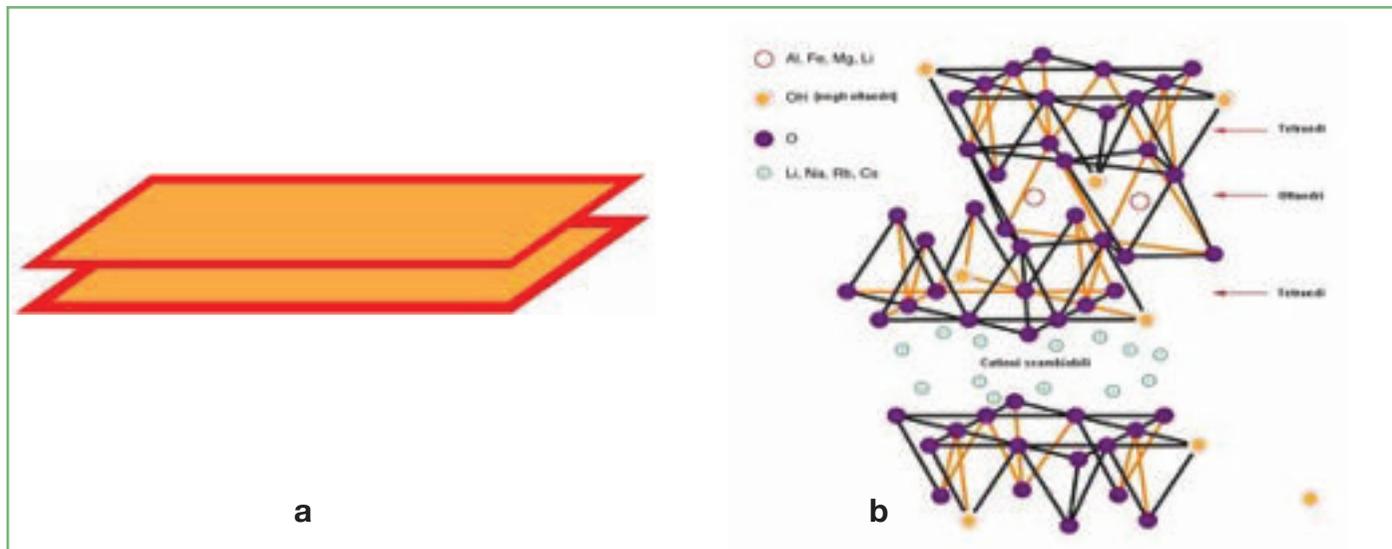


Fig. 3 - Nano-carica a strati (a) e struttura di una montmorillonite (b)

ad un fenomeno che viene indicato come esfoliazione o delaminazione. Questa caratteristica viene sfruttata per la modifica della nanocarica naturale. È noto infatti nel mondo dei materiali nanocompositi [3] come per favorire l'interazione fra il silicato a strati e il polimero sia necessario modificare il silicato stesso, sostituendo i cationi dei metalli presenti nelle lamelle naturali con cationi organici, tipicamente sali di ammonio recanti radicali alchenilici lunghi, che rendano la nanocarica affine alla matrice idrocarburica.

Le nanocariche a strati presentano dunque diversi requisiti che lasciano immaginare prestazioni interessanti in una miscela elastomerica:

- 1) la possibilità di accomodare catene macromolecolari;
- 2) un'alta area superficiale, e dunque una potenziale estesa interazione con le macromolecole;
- 3) la natura di carica bianca, come la silice, che lascia presagire un positivo effetto sull'isteresi di una miscela, quindi sulla resistenza al rotolamento;
- 4) la possibilità, grazie alle nano-dimensio-

ni, di ottenere le proprietà desiderate con quantità di nanocarica sensibilmente ridotte rispetto alle nanocariche tradizionali.

Struttura del nanocomposito elastomerico con cariche lamellari a strati

Ipotesi di lavoro

Si potrebbe anzitutto ipotizzare, sulla base di quanto già riportato per i materiali termoplastici, la formazione di una struttura intercalata con le catene elastomeriche disposte fra le lamelle di silica-

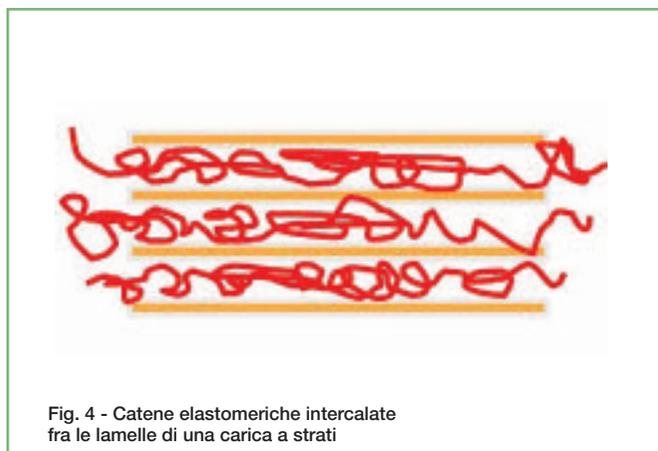


Fig. 4 - Catene elastomeriche intercalate fra le lamelle di una carica a strati

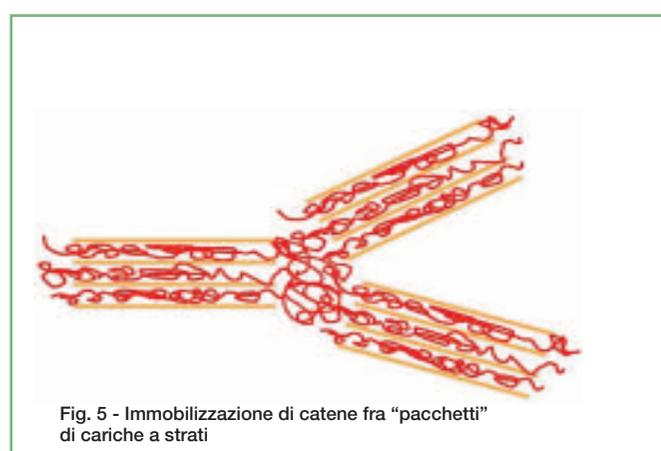


Fig. 5 - Immobilizzazione di catene fra "pacchetti" di cariche a strati

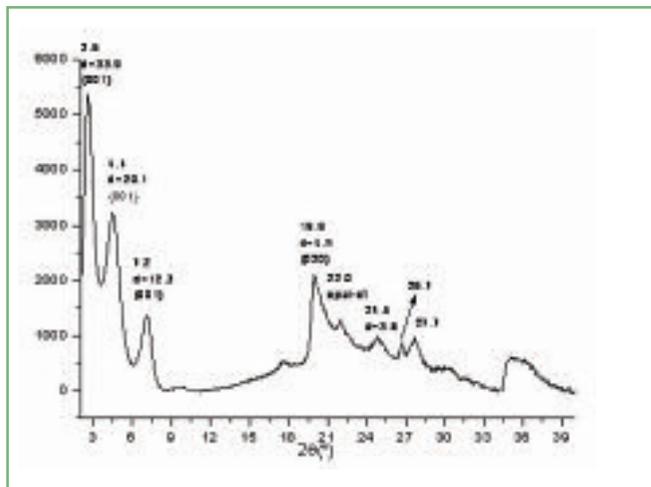


Fig. 6 - Diffattogramma ai raggi X di una nanocarica organicamente modificata: Dellite 67G

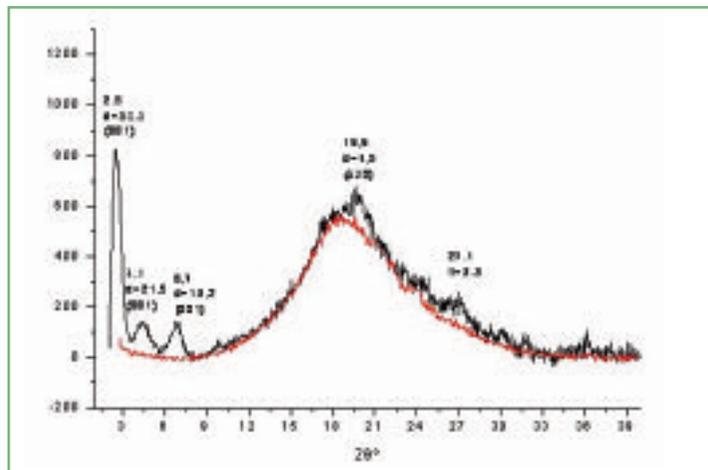


Fig. 7 - Diffattogramma ai raggi X di un nanocomposito elastomerico: Dellite 67G in gomma isoprene. Ingredienti (phr): gomma 100, nanocarica 20. Miscelazione in Haake, 90 °C, 5 min.

to, così come schematizzato in Fig. 4. Questa struttura dovrebbe portare a rinforzo della miscela e, se anche in questo articolo volessimo ispirarci all'insegnamento della natura, potremmo far riferimento all'abalone, overosia al mollusco diffuso sulle coste americane del Pacifico, costituito da strati alternati di aragonite e di biopolimero elastomerico, cui la struttura intercalata conferisce un aumento di rigidità di 2 volte e di tenacità addirittura di mille volte rispetto ai singoli componenti. Inoltre, si potrebbe ipotizzare un ulteriore irrigidimento della miscela, a seguito dell'immobilizzazione

delle macromolecole fra le strutture intercalate, come indicato in Fig. 5. L'esfoliazione delle lamelle dovrebbe favorire l'omogeneità della struttura del nanocomposito, a scapito però della gomma occlusa.

Struttura e meccanismo di formazione del nanocomposito

Come primo esempio, si riporta la formazione di un nanocomposito elastomerico, a partire da gomma isoprene sintetica e montmorillonite modificata con sale di ammonio (Dellite 67G) [4].

In Fig. 6 viene riportato il profilo di diffr-

azione ai raggi X della nanocarica modificata: il picco a più basso angolo è indice dell'ordine lungo l'asse ortogonale (asse z) al piano della lamella (asse x, asse y), dunque è indice dell'impilamento delle lamelle. Quando la nanocarica modificata viene miscelata con la gomma isoprene, si osserva (in Fig. 7) una riduzione dell'intensità dei segnali dovuti all'ordine lungo l'asse z, rimanendo però detti segnali ai medesimi angoli. Ciò significa che la distanza fra le lamelle è rimasta invariata e non si è dunque verificata intercalazione di macromolecole.

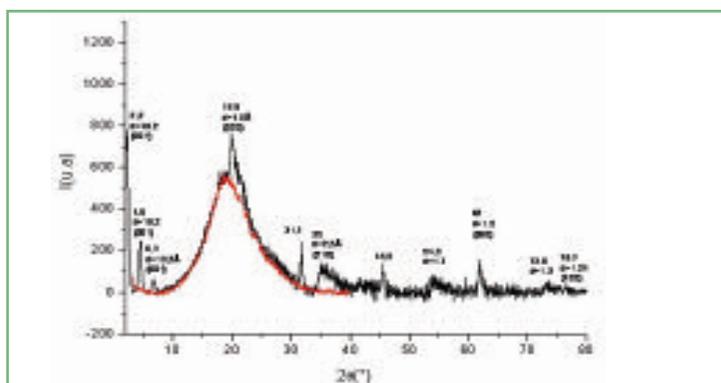


Fig. 8 - Profilo di diffrazione ai raggi X di un nanocomposito elastomerico formato in situ in gomma isoprene per reazione fra nanocarica Dellite HPS e sale di ammonio Arquad 2T-70. Ingredienti (phr): gomma 100, nanocarica 55, sale di ammonio 45. Miscelazione in Haake, 90 °C, 5 min.



Fig. 9 - Immagini ottenute con TEM di una nanocarica organicamente modificata in gomma isoprene. Indagine realizzata da Giovanna Costa, Lucia Colzatti ISMAC-CNR, Genova

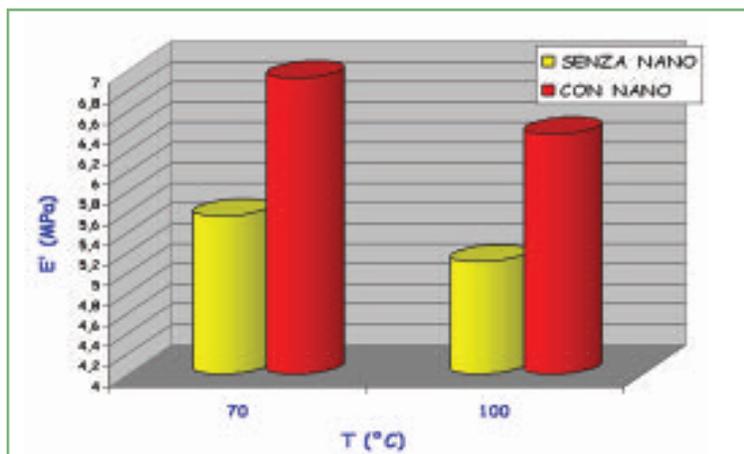


Fig. 10 - Modulo elastico E' in funzione della temperatura per mescole elastomeriche con e senza nanocarica. Mescola preparata in mescolatore Haake. Fase 1: IR 100, Nerofumo N326 60, Nanocarica 3, Acido Stearico 2, ZnO 4; Fase 2: S 2, Sulfenamamide 1.8, 6PPD 2

Formazione in gomma della nanocarica modificata

È stata dunque realizzata la reazione di scambio cationico fra la nanocarica non modificata ed il sale di ammonio durante la miscelazione in gomma nel mescolatore interno, alla medesima concentrazione di nanocarica. Il sale di ammonio contiene come sostituenti due metili e due talloili non idrogenati, è cioè il medesimo sale di ammonio presente nella Dellite 67G.

Come si può osservare in Fig. 8, il profilo di diffrazione ai raggi X mostra la presenza dei segnali caratteristici della nanocarica modificata con il sale di ammonio e non vi è alcuna indicazione della formazione di intercalazione fra la

addirittura come la distanza fra le lamelle sia compatibile con quella ricavata dai raggi X. È dunque possibile formare un nanocomposito fra una gomma isoprene ed una nanocarica modificata con sale di ammonio, senza però osservare intercalazione delle catene elastomeriche.

Il nanocomposito elastomerico ed il rinforzo di una mescola per pneumatici

La struttura del nanocomposito sopra descritta può promuovere il rinforzo di una mescola elastomerica [5-7]? Sono state realizzate mescole con e senza nanocarica. In Fig. 10 viene riportato il significativo incremento del modulo elastico, a temperature alte, caratteristiche

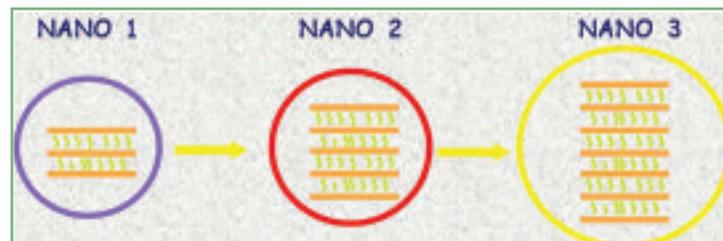


Fig. 11 - Nanocarica intercalata con sale di ammonio preparata in gomma isoprene. Diverso grado di ordine lungo l'asse z

di prestazioni spinte da parte di un pneumatico. Per verificare il ruolo della struttura del nanocomposito, la medesima mescola è stata ripetuta controllando il grado di ordine nella direzione dell'asse z, con tre diversi nanocompositi come qualitativamente indicato in Fig. 11. In Fig. 12 viene mostrato come il modulo elastico della mescola aumenti progressivamente all'aumentare dell'impilamento lungo delle lamelle intercalate con il sale di ammonio.

di prestazioni spinte da parte di un pneumatico. Per verificare il ruolo della struttura del nanocomposito, la medesima mescola è stata ripetuta controllando il grado di ordine nella direzione dell'asse z, con tre diversi nanocompositi come qualitativamente indicato in Fig. 11. In Fig. 12 viene mostrato come il modulo elastico della mescola aumenti progressivamente all'aumentare dell'impilamento lungo delle lamelle intercalate con il sale di ammonio.

Il nanocomposito elastomerico e la dissipazione dell'energia

Come si può osservare in Fig. 13, la presenza del nanocomposito elastomerico, in una mescola a base di gomma isoprene e con solo nerofumo come carica rinforzante, provoca un sensibile aumento di dissipazione di energia. Questo risultato ed il forte potere di rinforzo sono chiaramente parametri favorevoli ad una maggiore tenuta di

Rubber Nanocomposites for Tyres

This paper deals with rubber nanocomposites and their application in tyre compounds. It was studied the interaction of a nanostructured clay, modified with an organic quaternary ammonium salt, with isoprene rubber. Nanocomposites were prepared at the solid state, in an internal mixer, by feeding pre-modified nano-clays or by performing in situ the reaction between clay and ammonium salt. Nanostructure was investigated through X-Ray Diffraction and Transmission Electron Microscopy analysis. The effect of nanocomposites on compound reinforcement and energy dissipation is shown and a mechanism for their formation is proposed.

ABSTRACT

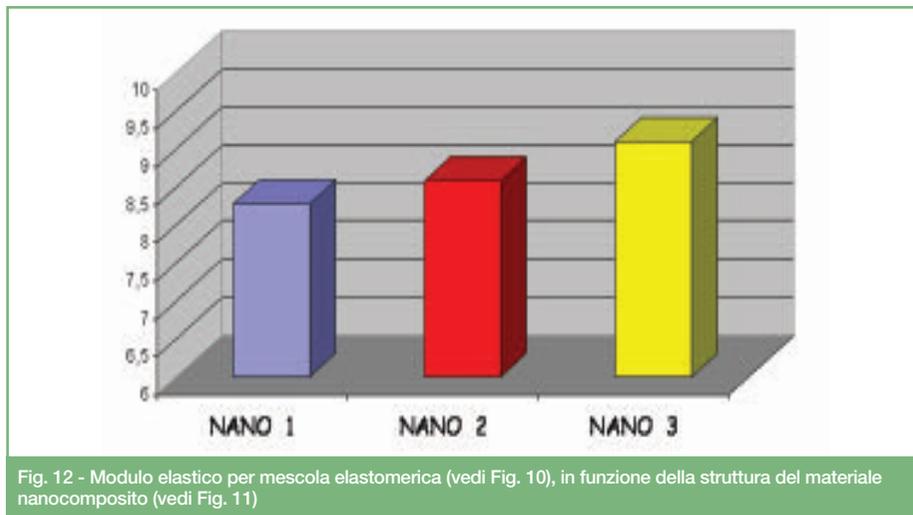


Fig. 12 - Modulo elastico per mescola elastomerica (vedi Fig. 10), in funzione della struttura del materiale nanocomposito (vedi Fig. 11)

che ed un significativo aumento della dissipazione di energia.

Controllando il grado di impilamento delle lamelle è possibile governare il rinforzo della mescola.

Ringraziamenti

Si ringrazia il Consorzio Ricerca Materiali Avanzati (CORIMAV) per il supporto finanziario alla Ricerca. Si ringrazia inoltre il Prof. Gaetano Guerra (Università di Salerno) ed il Dr. Luca Giannini (Pirelli Tyre) per le discussioni ed elaborazioni, la Dr.ssa Giovanna Costa e la Dr.ssa Lucia Colzatti (ISMAR-CNR, Genova) per le indagini attraverso microscopia elettronica.

strada di una mescola battistrada ed in tale direzione dovrebbero dunque essere approfonditi.

un significativo rinforzo anche ad alte temperature alle mescole elastomeri-

Conclusioni

È stato dunque proposto un meccanismo di formazione di un nanocomposito elastomerico: in una gomma quale il poliisoprene-1,4-cis, una carica lamellare a strati ed un sale di ammonio danno origine ad una nanostruttura intercalata che non prevede però l'intercalazione di macromolecole di elastomero.

La gomma agisce in buona sostanza "come un solvente". Questo materiale nanocomposito è in grado di impartire

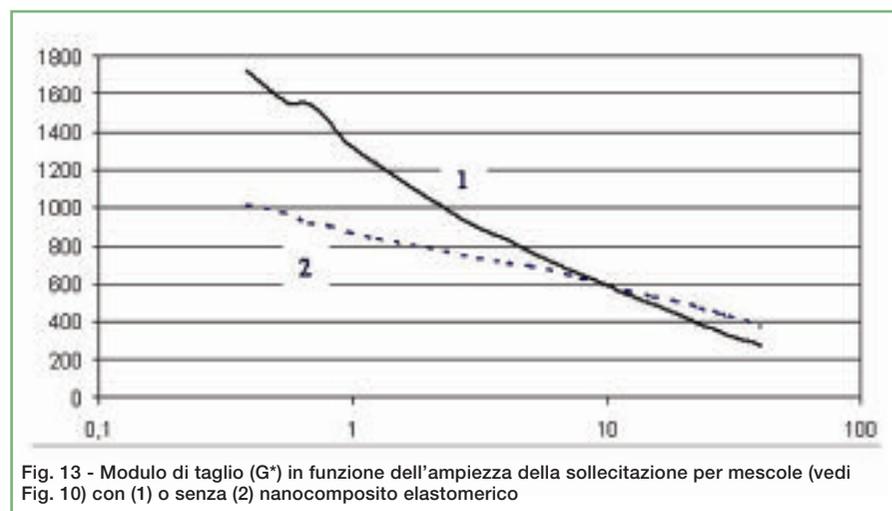


Fig. 13 - Modulo di taglio (G') in funzione dell'ampiezza della sollecitazione per mescole (vedi Fig. 10) con (1) o senza (2) nanocomposito elastomerico

Bibliografia e note

- [1] Science and Technology of Rubber, J. Mark, B. Erman, F.R. Eirich (Eds.), 2nd Ed., 1999, Academic Press.
- [2] M. Wang, *Rubber Chem. Technol.*, 1998, **71**, 520.
- [3] M. Alexandre, P. Dubois, *Materials Science and Engineering*, 2000, **28**, 1.
- [4] Le nanocariche sono state acquistate da Laviosa Chimica Mineraria, i sali di ammonio da Akzo.
- [5] M. Galimberti *et al.*, Rubber Clay Nanocomposites,

presentato a "Europolymer Conference 2005 (EUPOC 2005): Polymers in Nanoscience and Nanotechnology", Gargnano (BS), 1° giugno 2005.

[6] M. Galimberti, Materials Innovation for Tires, presentato a Rubber Division American Chemical Society 169th Technical Meeting May 8-10, 2006 Akron (OH, Usa).

[7] M. Galimberti, G. Guerra, A. Lostritto, A. Spatola, manoscritto inviato per la pubblicazione.