



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PADOVA

**Università degli studi di Padova**

**Facoltà di Ingegneria**

**Dipartimento di Ingegneria Meccanica**

Corso di laurea triennale in Ingegneria dei  
Processi Industriali e dei Materiali

*Curriculum : Materiali*

Tesi di laurea

*Influenza della struttura molecolare dei reticolanti  
sulle proprietà meccaniche finali dei siliconi*

*Structural molecular effects of crosslinkers on ultimate  
mechanical properties in silica rubber*

RELATORE: Ch.mo Prof. Massimo Guglielmi

CORRELATORE: Ch.mo Dott. Massimo Rossi

Laureando: Roggio Giovanni

Matricola: 592194 - IPI

Anno Accademico 2011 / 2012



# INDICE

<b>Introduzione</b>	5
I siliconi	5
<i>Elastomeri siliconici</i>	6
<i>Gomme siliconiche RTV</i>	7
Rinforzo con filler	9
<i>Perché rinforzare le gomme siliconiche</i>	9
<i>Tipi di filler e loro meccanismo di rinforzo</i>	9
<b>Obiettivi</b>	14
<b>Parte Sperimentale</b>	15
<i>Reticolanti</i>	15
Metodi	21
<i>Trazione</i>	21
<i>Lacerazione “Die” B e “Die” C</i>	22
<i>Durezza</i>	24
Raccolta e analisi dei dati	26
<i>S.O.M.</i>	28
<b>Conclusioni</b>	33
<b>Bibliografia</b>	34



# INTRODUZIONE

Zhermack Spa, azienda italiana fondata nel 1981, produce e distribuisce siliconi per addizione e condensazione, alginati, gessi e resine, attrezzature e accessori per il settore dentale, gomme siliconiche RTV2 e alginati per il settore medico (otologia e podologia) e industriale (ceramico, mould making, gioielleria, cosmetico, serigrafia e restauro).

L'azienda, strutturata in due divisioni, ha distributori in tutto il mondo, filiali in Germania, Stati Uniti e Polonia e uffici di rappresentanza in Inghilterra e Russia.



I siliconi analizzati in questo lavoro e prodotti nell'azienda Zhermack Spa trovano impiego come stampi o matrici nel settore della gioielleria, nella serigrafia ceramica, nel mould making e nel concrete moulding.

## I SILICONI

I siliconi o polisilossani sono polimeri inorganici basati su una catena silicio-ossigeno e gruppi funzionali organici (R) legati agli atomi di silicio. Il termine inizialmente indicava i composti aventi formula generica  $R_2Si=O$ , in analogia ai chetoni.

Il primo polimero siliconico, sotto forma di olio viscoso, è stato ottenuto nel 1872 da Lodenburg facendo reagire "Diethoxydiethylsilan" con acqua in presenza di acido.

Studi successivi portarono Frederick Kipping a sintetizzare nel 1907 il primo silicone.

Lo sviluppo dei siliconi è stato favorito dalle seguenti caratteristiche:

- generale stabilità termica
- buone proprietà elettriche
- assenza di aderenza con altri materiali, proprietà idrorepellenti
- estrema versatilità di usi e di prodotti ottenibili: elastomeri, resine, emulsioni, liquidi e lubrificanti.

## *Elastomeri siliconici*

Con il generico termine di elastomero si indicano le sostanze naturali o sintetiche che hanno le proprietà chimico-fisiche tipiche del caucciù (o gomma naturale), la più peculiare delle quali è la capacità di subire grosse deformazioni elastiche, ad esempio il poter essere allungati diverse volte riassumendo la propria dimensione una volta ricreata una situazione di riposo.

Le proprietà più importanti delle gomme siliconiche sono la stabilità termica, la notevole memoria elastica e le buone proprietà elettriche. Sono solitamente più costose delle gomme convenzionali (gomma naturale o SBR Stirene-Butadiene-Rubber).

L'intervallo di temperatura per l'uso di questi materiali è approssimativamente compreso tra  $-50^{\circ}\text{C}$  e  $+250^{\circ}\text{C}$ . Il loro carico di snervamento è di circa 7 MPa e una variazione dimensionale compresa tra il 20% e il 50% dopo 24 ore a  $150^{\circ}\text{C}$ .

Altro aspetto importante delle gomme siliconiche è la quasi totale inerzia chimica.

Comparate con le gomme di origine naturale le gomme siliconiche presentano un'alta permeabilità nei confronti dell'aria, circa un ordine di grandezza superiore. La conducibilità termica è circa il doppio rispetto alle gomme naturali.

Le proprietà fisiche delle gomme siliconiche sono riportate nella seguente tabella.

Tensile strength (lbf/in)	500-1000 (3.5-7 Mpa)
Elongation break (%)	100-400
Hardness (BS°)	40-50
Compression set (% after 24 h at $150^{\circ}\text{C}$ )	20-50
Minimum useful temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	-55
Maximum useful temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	250
Linear shrinkage (%)	2-6
Thermal conductivity (c.g.s. unity)	$7 \times 10^{-4}$
Volume resistivity ( $\Omega\text{cm}$ )	$10^{16}$
Dielectric strength (V/0.001 in at 50% RH)	500 (200 kV/cm)
Power factor (60Hz)	0.002
Dielectric constant (60Hz)	3-6

**Figura 1-** Proprietà fisiche di una generica gomma siliconica (Valori determinati a  $20^{\circ}\text{C}$  dopo una vulcanizzazione a  $250^{\circ}$  per 24 ore).

## Gomme Siliconiche RTV (Room-Temperature-Vulcanizable)

Il successo di questa classe di siliconi è essenzialmente dovuto alla combinazione di due fattori: facile lavorazione delle materie di partenza e le straordinarie caratteristiche del prodotto finale. Esistono le gomme siliconiche RTV-1 e RTV-2; le proprietà del prodotto vulcanizzato sostanzialmente non dipendono dal fatto che esso sia formato da RTV-1 o RTV-2 (mono o bi-componenti).

Le gomme siliconiche Room-Temperature-Vulcanizable monocomponente, RTV-1, sono mescole pronte per la reticolazione in forma liquida o di fluido viscoso in grado di reagire con l'umidità atmosferica per formare un solido gommoso.

Le Room-Temperature-Vulcanizable bi-componenti, RTV-2, si definiscono gomme liquide in quanto i polimeri siliconici utilizzati come materiali di partenza sono in forma liquida in virtù del fatto che l'alta flessibilità delle catene siliconiche e le deboli interazioni tra le stesse le rendono liquide anche ad alti pesi molecolari. Queste sono composti che reagiscono solo dopo l'aggiunta di un secondo componente a formare un solido gommoso, i due componenti presi singolarmente non sono quindi in grado di reagire a formare un elastomero.

La formulazione delle gomme siliconiche RTV-1 e RTV-2 include polimeri siliconici, agenti reticolanti, catalizzatori ed eventuali fillers. Il processo di vulcanizzazione è determinato dalla combinazione di polimero, reticolante e catalizzatore.

Le catene siliconiche sono terminate o contengono in catena dei gruppi vinilici che per azione di catalizzatori di metalli preziosi come il rodio o il platino reticolano a temperatura ambiente in presenza di polimeri silossanici contenenti in catena gruppi SiH.

Si formano così degli elastomeri con caratteristiche di elasticità, durezza e proprietà fisiche dipendenti dalla composizione di partenza. I siliconi RTV-2 possono vulcanizzare attraverso reazioni di addizione o di condensazione. La reazione di reticolazione denominata idrosililazione viene schematizzata in Fig. 2 mentre la reticolazione è meglio rappresentabile con lo schema di Fig. 3.

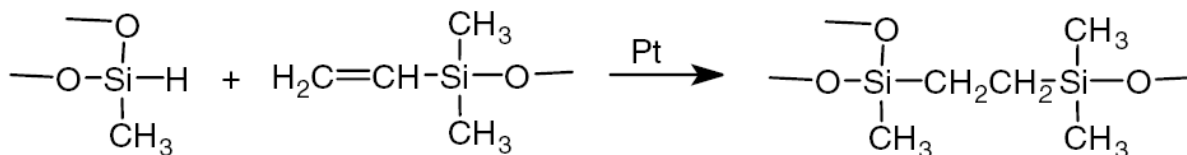
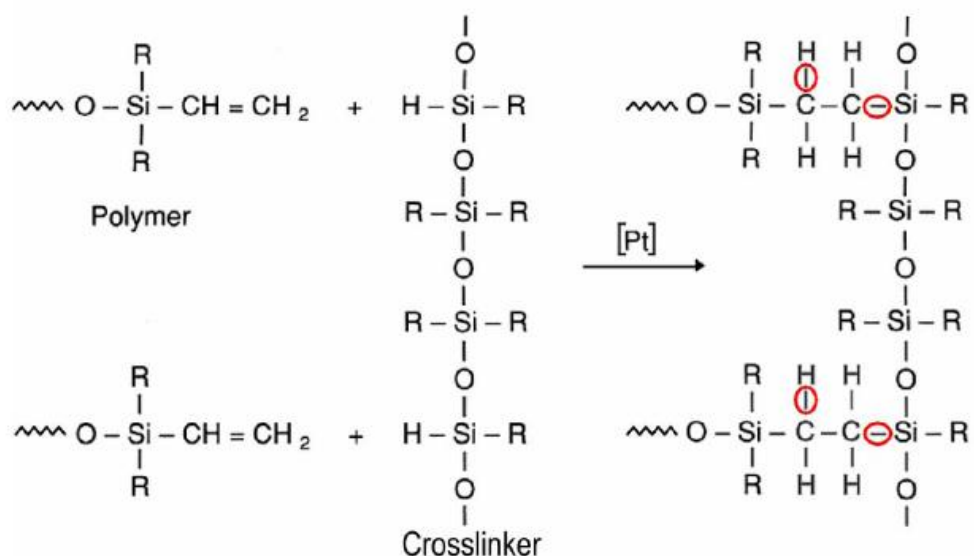
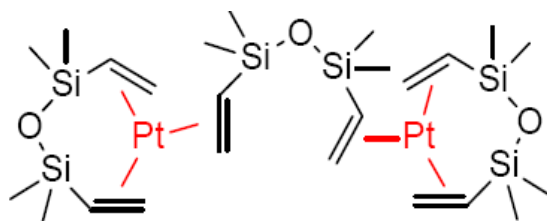


Figura 2- Idrosililazione



*Figura 3- Schema di una generica reticolazione.*

Il catalizzatore più comune utilizzato in questa reazione è un complesso del Platino(0) denominato catalizzatore di Karstedt avente la formula di struttura riportata in Fig. 4.



*Figura 4- Catalizzatore di Karsted*

La lunghezza media delle catene dei siliconi polimerici è generalmente compresa tra i 200 e 2000 gruppi silossani.

A differenza della condensazione, il processo per addizione non presenta la formazione di prodotti secondari. Questo tipo di reazione non presenta reversibilità e il ritiro dimensionale è generalmente inferiore allo 0,1%.

Un vantaggio importante della vulcanizzazione per addizione è la possibilità di accelerare la reticolazione semplicemente incrementando la temperatura.



## **RINFORZO CON FILLER**

Ad una gomma viene chiesto essenzialmente di allungare sotto sforzo, di resistere allo stress senza rompersi e reversibilmente ritornare alla forma originale quando la sollecitazione cessa.

Un elastomero non caricato e reticolato raramente soddisfa questi requisiti, questo è vero non solo per le gomme siliconiche ma per molti sistemi gommosi.

L'alta resistenza meccanica di gomme naturali e sintetiche come quelle usate negli pneumatici deriva dall'incorporazione di filler attivi.

L'effetto di rinforzo dei filler attivi è definito come l'aumento in modulo e il miglioramento delle proprietà finali di frattura come resistenza a trazione, resistenza allo strappo e all'abrasione.

Lo sviluppo industriale degli elastomeri è pertanto fortemente relazionato alla produzione di filler attivi.

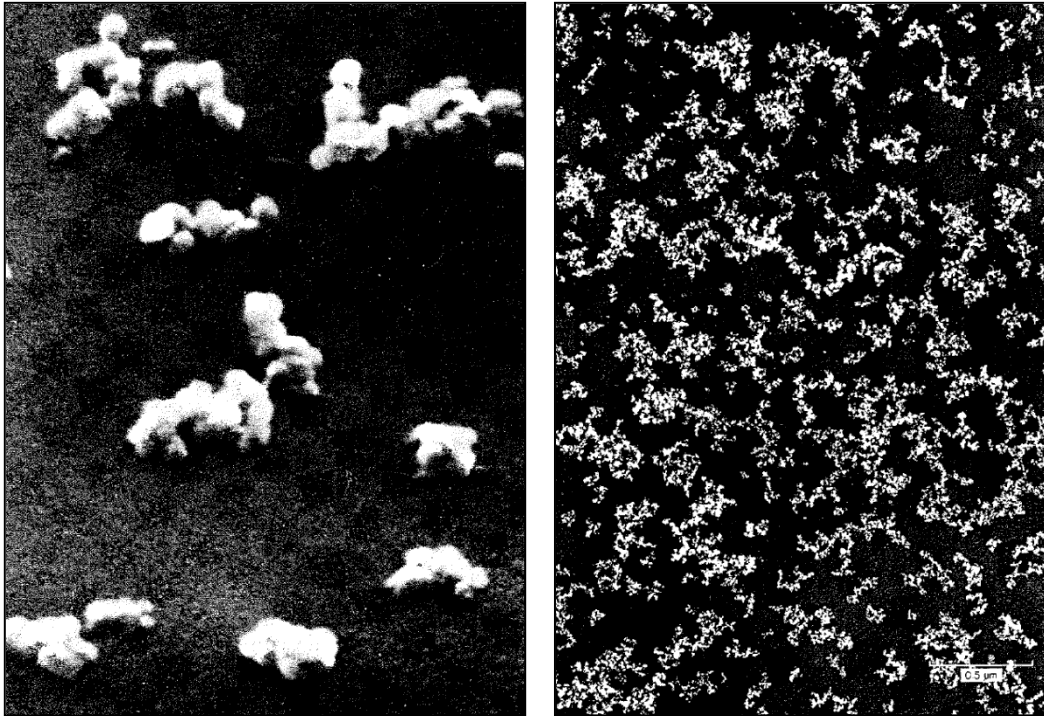
### *Perché rinforzare le gomme siliconiche*

Il puro polimero siliconico vulcanizzato mostra una bassa resistenza meccanica. Il polidimetilsilossano completamente reticolato è un materiale molto trasparente e fragile che si sbriciola a bassi sforzi e deformazioni. Anche l'uso di catene polimeriche molto lunghe non incrementa le proprietà meccaniche del materiale finale permettendo di raggiungere a stento 1MPa di resistenza.

I prodotti di polidimetilsilossano puro, trovano applicazione in aree in cui la resistenza meccanica a rottura gioca un ruolo subordinato (ad esempio gel di silicone per incapsulamento di parti elettroniche, protesi, cosmetica, assorbimento di vibrazioni).

### *Tipi di filler e loro meccanismo di rinforzo*

Per ottenere valori di allungamento a rottura, resistenza allo strappo e resistenza all'abrasione d'interesse applicativo è necessario l'uso di cariche rinforzanti, solitamente aggiunte nel silicone non reticolato, nello stadio produttivo di compounding. Tra i principali filler rinforzanti ci sono le silici pirogeniche e precipitate, gli aero-gels e il carbon black, molto utilizzati visti gli alti valori di area superficiale specifica (da 100 a 800 m<sup>2</sup>/g), in quanto filler con minor area superficiale specifica (minore di 50m<sup>2</sup>/g) comportano un'azione rinforzante inferiore o addirittura nessuna azione rilevante.



*Figura 5 - Immagine al microscopio elettronico di singole particelle sferiche di silice (sinistra) e di un aggregato di silice (destra).*

Le cariche rinforzanti utilizzate negli elastomeri siliconici sono in sostanza solo le silici altamente disperse; il carbon black viene utilizzato per rendere gli elastomeri elettricamente conduttivi.

La silice finemente divisa può essere prodotta pirogeneticamente (mediante idrolisi di fiamma  $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$ ) dando la cosiddetta silice pirogenica o mediante processo chimico ad umido (ad esempio mediante precipitazione di silicato di sodio  $\text{SiNa}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) che fornisce la silice precipitata. Entrambi i tipi di silice sono utilizzati per rinforzare i preparati siliconici ma le proprietà di processo e di servizio conferite possono differire. Dalla figura 6 si nota come la curva sforzo deformazione per un silicone non caricato abbia bassi moduli e scarse proprietà meccaniche. Il progressivo aumento della concentrazione di silice migliora in maniera significativa le caratteristiche della gomma vulcanizzata.

L'incremento del carico di snervamento cresce linearmente col caricamento.

Normalmente il caricamento ottimale varia con il profilo dei requisiti tra il 5% e il 45% in peso.

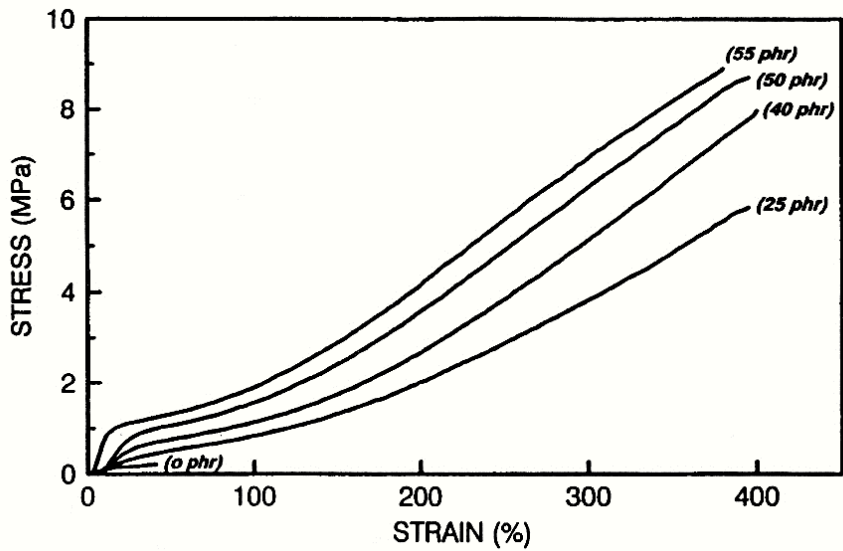


Figura 6 - Effetto del caricamento di silice sulle proprietà meccaniche

In figura 7 sono mostrate le nove possibili interazioni che contribuiscono alla forza del reticolo nel silicone caricato, portando al miglioramento delle proprietà meccaniche osservato precedentemente.

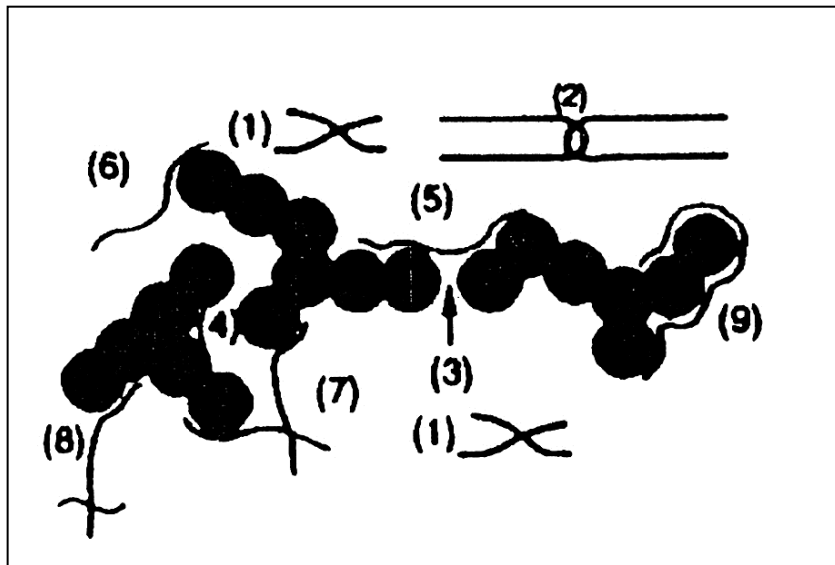
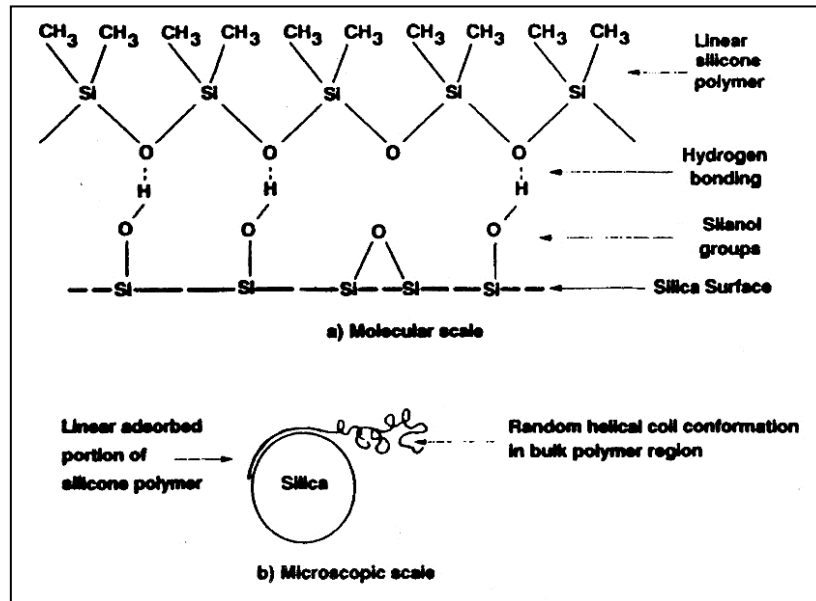


Figura 7 - Possibili interazioni nel reticolo del polimero caricato.

- Tipo 1: deboli interazioni polimero-polimero, presenti anche nel polimero non caricato
- Tipo 2: aggrovigliamenti meccanici tra catene, presenti anche nel polimero non caricato
- Tipo 3: forti interazioni silice-silice tramite legami a idrogeno di gruppi silanolo su aggregati adiacenti simili
- Tipo 4: silice aggregata meccanicamente
- Tipo 5: forte legame silice-polimero-silice in cui una singola catena è unita a due o più aggregati adiacenti a formare un legame a ponte di polimero siliconico
- Tipo 6: forte legame silice-polimero in cui una singola molecola di polimero è attaccata a un singolo aggregato con una porzione della catena polimerica proiettata nella massa del polimero
- Tipo 7: deboli interazioni polimero-polimero tra le catene di due molecole polimeriche fisicamente assorbite su due aggregati adiacenti
- Tipo 8: deboli interazioni polimero-polimero tra una molecola polimerica attaccata ad un singolo aggregato e ad una catena polimerica proiettata nella massa di polimero
- Tipo 9: Catena siliconica completamente attaccata ad un singolo aggregato

Il numero di legami di reticolo formati cresce con l'aumento del carico di silice, dell'area superficiale e del livello di struttura degli aggregati.

L'interazione tra il polimero siliconico e la superficie della silice pirogenica idrofilica è molto forte, questo è spiegato dal fatto che la molecola del polimero viene assorbita in modo planare sulla superficie della silice in maniera tale che tutti gli atomi di ossigeno delle catene silossaniche si legano tramite un legame ad idrogeno con la superficie del silanolo, come mostrato in figura 8. La forza dell'assorbimento è dovuta anche alla molteplicità di tali legami lungo la catena. La porzione della catena di polimero nella massa è casualmente avvolta ad elica.



*Figura 8 - Legame a ponti idrogeno tra catena siliconica e filler di silice pirogenica.*

Per spiegare l'aumento della densità di reticolazione bisogna considerare che oltre alla normale reticolazione nella massa polimerica si formino due tipi addizionali di legame, uno che avviene tra una molecola nel bulk e la coda di una catena parzialmente assorbita, l'altro che avviene tra due molecole parzialmente assorbite, inoltre i siti di assorbimento agiscono come pseudo punti di reticolazione.

Quindi, quando la matrice reticolata polimero-silice è deformata, parte dello sforzo viene rilasciata o come scivolamento del polimero assorbito sulla superficie o come distacco della catena dalla superficie.

# OBIETTIVI

Nelle gomme siliconiche liquide gioca un ruolo fondamentale il reticolante o una miscela di reticolanti usata perché avvenga la reticolazione. Al fine di ottenere gomme con elevate proprietà meccaniche, è pratica comune l'utilizzo di una miscela di almeno due reticolanti in cui uno presenta i gruppi Si-H terminali, e l'altro presenta i gruppi Si-H all'interno della catena. Il primo è chiamato anche chain-extender in quanto, avendo solo gruppi terminali, durante la reazione di vulcanizzazione agirà nel solo senso di allungare le catene polimeriche di silicone. Il secondo è il vero e proprio reticolante, in quanto avendo i gruppi reattivi in catena, è in grado di creare un reticolo tridimensionale dando una struttura 'rigida' alla gomma. Esistono tuttavia anche reticolanti misti che contengono sia Si-H terminali sia in catena.

Considerato che nel caso di queste gomme siliconiche non è possibile aumentare a volontà la concentrazione della silice in quanto si modificano considerevolmente le proprietà reologiche (viscosità apparente, tixotropia) occorre capire a fondo quanto la struttura delle diverse componenti molecolari modifichi la struttura del reticolo e di conseguenza le proprietà meccaniche finali.

Lo scopo del presente lavoro è stato quello di verificare se sono possibili dei meccanismi di rinforzo alternativi a quelli derivanti dalle interazioni silice/polimero in grado di compensare almeno parzialmente la perdita di proprietà meccaniche derivanti dalla diminuzione di fumed silica. Si è cercato, sostanzialmente, di diminuire la silice il più possibile, cercando di ottenere buone proprietà meccaniche agendo solo sulla struttura del reticolante e quindi si è voluto verificare se la struttura del reticolante può incidere significativamente sulle proprietà meccaniche finali.

E' questa la ragione per cui sono stati presi in esame dei reticolanti di struttura diversa tra cui anche alcuni reticolanti misti, quindi con proprietà intermedie fra un chain-extender e un reticolante puro.

# PARTE SPERIMENTALE

Per questo lavoro è stata scelta una mescola siliconica per addizione bicomponente costituita solo da un polimero con caratteristiche rinforzanti, contenente fumed silica, e un polimero siliconico per addizione a bassa viscosità (1'000 cP).

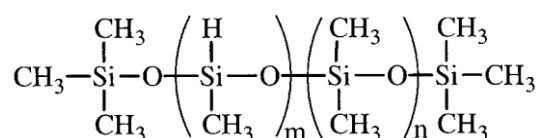
La mescola siliconica è stata preparata con un rapporto di miscelazione pari a 1:10. La parte (1) è la base che contiene solamente i reticolanti e una piccola frazione di polimero; la parte (10) è il catalyst che contiene tutto il polimero rinforzante, la maggior parte del polimero siliconico e il catalizzatore al Platino.

La parte (10) è rimasta sempre la stessa per tutta la sperimentazione, mentre la parte (1) che contiene i reticolanti è stata ri-preparata di volta in volta.

## *Reticolanti*

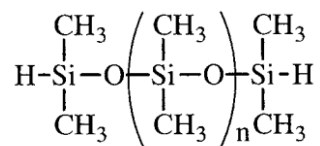
I reticolanti che sono stati studiati vengono riassunti nelle seguenti tabelle insieme alle loro principali caratteristiche:

I reticolanti più comuni hanno la seguente struttura, e sono generalmente lineari con peso molecolare variabile e con la possibilità di venire terminati con il gruppo  $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ :



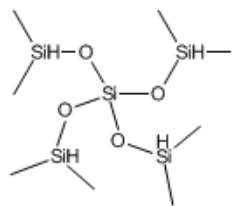
Nel presente studio sono stati considerati due diversi pesi molecolari indicati con:

- **CLZ 0.2K** e **CLZ 0.03K** in miscela con un chain extender indicato come CE14 e avente struttura:

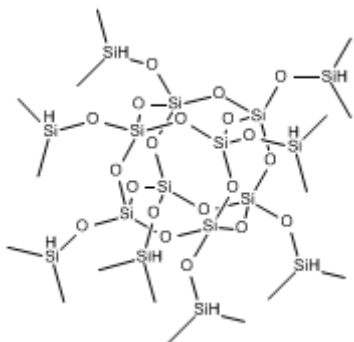


A questi reticolanti tradizionali sono stati contrapposti dei reticolanti costituiti da unità di tipo "Q" ( $\text{SiO}_{4/2}$ ) o "T" ( $\text{SiO}_{3/2}$ ) e quindi aventi già insita nella struttura dei punti di reticolazione.

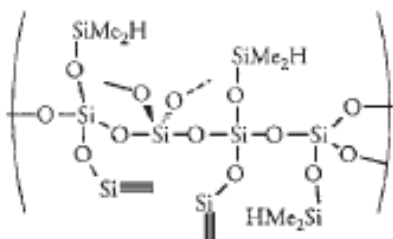
- Tetrakis(dimetilsilossi)silano o più brevemente **Tetrakis**:



- Ottakis(dimetilsilossi)-T8-sisesquiossano o più brevemente Octasilane **POSS**:



- Resina siliconica con gruppi dimetilsilossi (**MQH-8**):



Per un confronto che consideri maggiormente la configurazione reticolare derivante da strutture del tipo Tetrakis o Octasilane POSS sono stati usati dei reticolanti lineari molto corti con unità D (-OSi(Me)<sub>2</sub>O-) e D' (-OSiHMeO-) intervallati in maniera simile al Tetrakis ed al POSS e contenenti o meno il terminale -OSi(Me)<sub>2</sub>H ( **CA1, CA2, CB1, CB2**).



Nella tabella seguente sono riportate le caratteristiche fondamentali dei reticolanti sopra citati, Con “ret” si indica che quel dato reticolante è solo un reticolante, presenta cioè solo gli SiH in catena, mentre “ce” significa che quel dato reticolante è solo un chain-extender, quindi presenta solo gli SiH terminali; se sono stati selezionati entrambi significa che quel dato reticolante è misto, si comporta cioè sia da reticolante sia da chain-extender.

		Viscosità (cP)	Si-H		
			(mmol/g)	ret	ce
<b>Tetrakis (TKS)</b>	tetrakis	11	12,17	X	X
<b>POSS</b>	octasilane	solido	7,86	X	X
<b>M-(D-D'-)4M</b>	CA1	7	6,27	X	
<b>H-D-(D-D'-)4D-H</b>	CA2	7	8,54	X	X
<b>M-(D'-D-D-)6M</b>	CB1	15	4,36	X	
<b>H-D-(D'-D-D-)6D-H</b>	CB2	13	5,99	X	X
<b>MQH-8</b>	resina	n.d.	7,50	X	X
<b>CLZ 0,2K</b>	ret	190	1,80	X	
<b>CLZ 0,03K</b>	ret	30	3,70	X	
<b>CE14</b>	ce	13	1,35		X

L'osservazione dei dati preliminari ha messo in evidenza che le durezze delle gomme ottenute con i reticolanti a basso peso molecolare e gruppi D' molto vicini sono più basse. Si è ipotizzato che l'impedimento sterico abbia determinato una reticolazione incompleta.

In una serie successiva sono stati creati dei reticolanti modificati nel tentativo di allontanare i gruppi SiH o di creare delle conformazioni in parte pre-reticolate.

Di seguito viene riportata una spiegazione sommaria dei diversi reticolanti modificati:

➤ **TKS-D4A e TKS-D4B**

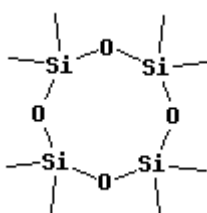


Figura 9 - D4

Modifica strutturale del TKS per equilibratura cationica con octametilciclotetrasilossano (D4, in *Figura 9*) con lo scopo di allungare la lunghezza delle catene collegate al silicio centrale. Il rapporto molare utilizzato D4:TKS è stato 4:1. Il TKS-D4A e TKS-D4B si differenziano per il tempo di equilibratura.

➤ **TKS-VVA**

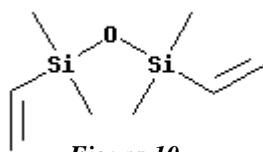


Figura 10

Questo reticolante viene modificato mediante idrosililazione con catalizzatore a base di Pt facendo reagire il TKS in presenza di 1,3-diviniltetrametildisilossano (in *Figura 10*) in rapporto SiH/Vinili=4/1.

➤ **TKS-VTDMS B**

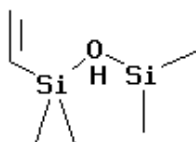


Figura 11

Modifica mediante idrosililazione del TKS con viniltetrametildisilossano (in *Figura 11*) in rapporto molare SiH TKS/Vinili VTDMS=1/1.

➤ **TKS-VD<sub>15</sub>V**

Modifica mediante idrosililazione del TKS con CH<sub>2</sub>=CH-SiMe<sub>2</sub>-(O-SiOMe<sub>2</sub>)<sub>15</sub>OSiMe<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> in rapporto molare SiH TKS/Vinili VD<sub>15</sub>V=4/1.

➤ **CA2-VV, CB2-VV**

Modifica mediante idrosililazione dei due reticolanti terminati con SiH con 1,3-diviniltetrametildisilossano in rapporto SiH/Vinili=4:1.

➤ **CLZ 0,03K-VV**

Modifica mediante idrosililazione del reticolante CLZ0,03K con 1,3-diviniltetrametildisilossano in rapporto 9:1.

Nella tabella seguente vengono riportate le caratteristiche principali dei reticolanti modificati

		Viscosità (cP)	Si-H (mmol/g)	ret	ce
TKS-D4 A	tetrakis	n.d.	2,64	X	X
TKS-D4 B	tetrakis	n.d.	2,64	X	X
TKS-VV A	tetrakis	n.d.	7,10	X	X
TKS-VTMD5 B	tetrakis	n.d.	3,45	X	X
TKS-VD15V	tetrakis	n.d.	4,20	X	X
CA2-VV	CA2	n.d.	5,35	X	X
CB2-VV	CB2	n.d.	4,70	X	X
CLZ 0,03K-VV	ret	n.d.	3,35	X	

La modifica strutturale dell'Octasilane POSS mediante l'inserimento di catene lunghe per idrosililazione è stata tentata per facilitare la dispersione dello stesso in quanto, usato allo stato puro ed in seguito a riscaldamento è risultato difficilmente disperdibile.

Ecco in breve le modifiche apportate:

### POSS-VD15V

Modifica mediante idrosililazione del POSS con  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiMe}_2-(\text{O}-\text{SiOMe}_2)_{15}\text{OSiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  in rapporto molare POSS/VD<sub>15</sub>V=2/1.

		Viscosità (cP)	Si-H (mmol/g)	ret	ce
POSS-VD15V	POSS	n.d.	3,80	X	X

Per studiare al meglio l'incidenza dei reticolanti sulle proprietà finali della gomma, sono stati presi in considerazione nello studio altri due importanti aspetti formulativi:

1. eccesso di reticolanti indicato come Rapporto di Reazione (RR): i reticolanti vengono dosati nella formulazione della miscela in base al loro apporto di gruppi Si-H rispetto al totale dei gruppi vinile derivante dai polimeri presenti. Ovviamente una reticolazione completa prevede che il numero di moli di Si-H sia pari al numero di moli di gruppi vinile. In genere però si lavora con un eccesso di reticolanti al fine di garantire una completezza di reazione;
2. rapporto chain-extender/reticolante indicato come ce/ret: sul totale dei gruppi Si-H necessari per reagire con i gruppi vinile compreso l'eccesso, il rapporto ce/ret indica quanti gruppi Si-H derivano dal chain-extender e quanto dal reticolante. Valori elevati indicano un impiego rilevante del chain-extender sul reticolante, quindi verrà potenziata la reazione di allungamento di catena sulla reazione di reticolazione tridimensionale. Viceversa bassi valori implicano un impiego rilevante di reticolante, con prevalenza della reazione di creazione del reticolo.

## METODI

La parte pratica ha previsto una miscelazione in rapporto 1:10 della mescola siliconica, una intima omogeneizzazione dei due componenti, una fase di vuoto in cui si elimina l'aria inglobata durante la miscelazione e infine la preparazione dei 'provini'. La realizzazione dei "provini" è stata effettuata colando il silicone in stampi rettangolari dello spessore di circa 2.0 mm e di dimensioni 13.0 x 3.5 mm, tali da poter contenere i provini per i test di trazione/lacerazione come previsto dalla normativa ASTM. È stato preparato anche un provino per il test di durezza, sempre con le modalità previste dalle norme ASTM.

Dopo 24 ore dalla colata il silicone è perfettamente vulcanizzato e, quindi, è stato possibile usare i provini per i test al dinamometro mediante taglio con fustellatrice delle matrici siliconiche.

### *Trazione*

La prova di trazione per gomme vulcanizzate è disciplinata dalla norma ASTM D412-06, lo scopo di tale prova è quello di misurare le proprietà a trazione di tali gomme. Le misure devono essere effettuate su provini che non siano stati precedentemente stressati e fanno riferimento alla sezione iniziale del campione.

La normativa considera due possibili metodologie di prova con campioni di due forme diverse. Il metodo utilizzato nel nostro esperimento è il metodo A: Dumbbell and Straight Section Specimens.

La prova viene eseguita con un dinamometro regolato per produrre una velocità di deformazione costante di  $500 \pm 50$  mm/min fino a una deformazione massima di 750 mm. Prima dell'inizio dell'esecuzione della prova è necessario inserire nel software del dinamometro lo spessore della sezione ridotta del provino misurato con un comparatore.

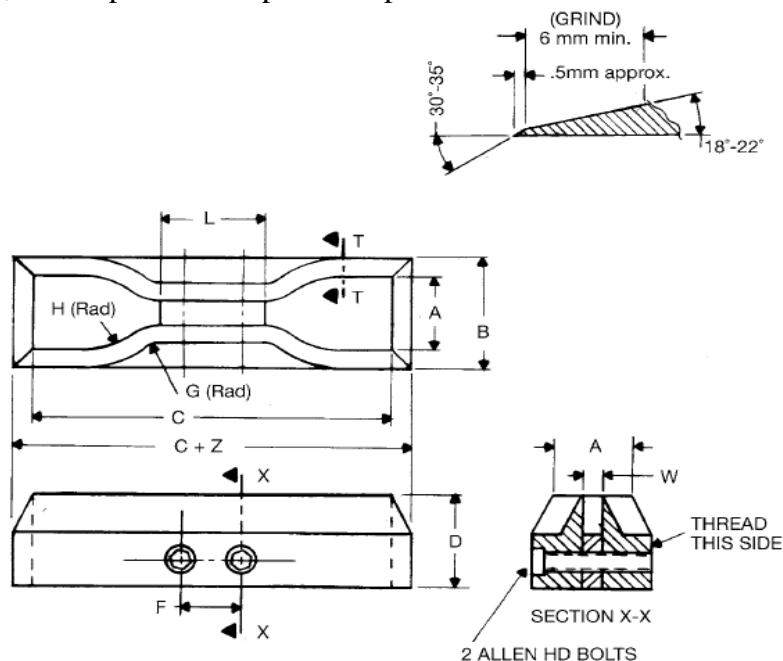
La forma e le dimensioni della matrice devono essere conformi a quanto mostrato in figura 12, la lama deve essere sempre affilata e priva di difetti.

La norma prevede la preparazione di 5 provini provenienti dallo stesso processo o dallo stesso manufatto finale, privi di irregolarità superficiali e contaminazioni.

Il campione va fissato ai morsetti del dinamometro, facendo attenzione nel porlo simmetricamente. Si fissano quindi i morsetti dell'estensimetro sul provino ad una distanza di 20 mm l'uno dall'altro.

Il parametro di nostro interesse è lo sforzo a rottura; viene misurato in MPa tramite l'equazione  $\sigma_R = F_R/A$  dove  $F_R$  è la forza applicata al momento della rottura, misurata in MN e A è la sezione iniziale del campione misurata in m<sup>2</sup>.

Contemporaneamente si determina anche l'allungamento a rottura, calcolato tramite il rapporto tra la distanza tra i due morsetti dell'estensimetro al momento della rottura e la loro distanza iniziale; il dato poi viene espresso in percentuale.



Dimensions of Standard Dumbbell Dies<sup>A</sup> (Metric Units)

Dimension	Units	Tolerance	Die A
A	mm	±1	25
B	mm	max	40
C	mm	min	140
D	mm	±6 <sup>B</sup>	32
D-E	mm	±1	13
F	mm	±2	38
G	mm	±1	14
H	mm	±2	25
L	mm	±2	59
W	mm	±0.05, -0.00	12
Z	mm	±1	13

**Figura 12 -** Dimensioni e forma della lama della matrice e del provino per prova di trazione, norma ASTM D412-06.

### Lacerazione "Die" B e "Die" C

Le prove di lacerazione per gomme vulcanizzate sono disciplinate dalla norma ASTM D624-00.

Queste tipologie di prove sono molto importanti in quanto le gomme vulcanizzate spesso cedono in servizio a causa della generazione e successiva propagazione di particolari tipi di fratture chiamate appunto lacerazioni. Questi strappi sono influenzati da numerosi fattori come anisotropia, distribuzione degli sforzi, dimensioni dei manufatti o altro. I test di lacerazione offrono risultati che permettono importanti valutazioni sulle prestazioni di dei manufatti finali.

Lo sforzo di lacerazione è applicato al provino tramite un dinamometro che opera senza interruzioni a velocità di deformazione costante di  $500 \pm 50$  mm/min, fino alla completa rottura del pezzo. Il metodo misura la forza per unità di spessore richiesta per iniziare o propagare la lacerazione attraverso il campione.

Lo spessore del provino nella zona di concentrazione degli sforzi è misurato con un comparatore calibrato.

A seconda della geometria del campione utilizzata si hanno varie tipologie di prove di lacerazione.

La lacerazione tipo B è fatta su un provino di forma crescente con due linguette finali e un intaglio profondo  $0.50 \pm 0.05$  mm effettuato sul bordo della sezione ridotta in posizione centrale e ortogonale all'asse longitudinale, come mostrato in figura 13. Lo sforzo agisce lungo l'asse maggiore e perpendicolarmente all'intaglio. Questo tipo di prova misura la propagazione della lacerazione, che avviene per apertura dell'intaglio.

La lacerazione di tipo C è fatta su un provino privo d'intaglio con un angolo di  $90^\circ$  situato su un lato e con due linguette finali, come si vede in figura. La forza agisce sul campione in direzione parallela all'asse maggiore. Questo tipo di test misura l'iniziazione dello strappo nella zona di concentrazione degli sforzi, localizzata al vertice dell'angolo di  $90^\circ$  e vuole simulare l' "effetto sottosquadro".

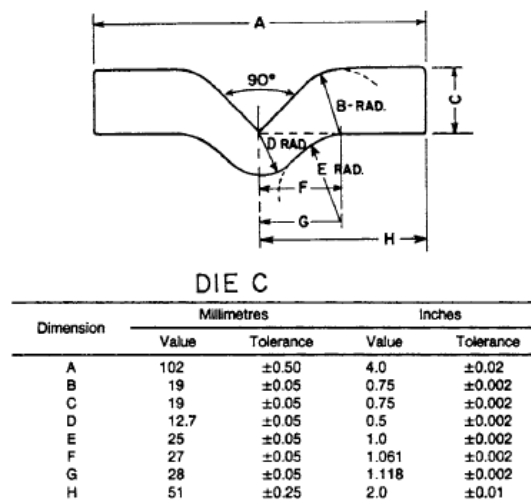
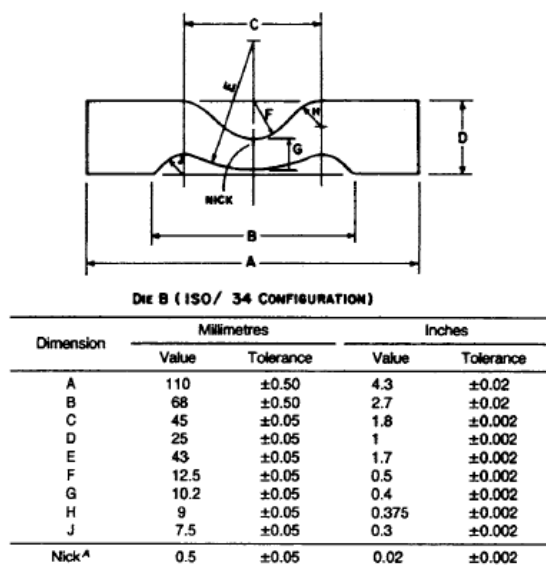


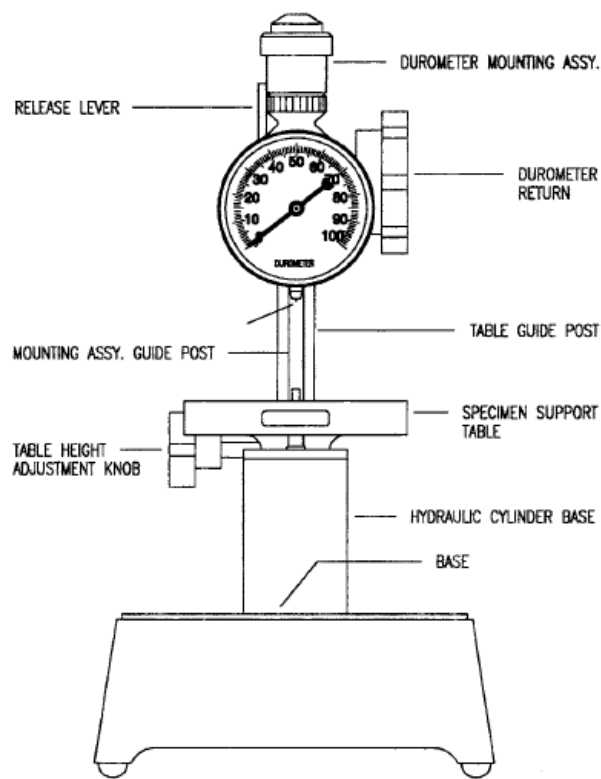
Figura 13- Dimensioni e forme di provini per prove di lacerazione, norma ASTM D624-00.

Lo sforzo a rottura  $T_S$  viene misurato in kN/m attraverso la formula  $T_S = F/d$  dove F è lo sforzo massimo applicato e d lo spessore del campione.

## Durezza

Le prove di durezza per gomme vulcanizzate sono disciplinate dalla norma ASTM D2240-05, questa prevede 12 metodologie di misura della durezza, tutte basate sul calcolo della penetrazione effettuata dall'indentatore. Penetratori diversi producono risultati diversi, è perciò fondamentale confrontare le misurazioni effettuate solo tra durometri dello stesso tipo. La durezza è una proprietà empirica e non è sempre facilmente relazionabile con le proprietà fondamentali del materiale analizzato.

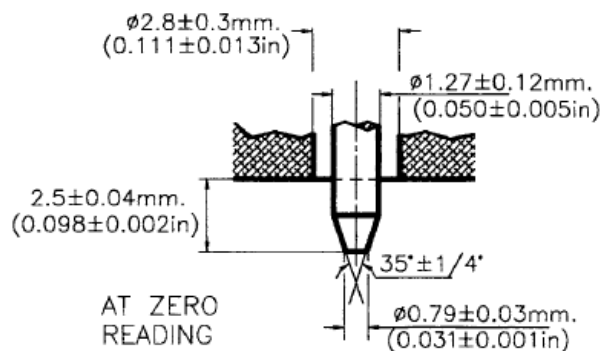
Il dispositivo usato per misurare la durezza è quello mostrato in figura 14, esso è composto da una scala graduata, dove è possibile leggere la durezza rilevata, un porta campione ortogonale all'asse longitudinale del penetratore, un orifizio che permette la discesa del penetratore e un sistema che permette il movimento del penetratore attivato manualmente. Il durometro deve essere posizionato su un piano perfettamente orizzontale e deve lavorare in assenza di vibrazioni.



**Figura 14 -** Dispositivo per la misurazione della durezza.

Il metodo per la misura della durezza usato nel nostro esperimento è il durometro Shore tipo A, le dimensioni del penetratore e dell'orifizio sono riportate in figura 15.



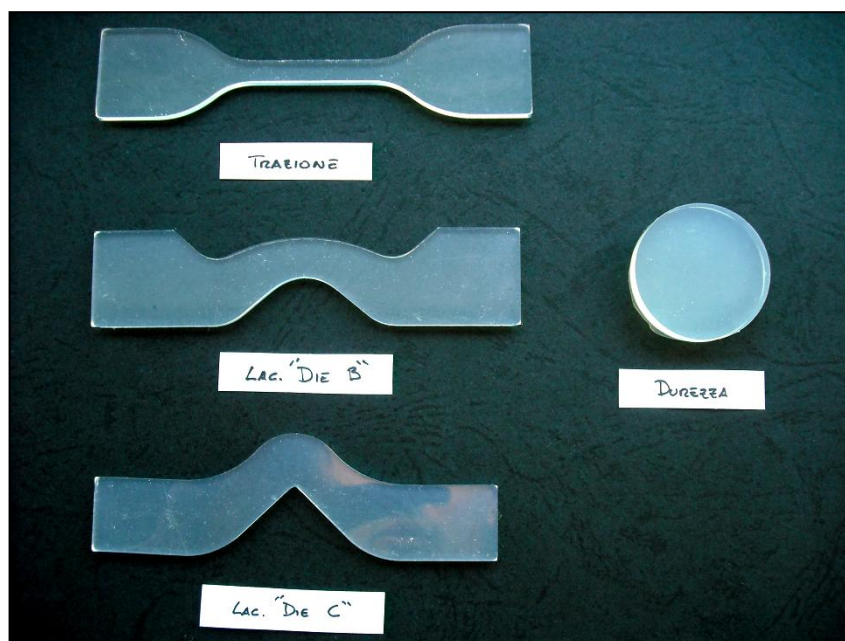


**Figura 15** - Dimensioni e forma del penetratore per misure di durezza shore.

Il campione è di forma cilindrica con spessore minimo di 6 mm e una larghezza tale da permettere la misurazione ad almeno 12 mm da tutti i bordi.

La superficie del campione deve essere piatta e parallela alla superficie del porta-campione.

In figura 16, sono riportati i quattro provini utilizzati per le rispettive quattro prove meccaniche descritte nei precedenti paragrafi.



**Figura 16**- Provini per trazione, lacerazione Die-B, lacerazione Die-C e durezza Shore.

## RACCOLTA E ANALISI DEI DATI

La tabella seguente contiene i risultati delle prove sperimentali al variare del reticolante utilizzato, e quindi al variare del contenuto di SiH, al variare del Rapporto di Reazione e al variare del rapporto ce/ret; i valori riportati delle caratteristiche meccaniche sono accompagnati dalla deviazione standard della media.

Mescola	Ret	SiH	RR	ce/ret	Lac "B"	Lac "C"	Traz.	All%	Dur.
G05	CLZ 0,2K	1,80	1,20	0,00	4,6±0,1	16,2±1,0	5,8±0,1	280	44
G06	CLZ 0,2K	1,80	1,20	0,33	8,3±1,1	16,8±1,2	6,1±0,6	350	40
G07	CLZ 0,2K	1,80	1,20	1,00	16,4±2,2	18,1±0,7	6,9±0,6	490	35
G08	CLZ 0,2K	1,80	1,20	3,00	16,5±1,2	15,1±1,4	6,9±0,9	670	29
G09	CLZ 0,03K	3,70	1,20	0,00	4,9±0,2	14,6±1,2	4,7±0,6	260	42
G10	CLZ 0,03K	3,70	1,20	0,33	9,9±0,6	16,9±0,6	6,6±0,3	395	40
G11	CLZ 0,03K	3,70	1,20	1,00	15,8±1,4	16,7±0,4	7,4±0,6	505	34
G12	CLZ 0,03K	3,70	1,20	3,00	20,3±1,4	13,3±0,5	5,1±0,6	585	25
G14	POSS	7,86	1,20	3,00	15,0±0,6	13,3±0,3	6,3±0,1	570	27
G17	tetrakis	12,17	1,20	1,00	8,4±0,3	13,9±0,7	6,3±0,5	480	32
G18	tetrakis	12,17	1,20	3,00	12,0±0,8	12,5±0,3	7,1±0,3	615	27
G19	CA1	6,27	1,20	1,00	13,8±1,9	15,1±0,7	6,5±0,4	495	32
G20	CA1	6,27	1,20	3,00	18,9±5,2	11,6±0,5	6,2±0,2	615	25
G22	CB1	4,36	1,20	1,00	16,1±1,4	16,0±0,9	6,1±0,8	475	32
G23	CB1	4,36	1,20	3,00	19,0±3,4	14,5±1,3	7,8±0,7	600	26
G25	MQH-8	7,50	1,20	1,00	14,6±2,6	17,7±1,5	5,4±0,6	400	33
G26	MQH-8	7,50	1,20	3,00	23,1±2,5	12,9±0,6	6,2±0,3	625	24
G27	tetrakis	12,17	1,20	0,33	6,4±0,2	15,7±0,8	6,9±1,0	425	37
G28	CA2	8,54	1,20	1,00	16,4±1,4	15,3±1,5	7,4±1,0	545	32
G29	CA2	8,54	1,20	3,00	19,5±3,0	14,8±0,4	8,2±0,6	680	26
G30	CB2	5,99	1,20	1,00	13,0±2,3	16,4±0,6	7,3±0,2	530	33
G31	CB2	5,99	1,20	3,00	28,2±2,7	16,4±1,0	7,5±0,6	600	26
G34	tetrakis	12,17	1,25	3,00	16,3±2,1	14,3±0,7	7,1±0,9	585	24
G35	tetrakis	12,17	1,30	3,00	16,0±1,3	14,0±2,3	6,4±0,6	555	19
G36	MQH-8	7,50	1,25	3,00	17,6±1,5	10,8±0,7	4,8±0,4	565	23
G37	MQH-8	7,50	1,30	3,00	20,0±0,8	13,4±0,9	5,7±0,5	530	22
G38	CA1	6,27	1,25	3,00	16,8±1,6	14,8±0,7	7,4±0,5	550	24
G39	CA1	6,27	1,30	3,00	21,8±2,8	13,6±0,8	6,7±0,4	570	21
G40	CB1	4,36	1,25	3,00	22,2±1,5	12,9±0,7	5,8±0,1	595	24
G41	CB1	4,36	1,30	3,00	20,2±1,6	14,3±0,9	5,9±0,5	545	22
G42	TKS-D4 A	2,64	1,20	3,00	15,3±0,9	13,6±0,5	8,7±0,3	725	21
G43	TKS-D4 B	2,64	1,20	3,00	15,9±0,7	13,5±0,4	8,4±0,5	665	22
G44	CLZ 0,2K	1,80	1,16	1,00	17,7±1,0	18,9±0,6	5,7±0,7	420	34
G45	CLZ 0,2K	1,80	1,16	3,00	20,3±1,1	16,2±0,7	7,7±0,4	625	27
G46	CLZ 0,03K	3,70	1,16	1,00	17,3±1,0	17,4±1,0	6,6±0,3	450	33
G47	CLZ 0,03K	3,70	1,16	3,00	21,7±1,9	15,2±1,0	7,5±0,7	620	27
G52	TKS-VV A	7,10	1,20	3,00	17,1±2,2	14,3±1,0	8,1±0,5	565	21
G53	TKS-VTMD5 B	3,45	1,20	3,00	14,1±0,6	11,6±0,8	7,1±0,4	670	18
G54	TKS-VD15V	4,20	1,20	3,00	13,2±0,1	15,1±0,5	9,3±0,3	600	28
G55	CA2-VV	5,35	1,20	3,00	26,6±1,8	14,7±0,3	7,1±0,6	635	21
G56	CB2-VV	4,70	1,20	3,00	22,0±1,1	14,9±0,2	6,3±0,9	530	22
G57	CLZ 0,03K-VV	3,35	1,20	3,00	19,4±0,9	15,4±0,3	5,9±1,0	500	23
G58	POSS-VD15V	3,80	1,20	3,00	25,6±4,3	14,9±0,5	6,9±0,6	645	25

Si può in linea generale osservare che le mescole che contengono solo reticolante senza chain extender hanno valori di Lacerazione “B” molto bassi e, ovviamente, durezza molto elevate considerando che la miscela di riferimento ha un valore di durezza di 33 Shore A.

Elevati rapporti ce/ret non necessariamente danno elevati valori di Lacerazione, mentre danno sempre bassi valori di Durezza.

Il dato relativo al POSS potrebbe anche non essere reale in quanto questo reticolante è solido ed è difficilmente dissolubile in un silicone. I provini sono stati perciò preparati avendo una base in cui il reticolante non era miscelato ma disperso in sospensione.

Il risultato sicuramente più interessante è che i reticolanti più performanti sono quelli a struttura lineare e che presentano i gruppi SiH sufficientemente distanziati fra loro.

A causa del gran numero di dati raccolti è risultata di difficile lettura una miglior interpretazione, quindi si è ricorsi alla loro analisi in maniera statistica al fine di valutare l'incidenza di ogni singolo reticolante sull'insieme delle proprietà rilevate (Lacerazioni, Trazione, Allungamento, Durezza). In questo modo si è andati alla ricerca, se fosse esistito, del reticolante più performante.

### *S.O.M. (Self Organizing Maps)*

Per rendere più agevole la visione di dati multivariati come quelli riportati nella tabella superiore, si è ricorso all'impiego delle Self-Organizing Maps (SOM). Tali algoritmi di analisi dati, detti auto-organizzanti, sono un efficace strumento sia per la visualizzazione di dati multidimensionali che per l'individuazione di gruppi di dati simili tra loro (clustering).

L'algoritmo delle Self-Organizing Maps, permette di proiettare dati a molte dimensioni su un piano bidimensionale, generalmente a pianta esagonale, in modo tale che dati vicini nello spazio originale siano riportati in zone contigue anche in questo piano. Ne risulta quindi una vera e propria mappa dei dati.

Il clustering dei dati ottenuti è stato effettuato con il software Viscovery Somine, il quale riporta per ciascuna delle grandezze analizzate una mappa bidimensionale alla quale è stata associata una scala colorata. Le zone interne al cluster sono colorate in ragione del valore che assume la componente presa in esame del vettore proiettato in quel punto. Il valore numerico è desunto per confronto con la scala colorimetrica; passando da una zona colorata in blu ad una colorata in verde e quindi ad una rossa, il valore di quella grandezza aumenta. I cluster di dati simili sono delimitati da linee di confine che sono tracciate all'interno della mappa.

Nelle mappe, all'interno dei cluster contenenti i dati, sono riportate le etichette dei vettori originari, nel caso specifico, la tipologia del reticolante.

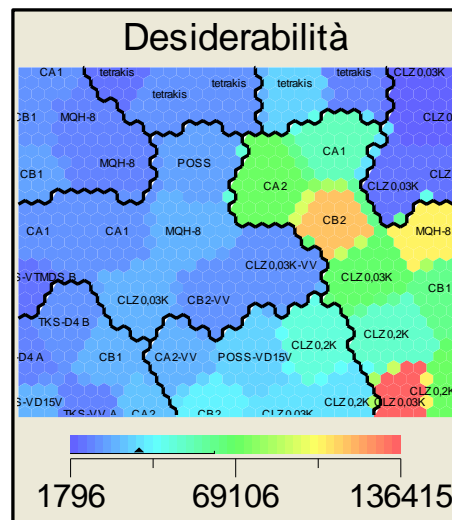
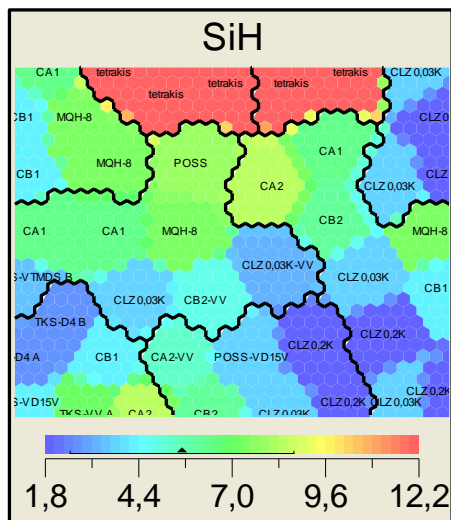
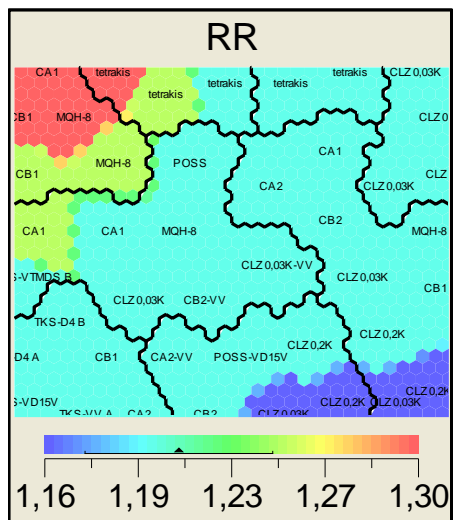
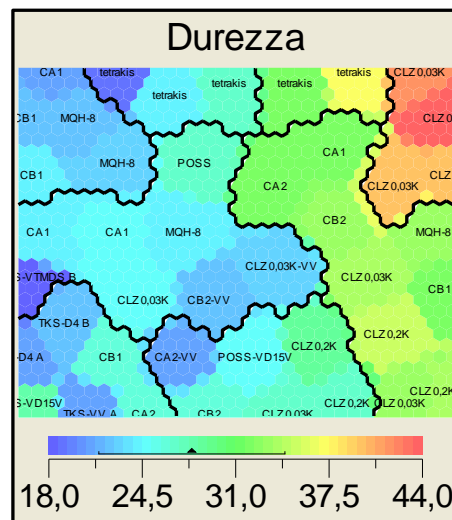
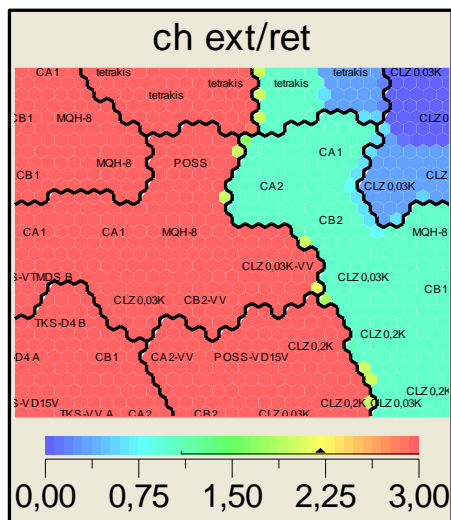
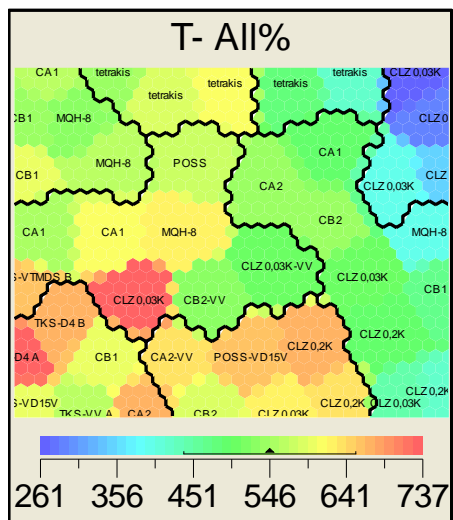
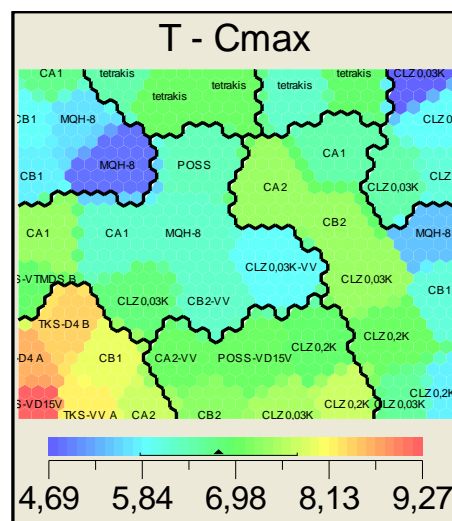
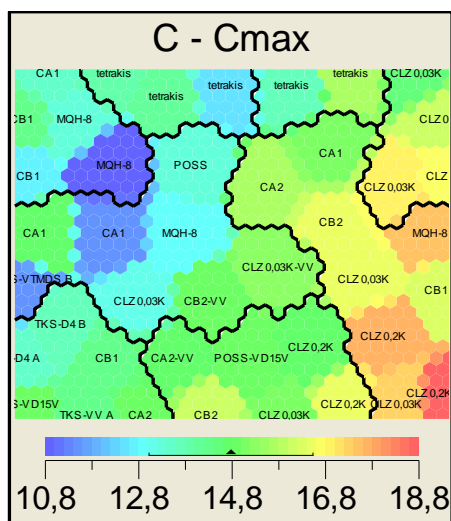
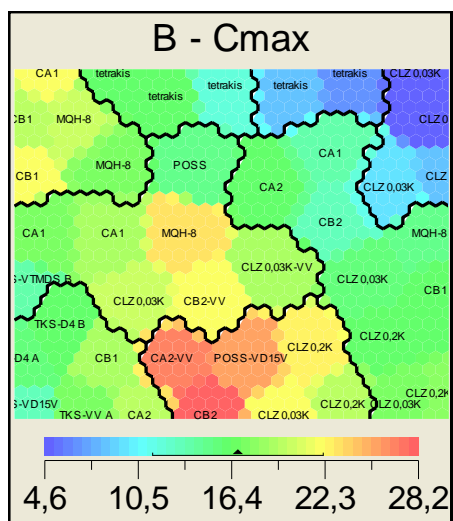
Confrontando le mappe è possibile evidenziare eventuali correlazioni tra le grandezze analizzate; infatti, grandezze aventi mappe simili per la distribuzione del colore, evidenziano un'elevata correlazione positiva tra le stesse, mentre nel caso della correlazione negativa la distribuzione dei colori è opposta.

Di seguito viene riportata la mappa generale dei dati presentati nella tabella superiore. Sono state riportate anche le mappe relative al rapporto ce/ret, al Rapporto di Reazione e al contenuto di SiH dei vari reticolanti, in modo da avere un quadro completo e poter valutare al meglio le proprietà dei singoli reticolanti.

In questa mappa tutte le caratteristiche determinano la formazione dei cluster, eccetto la funzione "desiderabilità" che è stata semplicemente mappata.

La funzione "Desiderabilità" è una caratteristica aggiuntiva che viene calcolata e mappata a partire dalle caratteristiche meccaniche e dalla durezza, serve a individuare le mescole che hanno le migliori caratteristiche meccaniche aventi una durezza quanto più possibile al target (33 shore A).

È stata arbitrariamente definita dalla formula : 
$$desiderabilità = \frac{BC_{max} \cdot CC_{max} \cdot T_{All}\%}{1 + Abs(Durezza - 33)}$$



Il dato macroscopico che è apparso immediatamente analizzando la mappa, è stato la netta anticorrelazione della durezza con il rapporto chain extender/reticolante; questo dato è di facile lettura poiché si nota subito una anticorrelazione cromatica evidente, infatti ad alti rapporti chain extender/reticolante (zona rossa sulla parte sinistra della relativa mappa) sono corrisposte basse durezza (zona azzurra-blu della medesima parte della mappa interessata) e viceversa. Tale osservazione trova spiegazione nel fatto che elevati rapporti ce/ret implicano una presenza preponderante del chain extender rispetto al reticolante, portando di conseguenza a basse densità di reticolazione per il materiale e quindi basse durezza.

È emerso inoltre che il valore target di durezza (33 shore A), caratterizzato dal colore verde della relativa mappa, è stato raggiunto con un rapporto chain extender/reticolante pari ad 1 (colore azzurro della mappa rappresentante quest'ultima caratteristica).

Analizzando ulteriormente la mappa è stato riscontrata invece una correlazione positiva tra il rapporto chain extender/reticolante e l'allungamento a rottura in trazione; quindi, alla luce di quanto detto sopra, quest'ultimo è stato riscontrato anticorrelato con la durezza (visivamente si procede allo stesso modo dei casi precedenti).

Queste affermazioni determinate dalla corrispondenza cromatica sono state confermate dai coefficienti di correlazione forniti dal programma usato.

I più significativi, infatti, calcolati dal software sono i seguenti:

Attribute 1	Attribute 2	Correlation
ch ext/ret	Durezza	-0,9202
T- All%	ch ext/ret	0,8381
T- All%	Durezza	-0,7830

La funzione "Desiderabilità" raggiunge i valori più alti in corrispondenza di un valore del rapporto chain extender/reticolante pari ad 1.

Non sono coinvolti invece in correlazioni significative i parametri "chimici" delle formulazioni, quali il Rapporto di Reazione (RR) e il contenuto di SI-H.

Successivamente, sono state selezionate le formulazioni più vicine al valore target di durezza, ovvero quelle comprese nell'intervallo 28-35 Shore A; ci si è concentrati quindi sulle seguenti mescole:

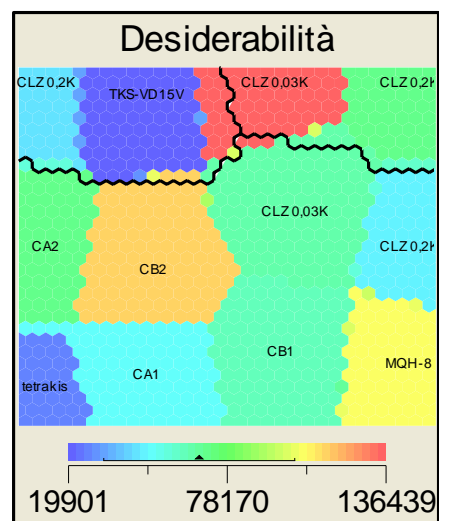
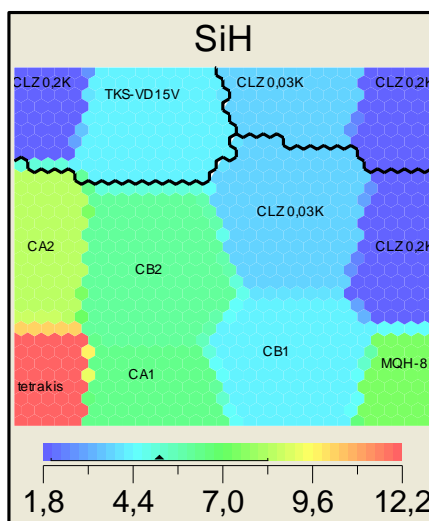
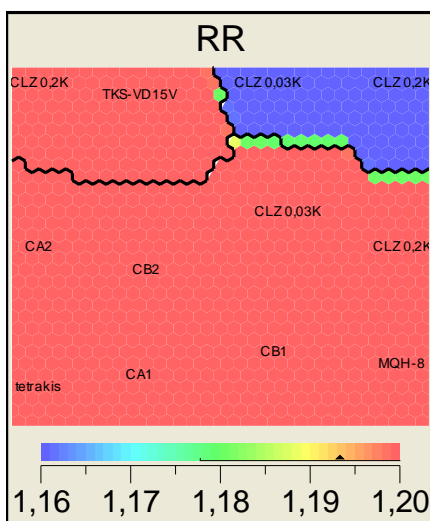
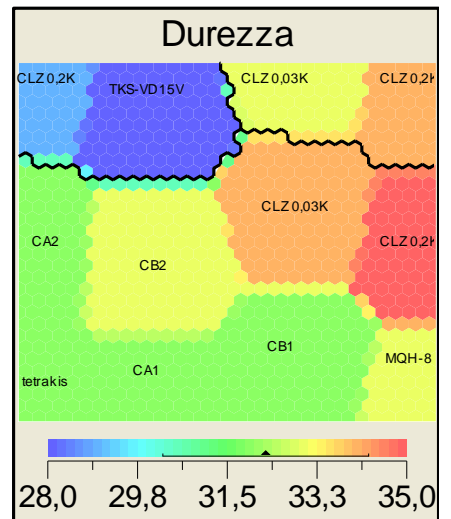
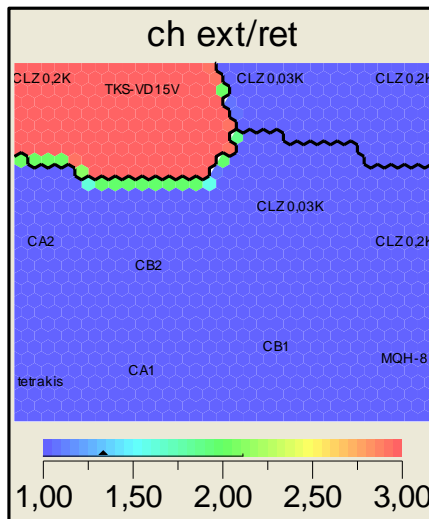
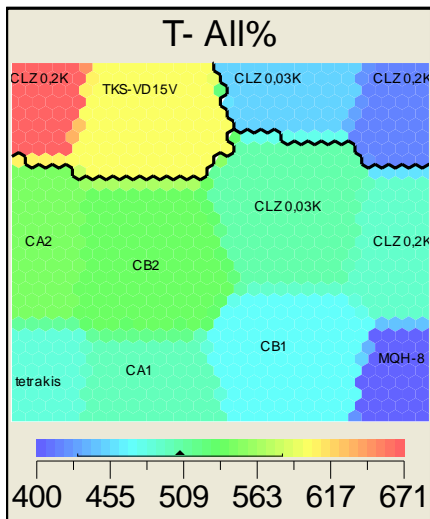
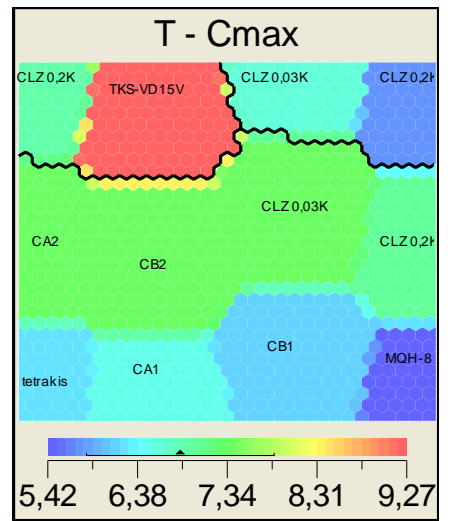
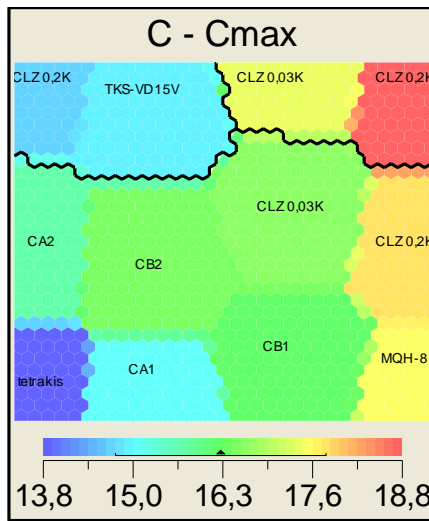
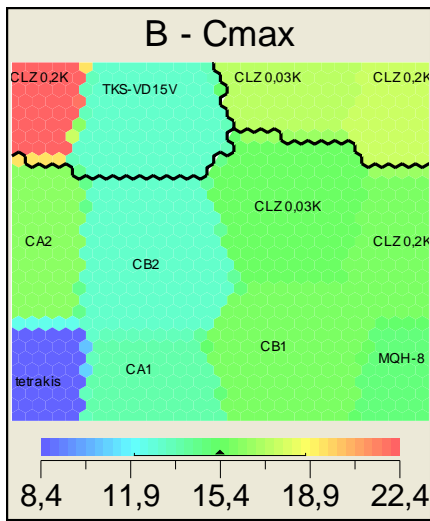
Mescola	Ret	SiH mmol/g	RR /	ce/ret /	Lac "B" N/mm	Lac "C" N/mm	Traz. N/mm <sup>2</sup>	All% %	Dur. Shore A
G07	CLZ 0,2K	1,80	1,20	1,00	15,9±1,2	18,1±0,3	6,9±0,2	487±11	35
G08	CLZ 0,2K	1,80	1,20	3,00	22,6±0,3	14,7±0,7	6,9±0,4	671±10	29
G11	CLZ 0,03K	3,70	1,20	1,00	15,8±0,6	16,62±0,16	7,4±0,3	506±12	34
G17	tetrakis	12,17	1,20	1,00	8,40±0,15	13,9±0,3	6,3±0,2	481±6	32
G19	CA1	6,27	1,20	1,00	13,8±0,8	15,1±0,3	6,51±0,19	497±12	32
G22	CB1	4,36	1,20	1,00	16,1±0,6	15,9±0,3	6,1±0,4	472±17	32
G25	MQH-8	7,50	1,20	1,00	14,6±1,0	17,7±0,6	5,4±0,3	400±14	33
G28	CA2	8,54	1,20	1,00	16,4±0,6	15,2±0,6	7,4±0,4	545±15	32
G30	CB2	5,99	1,20	1,00	13,0±1,1	16,4±0,2	7,3±0,1	530±5	33
G44	CLZ 0,2K	1,80	1,16	1,00	17,7±0,5	18,9±0,2	5,7±0,3	420±10	34
G46	CLZ 0,03K	3,70	1,16	1,00	17,2±0,4	17,4±0,4	6,64±0,15	449±9	33

La mappa relativa a questa selezione è riportata di seguito.

Dall'analisi viene confermato il fatto che i valori più alti di desiderabilità si ottengono per valori del rapporto chain extender/reticolante pari ad 1.

È interessante notare il basso valore di desiderabilità per il tetrakis (corrispondente alla mescola G17): nonostante il giusto rapporto chain extender/reticolante e la durezza in target, la desiderabilità viene penalizzata da un valore di resistenza alla lacerazione di tipo B particolarmente basso.

Con buona probabilità, questo è conseguenza dell'elevata concentrazione di SiH che penalizza la densità di reticolazione; tali effetti vengono smorzati quando il chain extender è presente in quantità preponderante rispetto al reticolante.





# CONCLUSIONI

L'obiettivo di questo lavoro, come già detto, è stato quello di verificare l'incidenza della struttura del reticolante sulle proprietà meccaniche finali delle gomme siliconiche.

Dopo le prove eseguite, descritte precedentemente, si può affermare, in forma generale, che sono preferibili i reticolanti lineari (come il CLZ 0,2K o il CLZ 0,03K) rispetto a quelli con struttura più complessa come Tetrakis e MQH8 poiché si può pensare che l'ingombro sterico impedisca ai reticolanti complessi di far reagire tutti i gruppi SiH di cui sono composti.

Inoltre è possibile assumere come reticolanti più performanti tra i lineari quelli in cui i legami SiH sono più distanziati come nel caso del CA2-VV o del CB2-VV. Questo perché aumentando la distanza tra i gruppi SiH, l'impedimento sterico viene meno e la reticolazione risultante non sarà più una reticolazione incompleta come nei reticolanti lineari precedenti; in questo modo, infatti tutti (o comunque, la maggior parte) dei SiH reagiranno per contribuire alla reticolazione.

Per quanto riguarda i reticolanti modificati, sebbene diano risultati soddisfacenti, richiedono uno step in più in fase di preparazione rispetto a quelli non-modificati, e quindi una complicazione da un punto di vista della sintesi che comporta una tempistica maggiore con conseguenti costi più alti. Per questo motivo all'interno dell'azienda verrà continuato questo lavoro per verificare se, con ulteriori prove, questa serie di reticolanti modificati potrà avere finalità commerciali se si verificherà vantaggioso da tutti i punti di vista (delle performance, del costo, delle tempistiche in fase di preparazione).

# BIBLIOGRAFIA

AA.VV. "Silicones Chemistry and Technology" CRC Press Vulkan Verlag Essen (1991)

B. B. Bonstra, H. Cochrane, E. M. Dannenberg "Reinforcement of silicone rubber by particulate silica". Tratto da "Rubber chemical Technology" Vol. 48, 558 (anno 1975).

H. Cochrane, C. S. Lint "Influence of fumed silica properties on the processing, curing and reinforcement properties of silicone rubber". Tratto da "" Vol. , (anno )

G. Scarinci, E. Bernardo "Introduzione ai materiali polimerici" Libreria progetto, Padova (2006)

M. J. Anderson, S. L. Kraber "Design Expert", Stat ease, Minneapolis (USA); traduzione di M. P. d'Ambrosio

# RINGRAZIAMENTI

Al termine di questo lavoro desidero ringraziare tutte le persone che, in modi diversi, mi sono state vicine e hanno permesso sia i miei studi che la realizzazione di questa tesi.

I miei ringraziamenti vanno a chi mi ha seguito durante la stesura della tesi:

- *Prof. Massimo Guglielmi*, per la sua disponibilità nel seguirmi durante questi mesi per la realizzazione della tesi.
- *Dott. Massimo Rossi*, per la fiducia prestatami e per avermi dato la possibilità di svolgere un tirocinio all'interno di un'azienda importante come la Zhermack, fornendomi tutti gli strumenti necessari a rendere questo progetto valido e concreto.
- *Alessandro Cason e Nicola Vigato*: per il tempo concessomi e per avermi istruito e guidato durante lo svolgimento di tutto il tirocinio e durante quest'ultimo periodo di stesura; per l'estrema disponibilità e per aver sopportato tutte le domande e curiosità inerenti (e non) alla tesi.
- *Il laboratorio R&D Zhermack spa*, dove ho trovato un ambiente sereno e professionale, in cui tutto il personale è sempre stato disponibile nei miei confronti rendendomi il periodo di tirocinio estremamente piacevole.

Inoltre, ringrazio la mia famiglia e gli amici che mi sono stati vicini in tutti questi anni, per avermi supportato e sopportato, in particolare:

- *I miei genitori*, per avermi fornito i mezzi economici e avermi dato la possibilità di trascorrere questi anni a Padova dandomi fiducia anche quando le cose non andavano per il verso giusto.
- *Julie, i miei compagni di corso e i miei coinquilini*: con cui, chi più chi meno, oltre ad aver passato le giornate a studiare (nel periodo sotto esami si intende!), ho vissuto dei momenti indimenticabili sotto tutti i punti di vista.