



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PADOVA

**Università degli studi di Padova**

**Facoltà di Ingegneria**

**Dipartimento di Ingegneria Meccanica**

Corso di laurea triennale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di laurea

*Effetti auto-rinforzanti in gomme siliconiche*

*Silica rubber auto-reinforced effects*

RELATORE: Prof.ssa Giovanna Brusatin  
CORRELATORE: Dott. Massimo Rossi

Laureando  
Riccardo Antico  
Matricola 560436 IR

Anno Accademico 2009 / 2010



# INDICE

Introduzione	5
1. I siliconi	5
1.1 Elastomeri siliconici	6
1.2 Gomme siliconiche RTV Room-Temperature-Vulcanizable	6
2. Rinforzo con filler	8
2.1 Perché rinforzare le gomme siliconiche	9
2.2 Tipi di filler e loro meccanismo di rinforzo	10
2.3 Problematiche derivate dall'incorporamento di silice pirogenica finemente dispersa	14
Obiettivi	16
Metodi	17
1. Razionale e Progettazione dell'esperimento	17
2. Analisi DOE (Design Of Experiments)	18
2.1 Optimal mixture design	18
3. Programmazione dell'esperimento	19
4. Procedure sperimentali	21
4.1 Trazione	22
4.2 Lacerazione "Die" B e "Die" C	23
4.3 Durezza	25
4.4 Viscosità	27
5. Analisi statistica	28
Risultati	35
Conclusioni	45
Bibliografia	47



# 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.

## 1 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 con costanza di proprietà in un ampio intervallo di temperature, buone proprietà elettriche, assenza di aderenza con altri materiali, proprietà idrorepellenti, nonché dalla estrema versatilità di uso e dall'ampia gamma di prodotti ottenibili: elastomeri, resine, emulsioni, liquidi e lubrificanti.

## 1.1 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, come ad esempio il poter essere allungati diverse volte riassumendo la propria dimensione una volta ricreata la 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°C e +250°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°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, superiore di circa un ordine di grandezza. 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°C)	20-50
Minimum useful temperature (°C)	-55
Maximum useful temperature (°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

*Tabella 1. Proprietà fisiche di una generica gomma siliconica (Valori determinati a 20°C dopo una vulcanizzazione a 250°C per 24 ore)*

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

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.

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 gomme siliconiche Room-Temperature-Vulcanizable bi-componenti, RTV-2, 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.

Le proprietà del prodotto vulcanizzato non dipendono sostanzialmente dal fatto che esso sia formato da RTV mono o bi-componenti.

Va citata in primo luogo la capacità di conservare l'elasticità in condizioni sfavorevoli come le alte e basse temperature, presenza di agenti atmosferici o radiazioni.

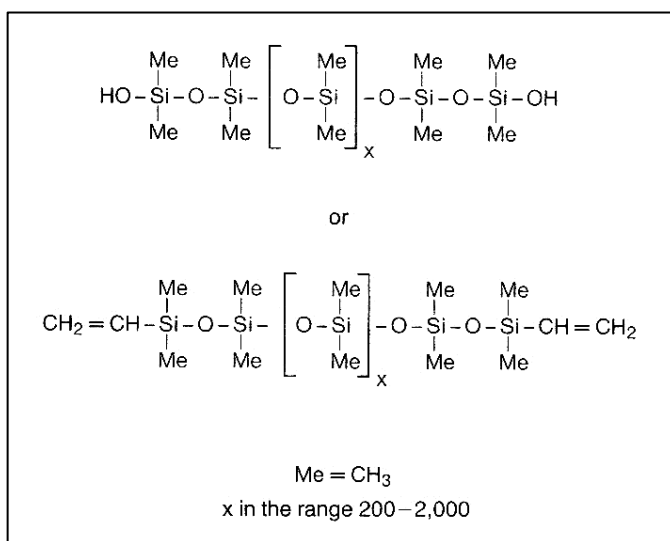
Le proprietà elettriche sono paragonabili a quelle di altri materiali isolanti.

Un altro aspetto importante è la capacità di non aderire alle superfici e, allo stesso tempo, la possibilità, dopo specifici trattamenti, di ottenere l'adesione a molte tipologie di substrati. L'interazione con solventi produce un rigonfiamento più o meno pronunciato, nella maggior parte dei casi largamente reversibile.

Va segnalata infine la buona inerzia chimica per quanto riguarda acidi deboli e prodotti alcalini.

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.

Il classico polimero siliconico è rappresentato da una catena lineare di dimetilsilossano avente come terminali di catena gruppi vinilici o ossidrilici.



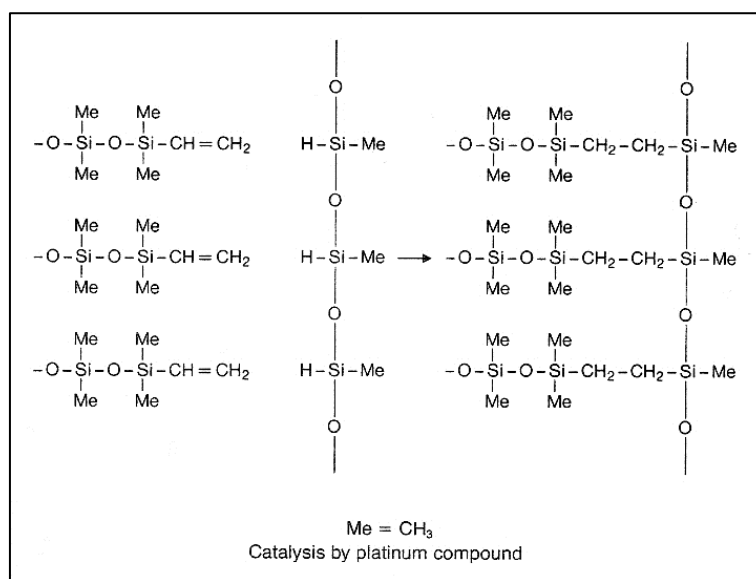
**Figura 1.** Polimero siliconico per gomme siliconiche RTV-1 o RTV-2. Il primo presenta come terminante di catena un gruppo ossidrilico, il secondo un gruppo vinilico.

Durante la vulcanizzazione, solo i gruppi funzionali della catena polimerica reagiscono, cioè i gruppi vinili o ossidrili. Questo significa che la densità di reticolazione è determinata dalla concentrazione di questi gruppi funzionali o dalla lunghezza media della catena polimerica usata o, più precisamente, dalla distribuzione dei pesi molecolari.

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

I siliconi RTV-2 possono vulcanizzare attraverso reazioni di addizione o di condensazione.

La figura 1 mostra il processo di addizione per una gomma siliconica.



*Figura 2* Vulcanizzazione per addizione di una gomma siliconica

La reazione di rottura del doppio legame vinilico prende il nome di “hydrosilylation” e può essere velocizzata con l’uso di catalizzatori a base di platino.

A differenza della condensazione, il processo per addizione non presenta la formazione di prodotti secondari, quindi è possibile eseguire la vulcanizzazione in sistemi chiusi considerando la normale cessione di calore del sistema.

Questo tipo di reazione non presenta reversibilità ed 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.

## 2 RINFORZO CON FILLER

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



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

L'alta resistenza meccanica di gomme naturali e sintetiche come quelle usate nei 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.

## *2.1 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.

L'elasticità che si manifesta durante la deformazione è per la maggior parte di natura entropica, la frazione entalpica, che dipende dalla struttura del reticolo e dallo stato di deformazione, è compresa tra il 15% e il 30%.

In condizioni di sforzo dinamo-meccanico (100 MHz circa), l'energia di deformazione è dissipata come calore. Questa osservazione ci permette di concludere che le catene polimeriche di silicone hanno tempi di rilassamento molto corti, in quanto le interazioni inter- ed intra- molecolari sono deboli e le catene sono molto flessibili. Da ciò deriva la capacità per questo tipo di elastomeri di avere deformazioni ampiamente reversibili.

La bassa resistenza meccanica dei reticoli di polidimetilsilossano è sorprendente perché l'energia del legame singolo Si-O di 443 kJ/mol eccede di molto i 346 kJ/mol del legame singolo C-C.

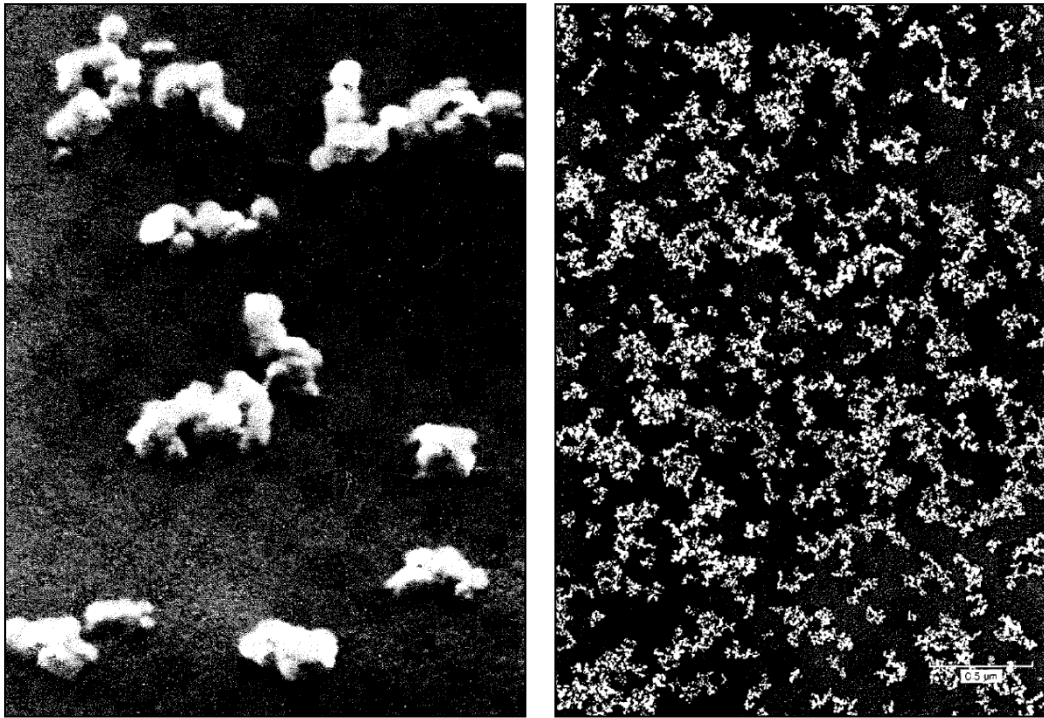
Questo dimostra che la resistenza meccanica di un reticolo elastomerico non è determinata esclusivamente dalla resistenza delle catene che lo compongono.

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).

Gli elastomeri siliconici di questo tipo non mostrano cristallizzazione indotta dalla deformazione alle temperature di servizio a causa della loro bassa temperatura di transizione vetrosa (punto di fusione approssimativamente a  $-60^{\circ}\text{C}$ ) una proprietà che è criticamente responsabile dell'alta resistenza meccanica di numerosi elastomeri organici (ad esempio gomma naturale).

## 2.2 Tipi di filler e loro meccanismo di rinforzo

Per ottenere valori di allungamento a rottura, resistenza allo strappo e resistenza all'abrasione di interesse applicativo è necessario l'uso di cariche rinforzanti, solitamente aggiunte nel silicone non reticolato, nello stadio produttivo di compounding.



*Figura 3 Immagine al microscopio elettronico di singole particelle sferiche di silice (sinistra) e di un aggregato di silice (destra)*

Tra i principali filler rinforzanti sono molto utilizzati le silici pirogeniche e precipitate, gli aero-gel e il *carbon black*, in considerazione degli alti valori di area superficiale specifica (da 100 a 800 m<sup>2</sup>/g). Filler con minor area superficiale specifica (minore di 50 m<sup>2</sup>/g) sono infatti dotati di una minore azione rinforzante o addirittura non comportano effetti rilevanti.

Le cariche rinforzanti utilizzate negli elastomeri siliconici sono praticamente solo le silici altamente disperse. Il carbon black viene generalmente utilizzato per rendere gli elastomeri 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  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) 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.

La silice pirogenica e la silice precipitata appartengono alla classe dei rinforzanti strutturati. Le particelle primarie di SiO<sub>2</sub>, che variano da 5 nm a 50 nm di dimensione, non sono presenti

nella forma isolata ma fermamente unite in aggregati ramificati amorfi, i cui diametri sono compresi tra 100 nm e 200 nm. Questi aggregati possono poi interagire fisico-chimicamente tra loro, ad esempio con ponti a idrogeno, per formare agglomerati connessi meno strettamente, con dimensioni di circa 1  $\mu\text{m}$ , che sono progressivamente rotti durante il compounding.

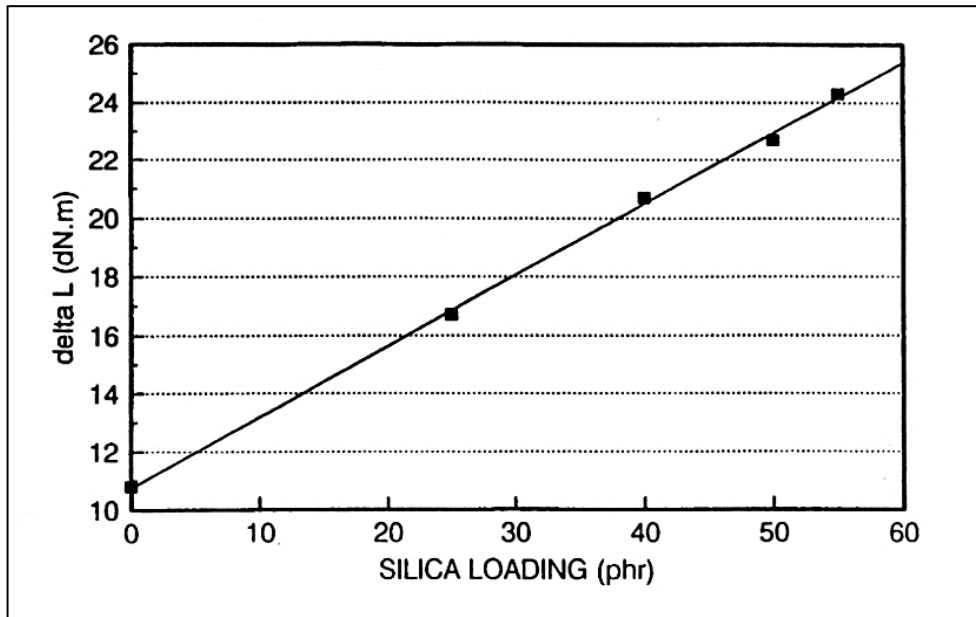


Figura 4 Aumento della densità di reticolo in funzione del quantità di silice caricata

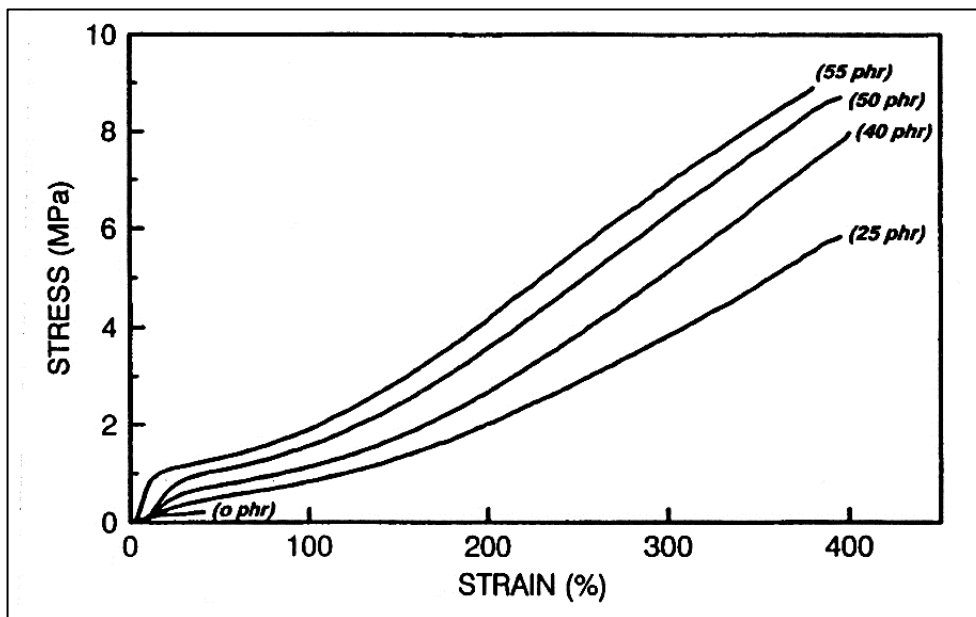


Figura 5 Effetto del caricamento di silice sulle proprietà meccaniche

Le figure 4 e 5 mostrano gli effetti dell'incremento della quantità di silice pirogenica dispersa in phr (*per hundred rubber*: quantità di additivi aggiunta a 100 parti di gomma) sulla densità di reticolo ( $\Delta L$ ) e sulla curva sforzo-deformazione.

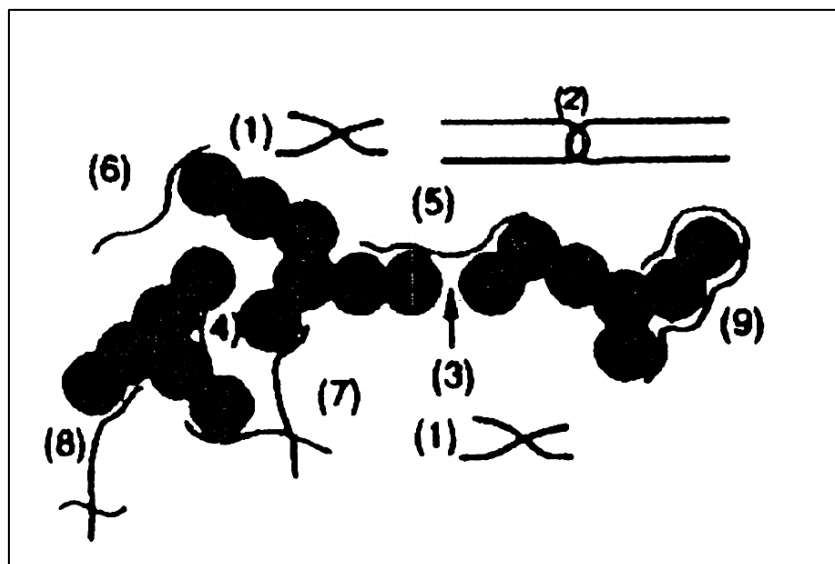
Il grafico in figura 4 mostra una relazione lineare tra il valore di  $\Delta L$  e la quantità di silice caricata in miscela. Questo suggerisce che l'aumento relativo della densità di reticolo sia dovuto all'aumento dell'area superficiale disponibile della silice. La creazione di nuove interazioni polimero-filler e filler-filler contribuiscono all'incremento della densità di reticolo. Dalla figura 5 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 con l'aumento della concentrazione di filler.

Normalmente la concentrazione ottimale, compresa tra il 5% e il 45% in peso, varia con il variare del profilo dei requisiti.

La silice pirogenica dispersa, come osservato precedentemente, tende a formare aggregati ramificati amorfi.

In figura 6 sono mostrate le nove possibili interazioni che contribuiscono alla forza del reticolo nel silicone caricato, portando al miglioramento delle proprietà meccaniche osservato precedentemente.



*Figura 6* Possibili interazioni nel reticolo del polimero caricato

- Tipo 1: interazioni deboli polimero-polimero, presenti anche nel polimero non caricato
- Tipo 2: aggrovigliamenti meccanici tra catene, presenti anche nel polimero non caricato

- Tipo 3: interazioni forti silice-silice tramite legami a idrogeno di gruppi silanolo su aggregati adiacenti simili
- Tipo 4: silice aggregata meccanicamente
- Tipo 5: legame forte 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: legame forte 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: interazioni deboli polimero-polimero tra le catene di due molecole polimeriche fisicamente assorbite su due aggregati adiacenti
- Tipo 8: interazioni deboli 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 illustrato in figura 7. 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.

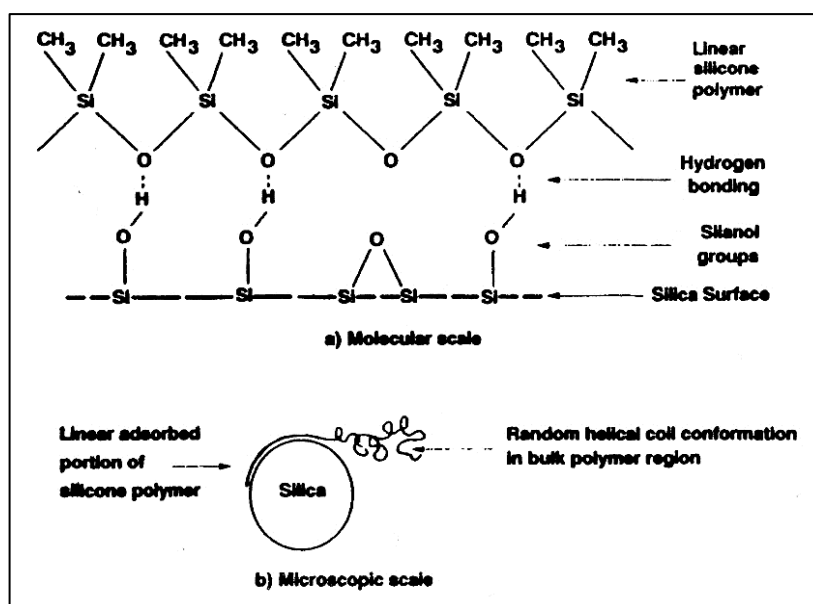


Figura 7 Legame a ponti idrogeno tra catena siliconica e filler di silice pirogenica.

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

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.

### *2.3 Problematiche derivate dall'incorporamento di silice pirogenica finemente dispersa*

L'incorporazione di silice finemente dispersa nei compound siliconici con lo scopo del rinforzo meccanico altera drammaticamente le proprietà di processo e di servizio. Le mescole siliconiche contenenti silice esibiscono una pseudoplasticità e un flusso tissotropico pronunciati ed hanno la tendenza a subire un aumento di viscosità durante la conservazione. Gli elastomeri siliconici contenenti filler strutturali possiedono proprietà viscoelastiche che si manifestano con una isteresi pronunciata.

Infatti solo una parte dell'energia di deformazione è immagazzinata reversibilmente nel reticolo. A differenza del reticolo di polidimetilsilossano puro l'energia di deformazione è assorbita non solo entropicamente ma anche entalpicamente, e la rimanente frazione è dissipata come calore. Inoltre la deformazione è di tipo viscoelastico non lineare anche a bassi angoli di estensione: comportamento questo definito come "effetto Payne".

L'effetto Payne è osservato nei test dinamo-meccanici con carichi di piccola ampiezza di sforzo e si manifesta come dipendenza del modulo elastico dall'ampiezza dello sforzo applicato. Ad ampiezze di sforzo superiori allo 0,1%, il modulo elastico (*storage modulus*) diminuisce rapidamente con l'aumentare dell'ampiezza. Ad ampiezze di sforzo sufficientemente grandi (approssimativamente del 20%), il modulo elastico si avvicina ad un limite più basso. In quella regione dove il modulo elastico diminuisce il modulo viscoso presenta un massimo. L'effetto Payne può essere attribuito fisicamente ai cambiamenti indotti dalla deformazione nella microstruttura del materiale, cioè alla rottura ed al successivo recupero dei legami deboli che collegano le serie di particelle tra loro.

La deformazione delle gomme siliconiche contenenti filler non è quindi meccanicamente né termo-dinamicamente reversibile.

La componente di deformazione plastica che si manifesta come affaticamento su deformazioni ripetute è particolarmente pronunciata durante i cicli iniziali di deformazione. Questo fenomeno è definito "effetto Mullins". L'effetto Mullins è simile al già citato effetto Payne ma viene osservato su grandi ampiezze di deformazione.

Un'altra importante considerazione riguarda i problemi generati dalla silice pirogenica durante la fase di stoccaggio e di inizio lavorazione. Come già riportato, i gruppi silanolici della silice hanno una forte tendenza a formare ponti idrogeno con la catena silossanica. La conseguenza di questo è che, quando gli aggregati di silice sono completamente immersi in un polisilossano, la viscosità del compound siliconico aumenta drasticamente, generando il fenomeno del "crepe hardening", che rende difficoltosa la rilavorazione del compound. Per tale motivo sono stati sviluppati varie metodologie che mirano a idrofobizzare la silice con lo scopo di produrre miscele a viscosità stabili.

# OBIETTIVI

Scopo della presente ricerca è stato quello di diminuire il contenuto di silice pirogenica da disperdere all'interno del polimero siliconico senza determinare un degrado delle proprietà meccaniche.

E' noto che la riduzione del quantitativo di filler disperso porta ad un calo degli effetti negativi precedentemente citati. In particolare, nella presente ricerca, si è cercato di ottenere una riduzione della viscosità e della pseudoplasticità del prodotto, per evitare gli eventuali effetti negativi che si possono presentare nella fase di stoccaggio.

Il conseguimento di tale obiettivo, porterebbe inoltre ulteriori vantaggi. La diminuzione di silice pirogenica comporta ovvi vantaggi produttivi ed economici. In secondo luogo l'aumento dello "spazio" formulativo potrebbe permettere l'utilizzo di altri additivi, anche polari, per conferire proprietà differenti al prodotto finito.

Per conseguire tale obiettivo parte della silice è stata sostituita con polisilossani di diversa struttura, e sono state indagate le possibili interazioni e le possibili sinergie tra gli elementi introdotti nella miscela.



# METODI

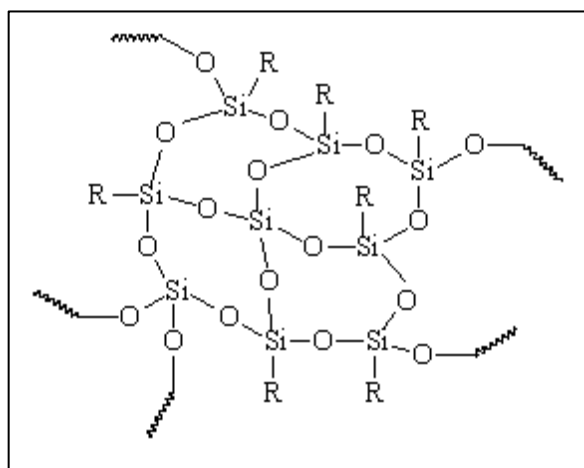
## 1 RAZIONALE E PROGETTAZIONE DELL'ESPERIMENTO

L'esperimento si è basato sull'ipotesi che i legami silice-silice o polimero-silice possano essere in parte sostituiti con zone a maggiore densità di reticolo e aree soft maggiormente ricche di *entanglement* generati da catene monofunzionali. In questo caso l'energia superficiale dei materiali di partenza è inferiore, e quindi minori sono gli effetti strutturanti che possono portare a tissotropia o ad altre caratteristiche indesiderate.

Tra i materiali presi in considerazione ci sono:

- Resina 'MQ' : le resine silconiche sono un tipo di materiale silconico in forma ramificata tridimensionale (vedi figura 8) in cui i gruppi R possono essere gruppi  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{H}$  (figura ). In generale se R è un gruppo  $-\text{CH}_3$ , le quattro possibili unità funzionali monomeriche di silossano possono essere: "M" per unità  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ , "D" per unità  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2$ , "T" per unità  $(\text{CH}_3)\text{SiO}_3$ , e "Q" per unità  $\text{SiO}_4$ . Un network di unità Q costituisce il quarzo fuso. Nel nostro caso R è un gruppo vinile e metile.

La maggior parte delle resine silconiche è costituita da combinazioni di unità D e T (resine DT) o da M e Q (resine MQ), come nel nostro caso. Una resina di tipo MQ nel sistema reticolato crea punti ad elevatissima densità di reticolo che potrebbe avere effetti positivi sulle proprietà meccaniche.



*Figura 8 Resina silconica*

- Polimero 'VSP' : si tratta di un polimero fluido silconico,  $\alpha$ - $\omega$  polivinilsilossano, che contiene gruppi vinile anche in catena oltre che terminali. Il suo impiego è dettato dal

fatto che nel network di reticolazione, potrebbe creare alcuni punti rigidi con densità di reticolo elevata, ma non tanto quanto si ottiene con la resina MQ.

- Polimero ‘VMT’ : si tratta di un vinil-polimero mono terminato, è un polimero che presenta il gruppo vinile reattivo ad una sola estremità della catena. Il suo impiego è dettato dal fatto che durante la polimerizzazione, il polimero VMT fa da chain-stopper, e rimane un pendaglio libero all’interno del reticolo. Questo dovrebbe abbassare la densità di reticolo e favorire meccanismi diversi di assorbimento di energia.

## **2 ANALISI DOE (DESIGN OF EXPERIMENTS)**

Il Design Of Experiments (DOE) è una metodologia efficace per realizzare miglioramenti progressivi nella qualità di un prodotto e nell’efficienza di un processo.

I metodi di programmazione degli esperimenti possono essere usati sia nello sviluppo che nella messa a punto del processo per migliorarne le prestazioni o anche per ottenere un processo non sensibile alle sorgenti esterne di variabilità.

Un esperimento programmato è una prova o una serie di prove in cui vengono fatte variare deliberatamente le variabili di ingresso di un processo, in modo da poter osservare e identificare le corrispondenti variazioni della risposta in uscita.

Solitamente vengono eseguiti esperimenti seguendo un’analisi monovariata, cioè variando un solo fattore del processo alla volta. Questo metodo è spesso poco efficace e può portare a risultati non significativi e di difficile interpretazione. Infatti l’azione prevista di un determinato fattore può non essere misurabile a causa della presenza nel sistema di altri fattori interferenti.

La potenza di questo metodo sta nel fatto che l’analisi dei diversi fattori non segue un andamento seriale, cioè non analizza l’effetto di un componente alla volta, bensì utilizza un’elaborazione in parallelo delle variabili in ingresso. Si valuta quindi, non solo, l’influenza di un determinato componente, preso singolarmente, sul dato finale d’interesse ma anche eventuali sinergie tra i dati in entrata.

### ***2.1 Optimal mixture design***

La tecnica DOE rappresenta un metodo efficiente per ottimizzare i processi e può portare a risultati interessanti se applicata alle formulazioni, accelerando, ad esempio, l’esplorazione delle possibili alternative compositive della miscela.

Nell’applicare la tecnica DOE generalmente ci si indirizza verso modelli fattoriali a due livelli (*factorial design*), che sono in grado di analizzare le interazioni di più fattori tra i due livelli minimo e massimo con un numero esiguo di prove. Per esempio con 5 fattori analizzati in 2

livelli sarebbero necessarie  $2^5$  prove; con il DOE ne sono sufficienti solamente 16 per avere una base statistica sufficientemente robusta da considerare tutte le possibili interazioni.

Tuttavia quando la variabile dipendente misurata, cioè la risposta d'interesse, dipende dalle proporzioni degli ingredienti, come nelle formulazioni chimiche, i modelli fattoriali possono perdere di significato.

Se si conducono esperimenti sulle formulazioni dove sono importanti le proporzioni e non le quantità è quindi necessario ottimizzare la formulazione attraverso un *optimal mixture design*, che considera la dipendenza della risposta dalla proporzionalità dei dati in ingresso.

### 3 PROGRAMMAZIONE DELL'ESPERIMENTO

L'applicazione di un *optimal mixture design* all'esperimento condotto è sicuramente la strategia più vantaggiosa per cercare di raggiungere l'obiettivo desiderato.

	Name	Low	High
A [Mixture]	Silice	16	23
B [Mixture]	MQ	0	5
C [Mixture]	VSP	0	8
D [Mixture]	VMT	0	10
E [Mixture]	Altro	54	80

Figura 9 Selezione dell'intervallo di applicazione dei vari componenti

Le variabili in ingresso sono costituite dalla percentuale di cinque componenti, ognuno dei quali è fatto variare in un determinato range dettato da necessità di tipo costitutivo.

Le risposte in uscita sono i risultati di prove meccaniche (trazione, allungamento a rottura, lacerazione "Die" B, lacerazione "Die" C e durezza shore) e reologiche (viscosità) rappresentanti le proprietà di interesse del prodotto nelle fasi di lavorazione e nelle applicazioni d'uso.

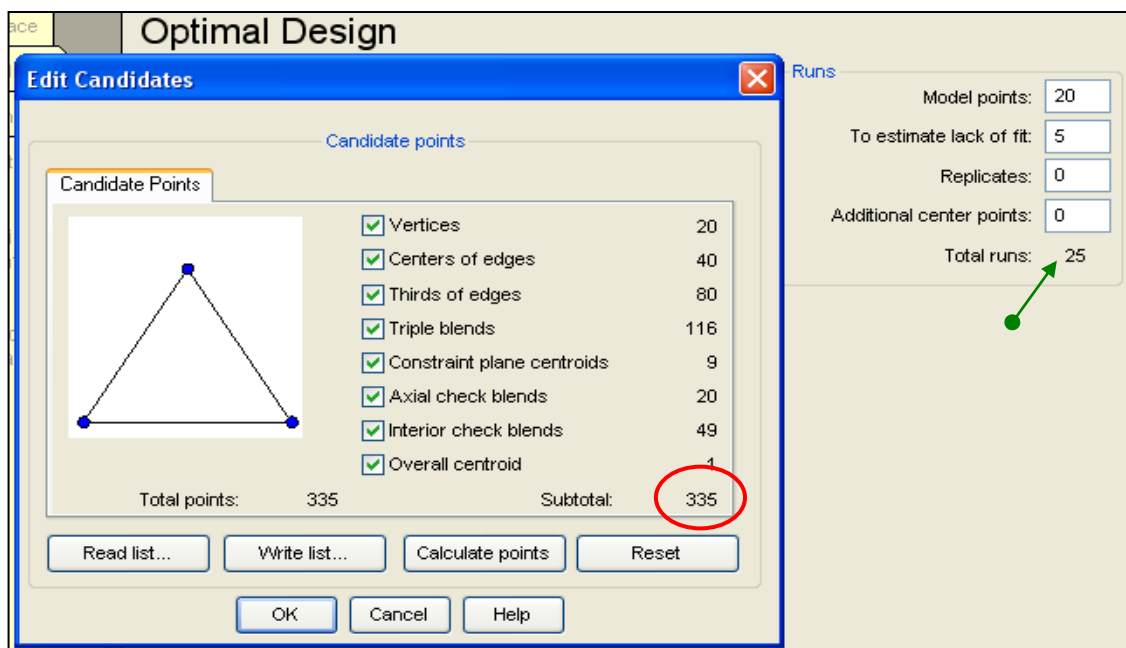
I cinque componenti presenti nella miscela sono:

- A. Silice 16,0% - 23,0%
- B. MQ 0,0% - 5,0%

- C. VSP 0,0% - 8,0%
- D. VMT 0,0% - 10,0%
- E. Altro 54,0% - 80,0%

Il termine “altro” si riferisce alla parte della formulazione che non è oggetto di indagine, compresi *crosslinkers* e catalizzatori necessari per la reticolazione del materiale.

Un indagine di questo tipo comporterebbe 335 test teorici da eseguire, distribuiti in uno spazio di 5 dimensioni: un numero troppo elevato che implicherebbe un notevole consumo di risorse umane ed economiche.



**Figura 10** Selezione degli esperimenti nello spazio necessari per costruire il modello

Attraverso l'*optimal mixture design* si possono scegliere un numero inferiore di esperimenti che siano rappresentativi dell'intero sistema, analizzando successivamente se il modello è significativo o se si renda necessario incrementare il numero di esperimenti da eseguire.

Nel nostro lavoro sono stati scelti 25 test significativi in alcuni dei quali sono stati previste delle formulazioni in cui uno o più componenti sono stati impiegati al valore limite inferiore. Da un punto di vista sperimentale sono le prove più interessanti in quanto consentono di fare il punto “zero” sull'incidenza di quel fattore sulle risposte in uscita.

La tabella seguente (tabella 2) contiene l'elenco delle prove suggerite dal DOE. Nella colonna “RUN” è indicato l'ordine con cui devono essere eseguite. È un ordine casuale che permette di ridurre gli errori indotti da variabili non controllabili che potrebbero gradualmente influenzare le misurazioni.

Nella parte centrale della tabella sono indicate le quantità relative di ogni componente presenti nella formulazione reale. Nell'ultima parte ci sono i risultati dei test meccanici e reologici sulle varie formulazioni.

Std	Run	Component 1 A:Slice	Component 2 B:MQ	Component 3 C:VQM	Component 4 D:VSP	Component 5 E:Altro	Response 1 Lac " B"	Response 2 Lac " C"	Response 3 Traz	Response 4 All.	Response 5 Durezza	Response 6 Visc
3	1	16,98	0,00	8,00	4,84	70,18	5,98	11,26	3,45	305	30	3.300
16	2	20,29	3,45	8,00	3,83	64,43	12,91	13,49	4,28	255	36	8.400
20	3	20,11	5,00	3,78	10,00	61,11	12,72	10,30	3,99	310	30	8.300
17	4	23,04	0,00	8,00	0,00	68,96	19,78	17,80	5,72	360	37	8.500
2	5	18,00	0,00	0,00	10,00	72,00	6,77	6,71	2,23	500	13	3.850
5	6	20,39	1,54	1,82	0,00	76,25	18,78	13,38	4,50	460	26	6.650
24	7	23,04	2,54	8,00	6,76	59,66	20,47	14,59	5,25	310	36	14.250
10	8	19,94	2,40	4,17	4,95	68,54	15,21	12,07	4,00	365	29	8.050
6	9	17,62	5,00	0,00	6,06	71,32	8,17	8,94	2,87	365	29	5.100
9	10	18,98	5,00	8,00	0,00	68,02	7,03	13,67	4,47	260	35	6.650
25	11	23,04	5,00	8,00	10,00	53,96	16,21	12,23	4,63	245	35	14.650
7	12	16,30	5,00	6,92	5,82	65,96	3,27	10,23	2,87	215	29	5.050
18	13	19,52	0,67	8,00	10,00	61,81	9,13	13,04	3,32	275	30	5.000
13	14	20,06	2,53	4,49	5,06	67,86	14,47	13,61	4,50	340	31	8.500
15	15	23,04	5,00	0,00	0,00	71,96	27,79	15,15	4,97	450	30	28.550
1	16	16,02	2,66	3,32	9,52	68,48	4,44	9,56	2,81	315	24	3.350
14	17	23,04	0,00	0,00	4,16	72,80	24,52	13,91	6,05	625	26	9.200
23	18	23,04	0,00	5,16	10,00	61,80	22,72	12,58	4,20	395	27	10.300
11	19	16,02	5,00	8,00	10,00	60,98	2,45	8,85	2,86	230	27	4.950
4	20	16,92	5,00	8,00	0,00	70,08	4,32	12,34	3,95	245	36	4.800
21	21	23,04	5,00	5,14	3,19	63,63	21,72	15,37	5,04	295	37	15.400
19	22	22,18	0,00	4,24	7,07	66,52	17,51	13,97	4,45	415	29	9.850
22	23	23,04	3,43	0,00	10,00	63,53	21,91	11,49	4,23	430	26	11.400
8	24	18,00	0,00	5,11	9,94	66,95	7,92	10,90	3,14	330	25	5.250
12	25	20,75	0,00	0,00	10,00	69,25	12,91	8,43	3,52	610	15	5.950

*Tabella 2 Risultati dei vari esperimenti e relative composizioni*

Stabilito il valore minimo di proprietà meccaniche e reologiche che si vuole ottenere dalla combinazione dei componenti della miscela, con un impiego minimo di rinforzante, dall'analisi condotta con il DOE si ottiene una porzione dello spazio (superficie), e quindi un intervallo di concentrazioni per ogni singolo componente, all'interno del quale le risposte in uscita sono superiori o uguali a quanto stabilito. La restante porzione di spazio è caratterizzata da proprietà inferiori a quanto richiesto ed è perciò priva di interesse applicativo.

A questo punto è possibile escludere gli intervalli con risposte qualitativamente insufficienti, riducendo in questo modo i range di impiego dei vari costituenti.

Se necessario si può condurre una nuova programmazione degli esperimenti analoga alla precedente ma in grado di analizzare più nel dettaglio l'incidenza di minime variazioni formulative.

## 4 PROCEDURE SPERIMENTALI

I dati raccolti e analizzati come risposte dei vari compound riguardano le seguenti prove a cui sono stati sottoposti i vari provini o le varie mescole. Tutte le prove, viscosità esclusa, sono state effettuate secondo i criteri previsti dalle normative vigenti.

## 4.1 Trazione

La prova di trazione per gomme vulcanizzate è disciplinata dalla norma ASTM D412-06. Lo scopo di questa prova è quello di misurare le proprietà a trazione delle gomme suddette.

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*.



**Figura 11** Dimensioni e forma della lama della matrice e del provino per prova di trazione, norma ASTM D412-06

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'esecuzione della prova è necessario inserire nel software del dinamometro lo spessore medio, della sezione ridotta del provino, misurato precedentemente con un comparatore calibrato.

La forma e le dimensioni della matrice devono essere conformi a quanto mostrato in figura 11. La lama deve essere sempre bene 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 posizionarlo simmetricamente, in modo tale da creare una distribuzione uniforme delle tensioni sulla sezione intermedia. Nel caso in cui si voglia misurare la deformazione istantanea del provino sottoposto a trazione con un estensimetro, è necessario applicare i morsetti alla sezione ridotta del campione, equidistanti dal centro e perpendicolari all'asse longitudinale. I morsetti vengono pinzati sul campione ad una distanza di 20 mm l'uno dall'altro.

Uno dei parametri di nostro interesse è lo sforzo a rottura il quale 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 ed  $A$  è la sezione iniziale del campione misurata in  $m^2$ . L'altro è l'allungamento a rottura, che si ricava anch'esso durante la prova di trazione, e che viene calcolato tramite il rapporto tra la distanza tra i due morsetti dell'estensimetro misurata al momento della rottura, e la loro distanza iniziale. Il dato viene poi espresso in percentuale.

#### **4.2 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. I test di lacerazione offrono risultati che permettono importanti valutazioni sulle prestazioni di servizio 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.

I provini devono essere mantenuti alla temperatura di  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  per almeno tre ore prima dell'esecuzione della prova. L'intervallo di tempo massimo tra applicazione dell'intaglio e esecuzione della prova è di 24 ore.

Lo spessore del provino nella zona di concentrazione degli sforzi è misurato con un comparatore calibrato e deve essere inserito nel software del dinamometro prima dell'inizio del test.

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 12. 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 di intaglio con un angolo di  $90^\circ$  situato su un lato e con due linguette finali, come illustrato 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  $90^\circ$ .

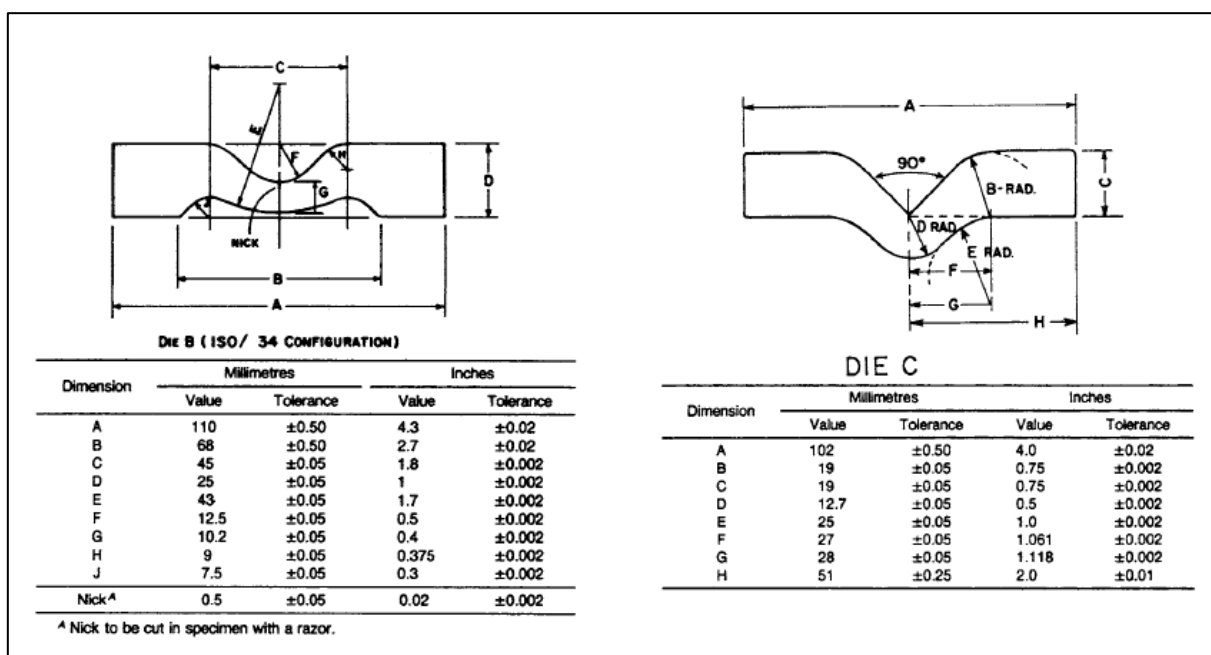


Figura 12 Dimensioni e forme di provini per prove di lacerazione, norma ASTM D624-00

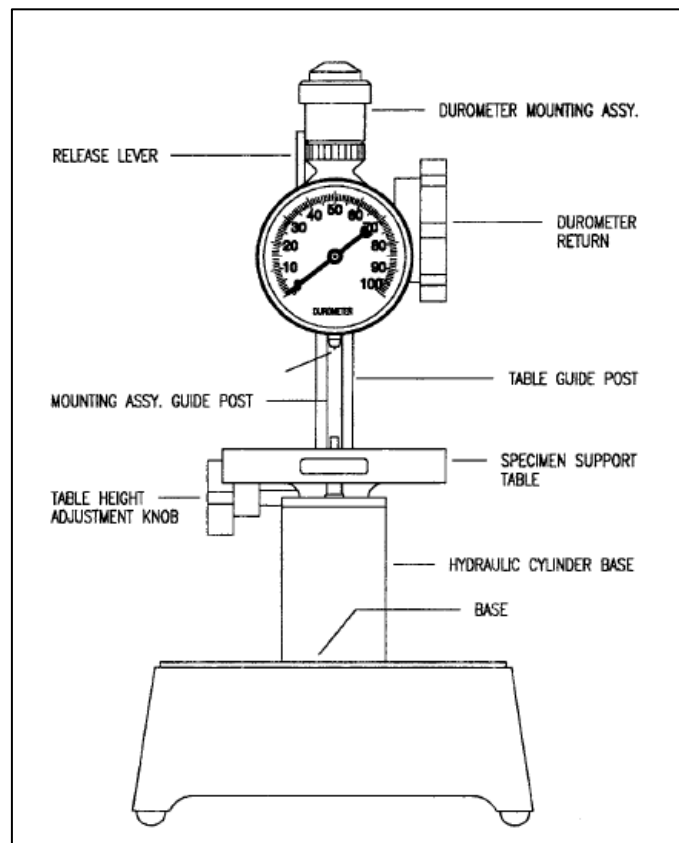
Lo sforzo a rottura  $T_S$  viene misurato in kN/m mediante la formula  $T_S = F/d$  dove F è lo sforzo massimo applicato e d lo spessore del campione.



### 4.3 Durezza

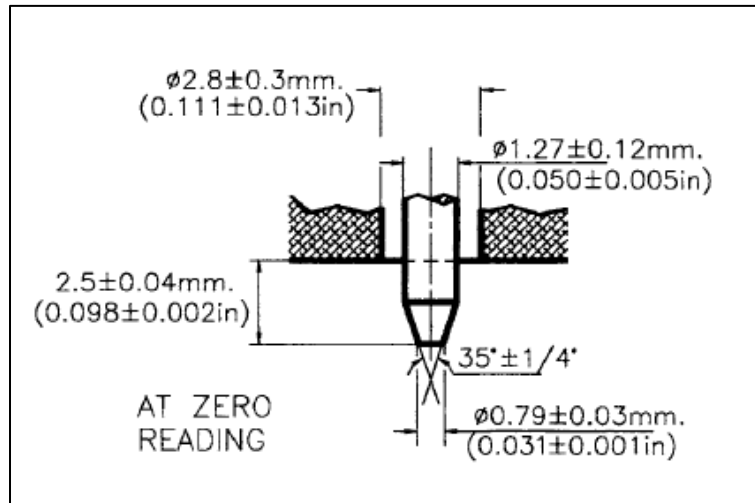
Le prove di durezza per gomme vulcanizzate sono disciplinate dalla norma ASTM D2240-05. Questa prevede 12 metodologie di misura della durezza, tutte basate sul calcolo della penetrazione effettuata dall'indentatore. Penetratori diversi producono risultati diversi, è perciò fondamentale confrontare le 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 13. 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 13* 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 14.

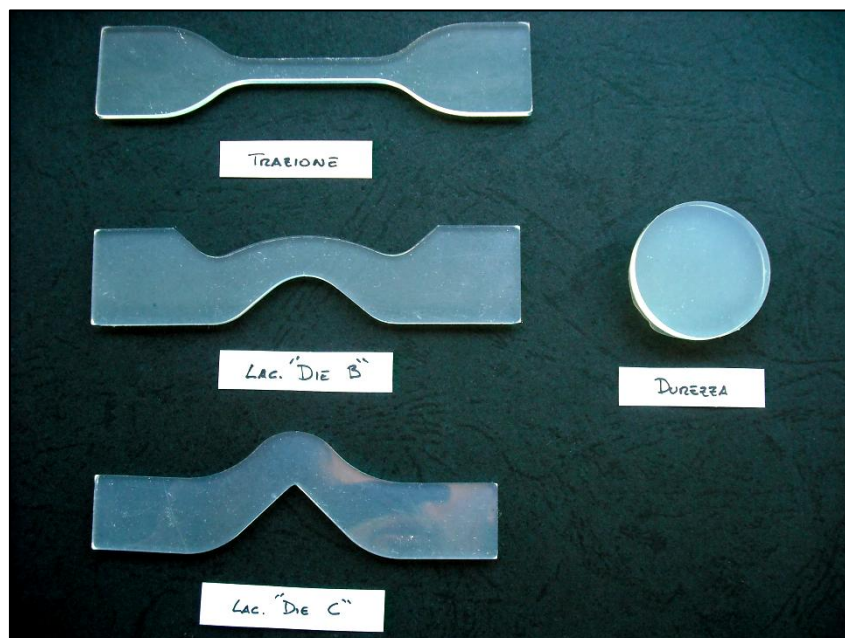


**Figura 14** Dimensioni e forma del penetratore per misure di durezza shore

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 contemporaneamente.

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

In figura 15 sono riportati i quattro provini utilizzati per le rispettive quattro prove meccaniche descritte nei precedenti paragrafi.

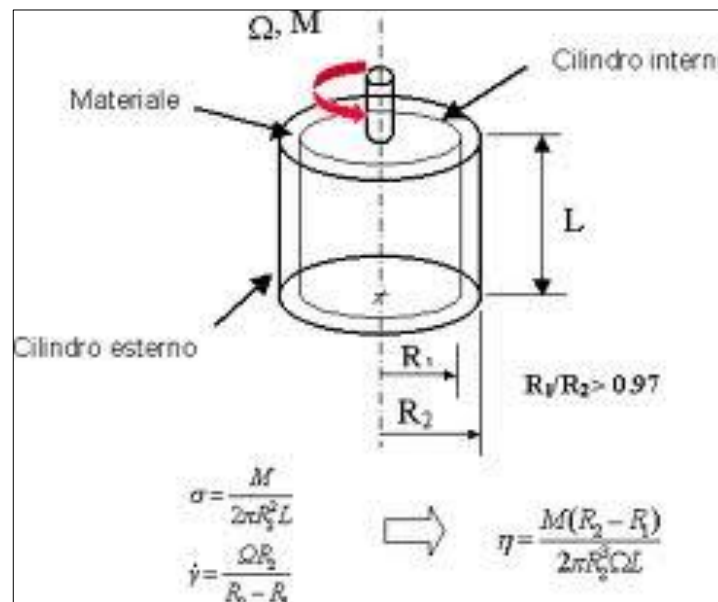


**Figura 15** Provini per trazione, lacerazione B, lacerazione C e durezza shore.

#### 4.4 Viscosità

Per la misura della viscosità è stato utilizzato un viscosimetro rotazionale. I metodi rotazionali danno misure assolute, indipendenti dal tipo e dalla configurazione dello strumento e sono basati sulla misura della resistenza opposta da un liquido alla rotazione di un corpo rigido rispetto ad uno fisso. Nel viscosimetro a rotazione un motore elettrico fa girare, a velocità fisse o programmate, un rotore di geometria definita immerso nel campione. La resistenza viscosa del campione alla rotazione crea una coppia torcente, che agisce su una molla o su di una barra di torsione, collegata a un sensore che misura l'angolo di torsione prodotto dallo sforzo di taglio applicato al liquido in moto. Il momento della coppia viene calcolato e trasformato nell'unità di misura programmata e visualizzato su di un monitor.

La geometria utilizzata per eseguire la misura è quella a cilindri coassiali concentrici.



**Figura 16** Schema del calcolo della viscosità per geometria a cilindri coassiali concentrici

Le viscosità sono state tutte misurate alla temperatura di laboratorio di 23°C. Se inferiori ai 20000 cP lo strumento è stato settato alla velocità di 100 RPM e con un tempo di misurazione pari a 30 sec. Le condizioni di settaggio del viscosimetro nel caso di viscosità superiori ai 20000 cP sono di 25 RPM per un 1 min.

Le misure sono state effettuate sui due componenti della gomma separatamente. La viscosità del composto prima della reticolazione è calcolata come la media ponderata dei valori precedentemente misurati attraverso la formula:

$$\eta_{mix} = \exp[\log \eta_c + (\log \eta_b - \log \eta_c) \cdot (m_b / (m_b + m_c))]$$

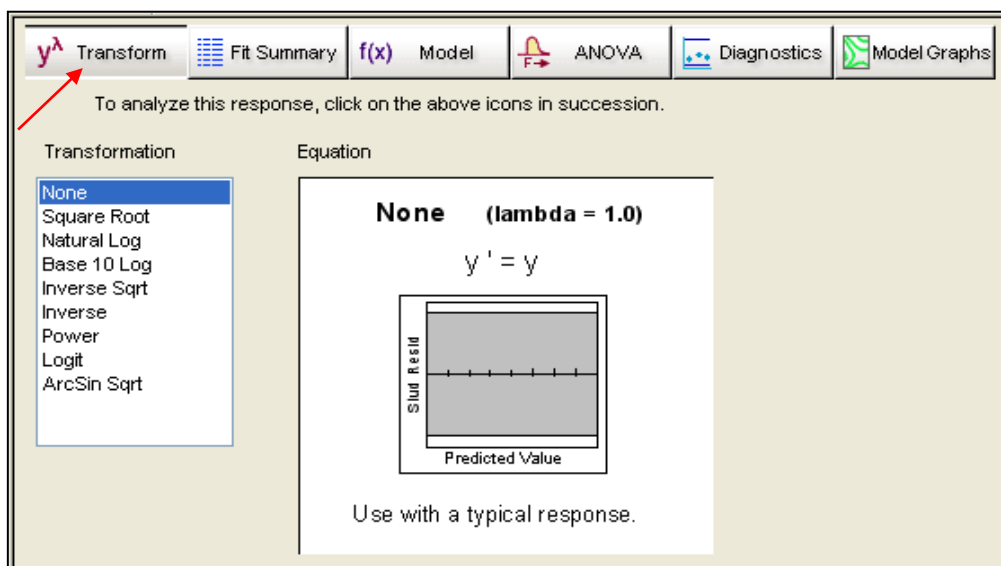
dove  $\eta_b$  e  $\eta_c$  sono le viscosità rispettivamente della base e del catalyst mentre  $m_b$  e  $m_c$  sono le quantità in peso rispettivamente della base e del catalyst.

## 5 ANALISI STATISTICA

I dati sperimentali raccolti sono stati sottoposti ad analisi statistica.

Ogni singola risposta è stata esaminata separatamente dalle altre allo scopo di trovare, per ognuna di esse, eventuali sinergie fra i componenti presenti nella miscela.

Come esempio esplicativo viene riportata l'analisi statistica della lacerazione B.



*Figura 17 Scelta della funzione per approssimare i dati sperimentali*

In primo luogo si applica la più semplice funzione matematica che analizza i dati così come sono, una trasformazione con un indice lambda pari a 1 (come da figura 17). Successivamente si esegue il "fit" dei dati con il metodo dei minimi quadrati in modo da ricercare il polinomio che meglio rappresenta gli elementi raccolti. Nel caso considerato la funzione migliore è una quadratica.

Il programma suggerisce in automatico la miglior approssimazione. In questa fase di lavoro si può scegliere quali termini inserire nel polinomio rappresentativo e quali escludere. Alcuni termini sono inseriti in automatico dal sistema e non possono essere esclusi, in quanto il loro contributo è determinate nella risposta ottenuta. Gli altri termini si possono escludere o includere in funzione del loro peso all'interno del polinomio. In figura 19 sono evidenziati in rosso i termini che non possono essere esclusi dal polinomio in quanto determinanti per il valore della risposta, ed in verde quelli che è possibile escludere.

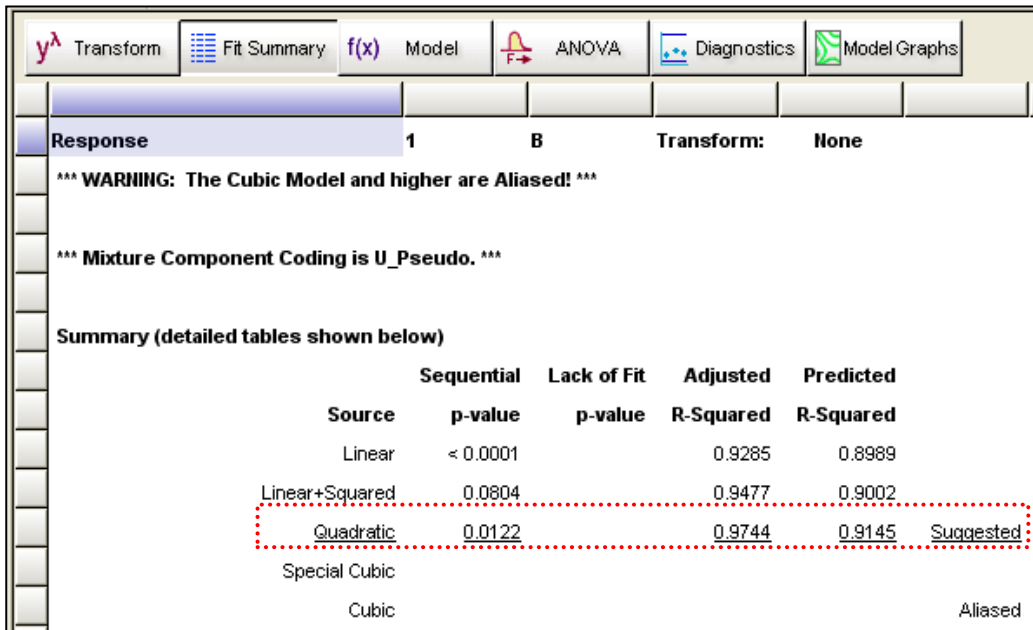


Figura 18 Suggerimento della funzione che meglio approssima i dati raccolti

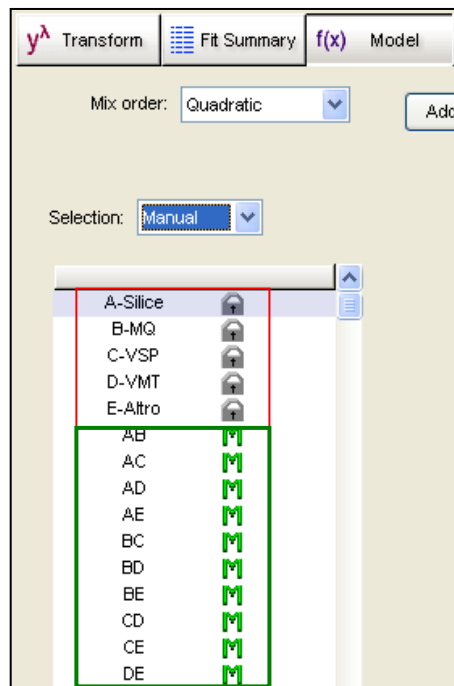


Figura 19 Elementi che compongono il polinomio caratteristico

L'eliminazione dei termini può essere fatta in maniera automatica o manuale, anche se una selezione manuale è preferibile per avere il controllo dei termini esclusi e del loro contributo effettivo.

Si procede successivamente all'analisi della varianza (ANOVA), un test statistico basato sul test-F. Il programma propone una schermata con i valori derivanti dall'analisi statistica e suggerisce in automatico eventuali correzioni da apportare al modello al fine di migliorarlo.

I dati statistici considerati dal programma sono:

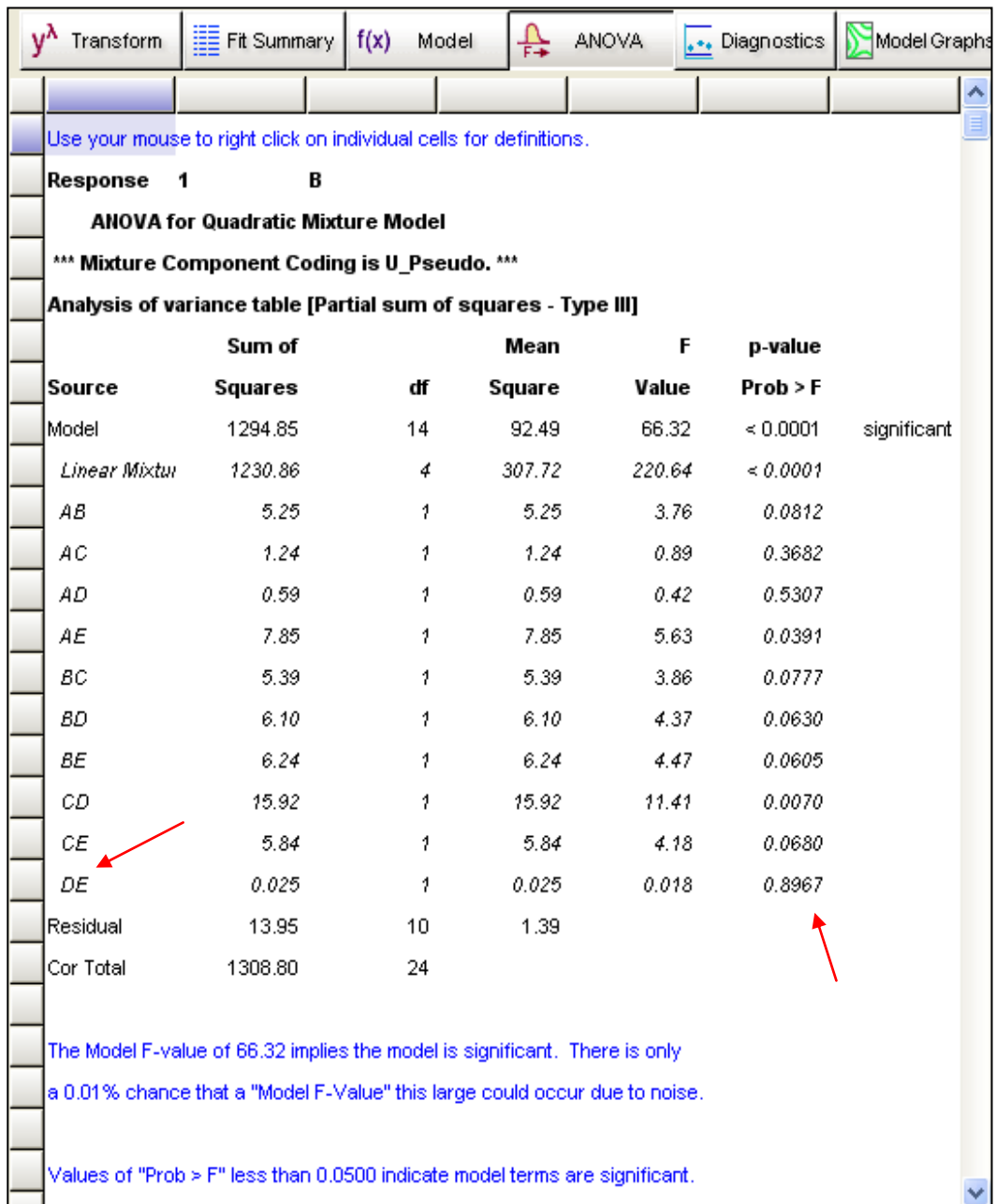
- **Sum of Squares:** indica la somma dei quadrati ponderata fra il centro e il punto medio del fattore
- **DF:** indica i gradi di libertà e rappresenta il totale delle informazioni usate per stimare il polinomio
- **Mean Square:** stima la varianza della curvatura ed è calcolato dalla somma dei quadrati diviso i gradi di libertà
- **F Value:** è il test che confronta la varianza della curvatura con la varianza dei residui (errori). E' calcolato col rapporto tra il mean square e il residual mean square. Se i due valori sono molto vicini, cioè il rapporto è circa unitario, è meno probabile che la curva sia significativa
- **Prob > F:** indica la probabilità di avere il valore osservato di F se l'ipotesi nulla è vera. Elevati valori di prob > F indicano che il termine può essere escluso

Nella colonna "prob > F" si cercano perciò i termini con bassa incidenza sulla risposta. In particolare i termini che presentano un valore di prob > F superiore a 0,050 possono essere esclusi dal polinomio.

Nell'esempio considerato si è eliminato il termine "DE", il cui valore di prob > F era 0,8967 (si veda figura 20). Ritornando in ANOVA e ripetendo l'analisi dei valori in uscita si osserva che il modello è migliorato: il valore di Model-F, indice di quanto è significativo il modello, passa da 66,32 a 78,48.

È consigliabile escludere un termine alla volta iniziando da quello con il valore maggiore.

È stato successivamente escluso il termine "AC" (prob > F = 0,37 ) che ha apportato un ulteriore miglioramento del modello portando model-F fino al valore di 84,57, ancora superiore al precedente.



*Figura 20* Fattori che compongono il polinomio caratteristico e relativi parametri statistici, è evidenziato il termine DE che è possibile escludere

Oltre ai parametri già citati vanno considerati i valori di **Pred R-squared**, che indicano quanto correttamente il modello predice un valore di risposta, e di **Adj R-squared**, che misurano la variazione intorno alla media del modello.

Affinché il modello possa essere considerato valido questi due valori non devono differire più di 0,20 l'uno dall'altro: in caso contrario potrebbe essere presente un problema o nella raccolta dei dati o nel polinomio utilizzato per l'approssimazione dei dati.

Altro valore da tenere in considerazione è **Adeq Precision** che misura il segnale del rumore di fondo e deve essere superiore a 4.

The "Pred R-Squared" of 0.9145 is in reasonable agreement with the "Adj R-Squared" of 0.9744.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 28.098 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

*Figura 21* Videata dei parametri statistici del polinomio, utili per la valutazione della consistenza del modello

Se tutte queste condizioni sono rispettate, il modello matematico può essere utilizzato per rappresentare al meglio i dati sperimentali.

ANOVA ha la possibilità di dare in output il polinomio rappresentativo dei dati.

Questo polinomio, come si può osservare nella figura seguente (Figura 22), evidenzia il peso che ogni singolo fattore ha sul risultato finale.

Final Equation in Terms of Real Components:	
B =	
+97.77532	* Silice
-2175.84831	* MQ
-302.25803	* VSP
-32.14101	* VMT
+12.66490	* Altro
+2135.20081	* Silice * MQ
-192.95809	* Silice * VMT
-174.80308	* Silice * Altro
+2059.29777	* MQ * VSP
+2211.14851	* MQ * VMT
+2357.58943	* MQ * Altro
+1076.56546	* VSP * VMT
+419.83744	* VSP * Altro

*Figura 22* Fattori che compongono il polinomio e relativo coefficiente

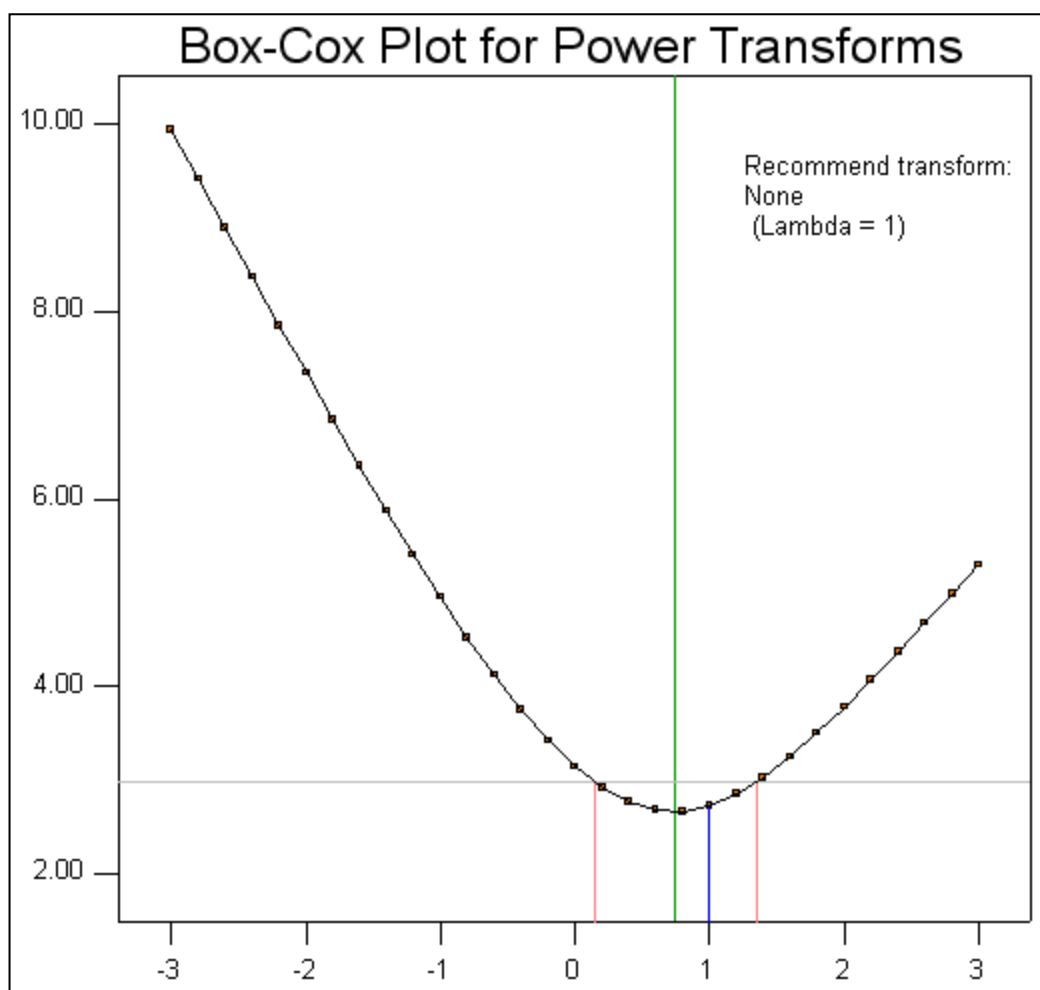
Un incremento della sola silice, ad esempio, risulta molto utile per ottenere le caratteristiche volute nel prodotto, mentre un incremento del solo MQ risulta fortemente negativo. Una loro combinazione produce tuttavia risultati positivi. Nell'analisi dei fattori che compongono il polinomio bisogna comunque tenere conto anche di tutti gli altri termini, ognuno con il proprio coefficiente moltiplicativo e il proprio segno.

Al termine del processo di analisi statistica, questo polinomio, come tutti gli altri, viene riportato in forma grafica, dove è più semplice e agevole valutare l'incidenza dei singoli componenti.



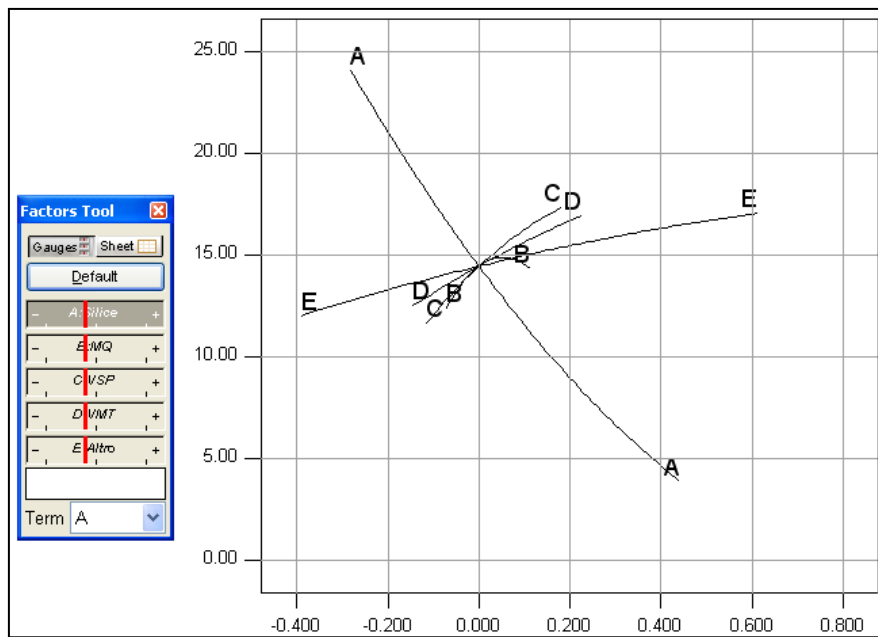
Si passa quindi alla successiva fase di diagnostica allo scopo di valutare se il polinomio e il modello scelti per rappresentare i dati sono consistenti e rappresentano al meglio i risultati sperimentali.

Nel nostro esempio, fra le numerose possibilità che il programma DOE offre, una delle più interessanti è il *Box-Cox Plot* (Figura 23) che è un indicatore per la scelta della trasformazione corretta. Se il 95% dell'intervallo di confidenza attorno a lambda comprende il valore '1', allora la trasformazione scelta all'inizio è corretta. Se così non fosse, il programma in automatico suggerisce la trasformazione migliore: si ritorna all'inizio dell'analisi dei dati, si impone la nuova trasformazione e si ripete tutta la procedura finché si ottiene la trasformazione corretta.



*Figura 23* Box-Cox Plot dove si osserva che il valore 1 è compreso nell'intervallo di confidenza

Individuata la trasformazione migliore, si procede alla fase di analisi grafica del polinomio, che permette di rappresentare in un unico grafico il risultato dell'espressione matematica del polinomio per ogni singolo componente (Figura 24).



**Figura 24** Rappresentazione grafica del polinomio, ogni componente è mostrato come una curva

Ogni curva del grafico rappresenta quanto varia il valore della Lacerazione “Die” B al variare del singolo componente. Per esempio si può osservare come all’aumentare del contenuto del componente A (= Silice) aumenti il valore di Lacerazione, mentre per il componente B (=MQ) si osserva una curva a campana, in cui è possibile individuare un massimo.

Il punto di incontro di tutte le curve rappresenta il valore atteso per quella determinata combinazione di componenti.

L’analisi statistica viene ripetuta in maniera analoga con tutte le altre risposte.

Lo scopo principale del nostro lavoro è stato quello di minimizzare il quantitativo di silice da disperdere all’interno del compound siliconico, in quanto responsabile dei problemi precedentemente esposti.

Il DOE permette, al variare del contenuto di ogni componente o di un insieme di componenti, di analizzare l’influenza di ciascuno di essi e prevedere il valore della risposta. Questa analisi può essere eseguita per via matematica studiando i singoli termini del polinomio e i loro coefficienti, oppure per via grafica variando manualmente la composizione della miscela e analizzando come varia la risposta.

La correttezza delle previsioni DOE sarà poi opportunamente verificata mediante il confronto del modello teorico con il corrispondente modello reale ed il calcolo delle risposte sul prodotto finito.

# RISULTATI

Vengono riportate di seguito le risposte del sistema al variare di un solo componente o di un insieme di componenti, con lo scopo di cercare la composizione che permetta di mantenere costante il valore della risposta diminuendo il contenuto della silice e impiegando materiali diversi. Come esempio di analisi dei risultati si riporta qui di seguito l'analisi grafica eseguita sulla risposta lacerazione "Die" B.

Con un impiego di silice del 22% senza impiego di altri materiali, il valore della lacerazione B è di 23,13 N/mm, come evidenziato in figura 25.

Utilizzando la resina MQ si osserva che il valore di lacerazione aumenta fino ad un massimo in corrispondenza del 2,5% dove la risposta vale 25,04 N/mm. Infatti incrementando ulteriormente il quantitativo di resina la resistenza a lacerazione subisce un deterioramento progressivo. Questo comportamento si può osservare chiaramente anche dall'andamento della curva B che rappresenta la quantità di resina MQ, evidenziato in figura 26.

Utilizzando invece il solo polimero VSP, il valore della lacerazione diminuisce. Tuttavia, come si può osservare in figura 27, per piccole quantità percentuali di polimero siliconico la diminuzione è abbastanza contenuta.

Comportamento analogo viene osservato con l'uso del solo polimero mono terminato VMT se usato a basse percentuali (curva D in figura 28).

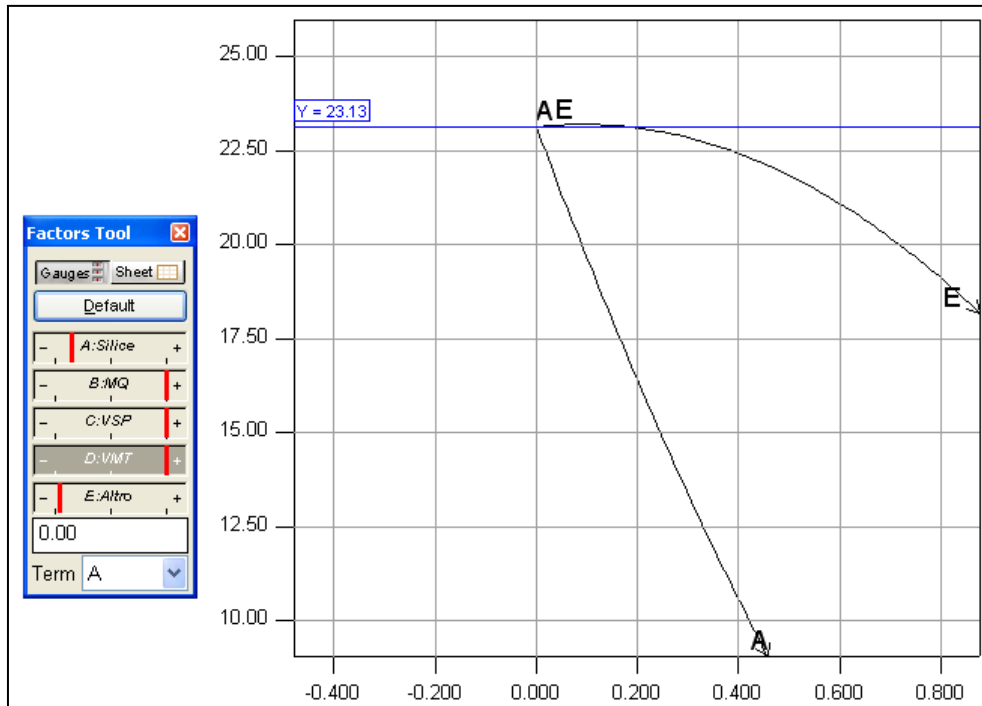


Figura 25 Influenza della sola silice sulla lacerazione "Die" B

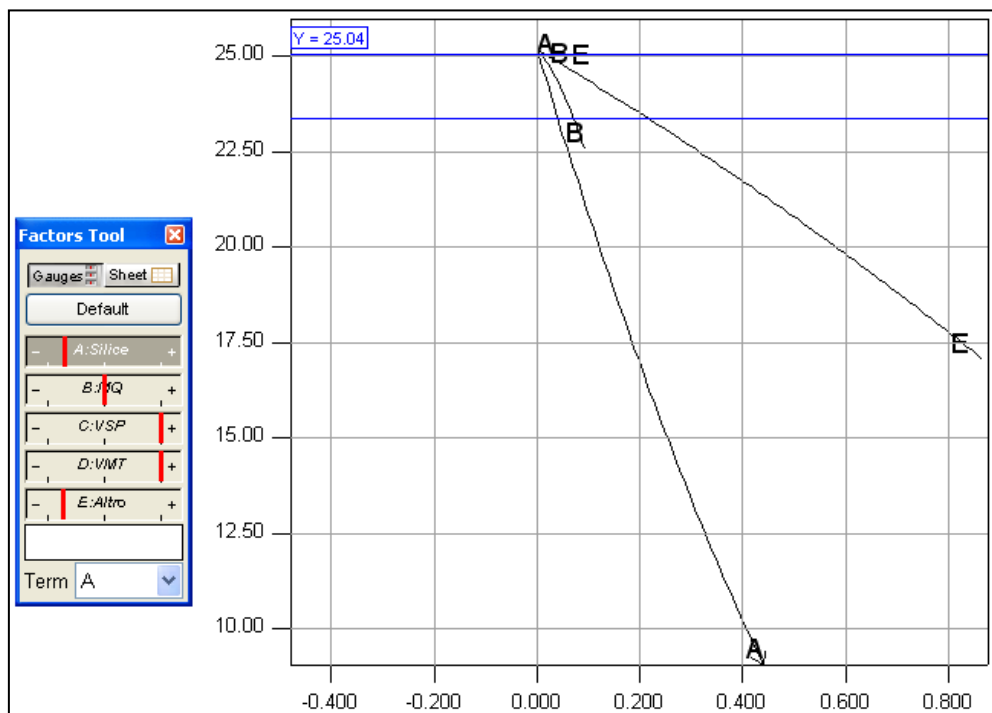
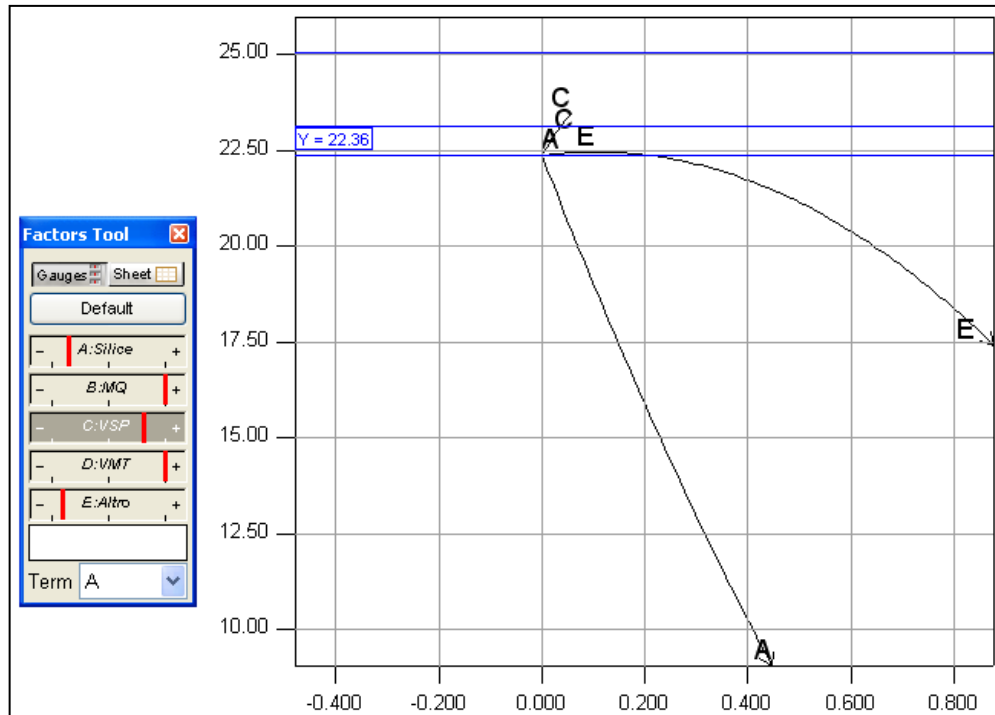
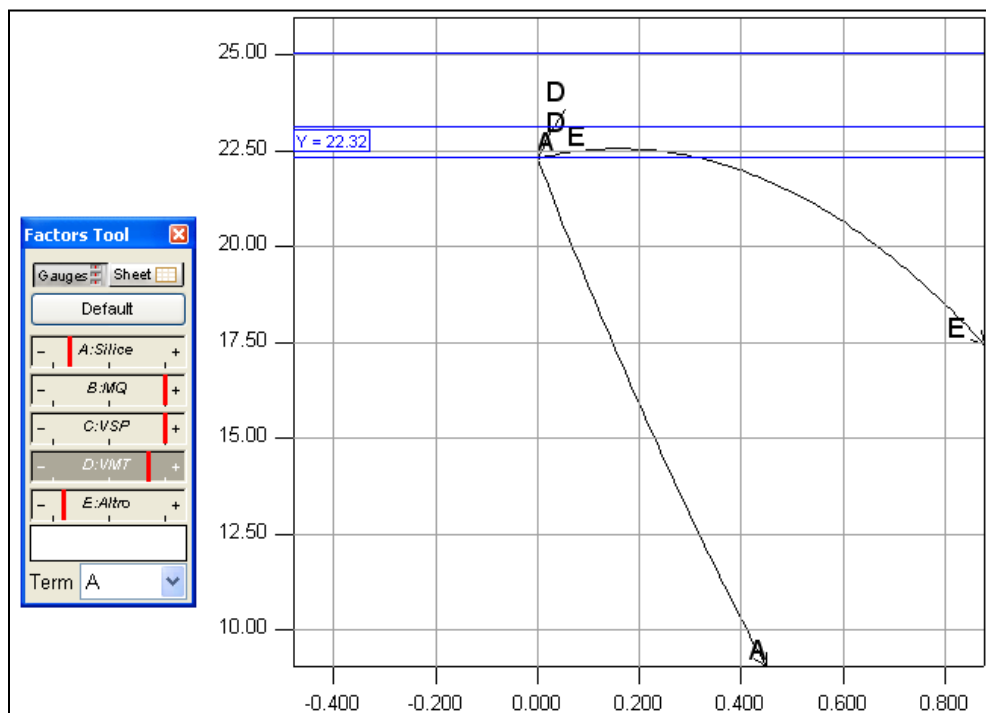


Figura 26 Influenza della sola resina MQ sulla lacerazione "Die" B



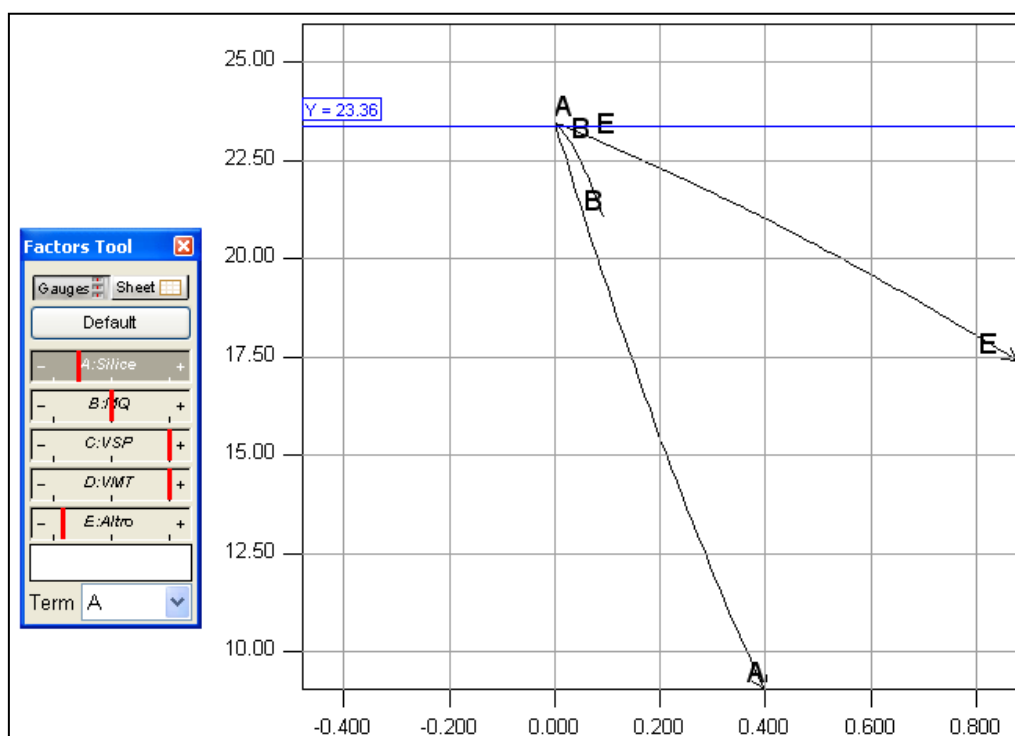
*Figura 27* Influenza del solo polimero VSP in piccole quantità sulla lacerazione “Die” B



*Figura 28* Influenza del solo polimero mono terminato VMT in piccole quantità sulla lacerazione “Die” B

Ad una prima analisi delle risposte del sistema, si può affermare che per quanto riguarda la lacerazione B, solo l'impiego di resina MQ a basse percentuali ne incrementa il valore, mentre tutti gli altri materiali lo fanno diminuire, anche se possono essere introdotti in basse percentuali (1% o 2%) senza avere effetti indesiderati significativi.

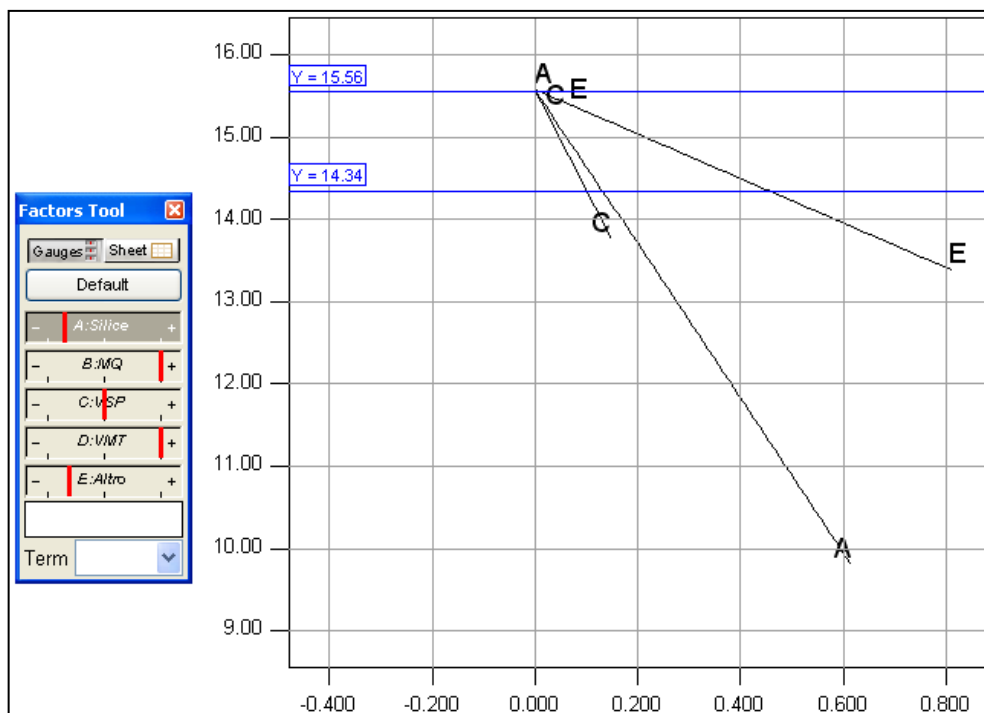
Potremmo quindi affermare in conclusione che, per ottenere lo stesso valore di lacerazione, si può utilizzare una miscela con il 22% di silice dispersa senza altri materiali, oppure una miscela contenente il 2,5% di resina MQ e il 21,5% di silice. Questi risultati sono evidenziati in figura 29.



**Figura 29** Lacerazione "Die" B per una miscela contenente il 2,5% di MQ e il 21,5% di silice

Analoghi risultati si ottengono variando le percentuali degli altri componenti della miscela, per cui è possibile concludere che si può ridurre il contenuto della silice dello 1,0% - 1,5% impiegando resina MQ al 2,0% - 2,5%.

Per quanto riguarda la lacerazione "C", l'impiego di resina MQ ne diminuisce leggermente il valore, mentre l'utilizzo di polimero VSP ne incrementa il valore passando da 14,34 N/mm a 15,56 N/mm (figura 30). Anche in questo caso l'aggiunta del polimero mono terminato VMP peggiora in maniera non significativa la caratteristica finale del prodotto siliconico.



**Figura 30** Effetto del polimero fluido siliconico VSP sulla lacerazione “Die” C

Analizzando la risposta a trazione, si osserva che l’impiego di resina MQ praticamente non ne fa variare il valore. L’impiego del polimero VMP risulta ancora una volta svantaggioso, anche se il contributo negativo è decisamente modesto. Il polimero VSP incrementa il valore della risposta di 0,44 MPa se usato intorno al 4% (figura31).

Per quel che riguarda l’allungamento, tutti i materiali considerati ne fanno diminuire il valore in quanto sia MQ che VSP creano dei punti rigidi nella struttura del silicone vulcanizzato, mentre il polimero VMT fa da stopper e non contribuisce all’elasticità del sistema.

Relativamente alla Durezza, questa aumenta di poco all’aumentare della resina MQ, ed incrementa di circa 8 punti con alte percentuali di VSP come illustrato in figura 32. Mentre diminuisce lievemente (circa 1 punto) alle quantità percentuali massime di VMT.

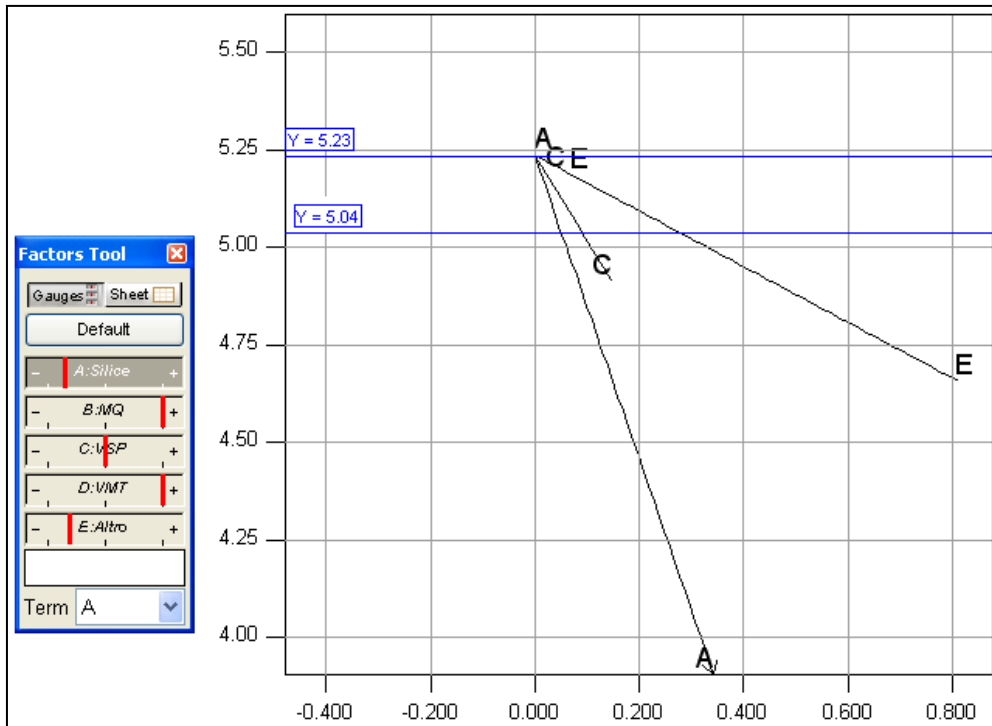


Figura 31 Effetto del polimero fluido siliconico VSP sulla resistenza a trazione

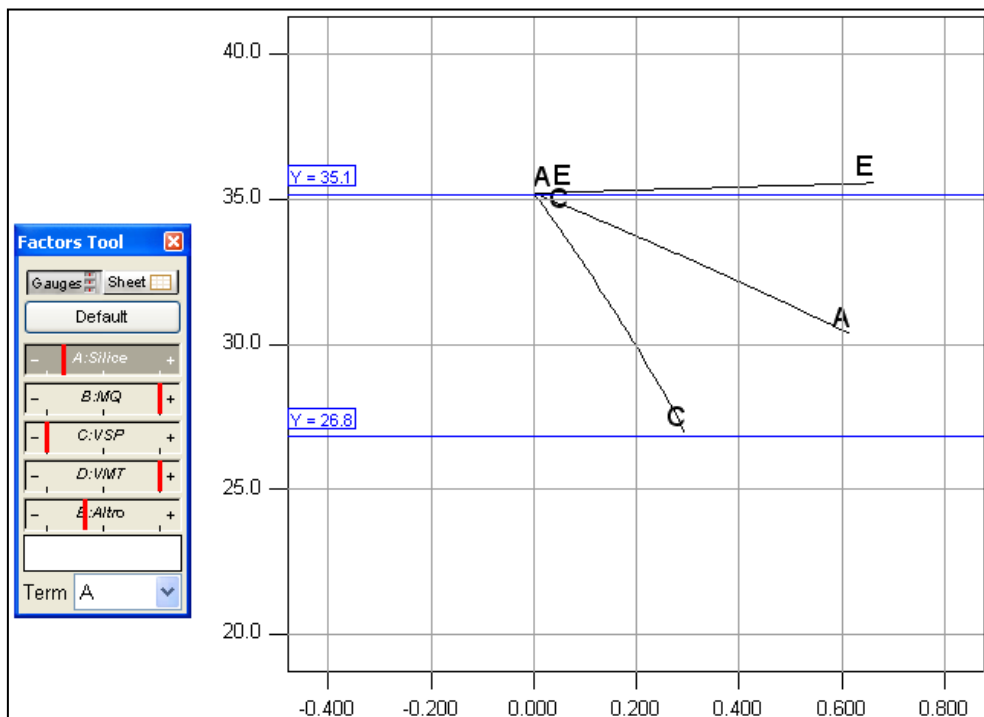


Figura 32 Effetto del polimero fluido siliconico VSP sulla durezza

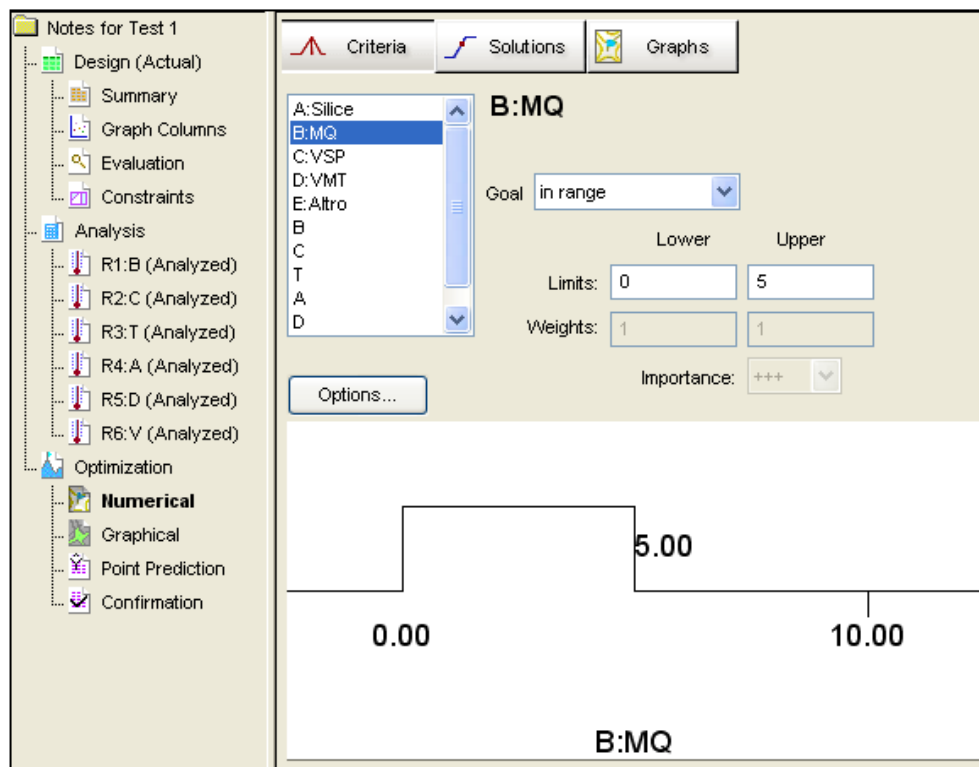


Andando ad analizzare l'aspetto di maggior interesse per il nostro studio, e cioè la viscosità, è stato osservato che VMT e VSP non comportano significative variazioni, mentre l'impiego di resina comporta un notevole incremento. L'aumento del valore della viscosità in funzione della percentuale di MQ rimane comunque più contenuto rispetto all'incremento esponenziale presentato dalla viscosità conseguentemente all'aumento della percentuale di silice in miscela.

Il range di composizioni di impiego dei singoli materiali necessario per avere le caratteristiche qualitativamente migliori, è stato ottenuto dall'analisi contemporanea di tutte le risposte.

Il DOE permette di fare tutto questo nella parte di Ottimizzazione

Nella prima fase è stata eseguita una ottimizzazione dell'esperimento. Questa fase consiste nell'inserimento dell'intervallo all'interno del quale varia la composizione di ogni singolo componente della miscela e nell'inserimento dei limiti entro i quali può variare il valore della risposta che interessa.



*Figura 33 Inserimento degli intervalli di composizione*

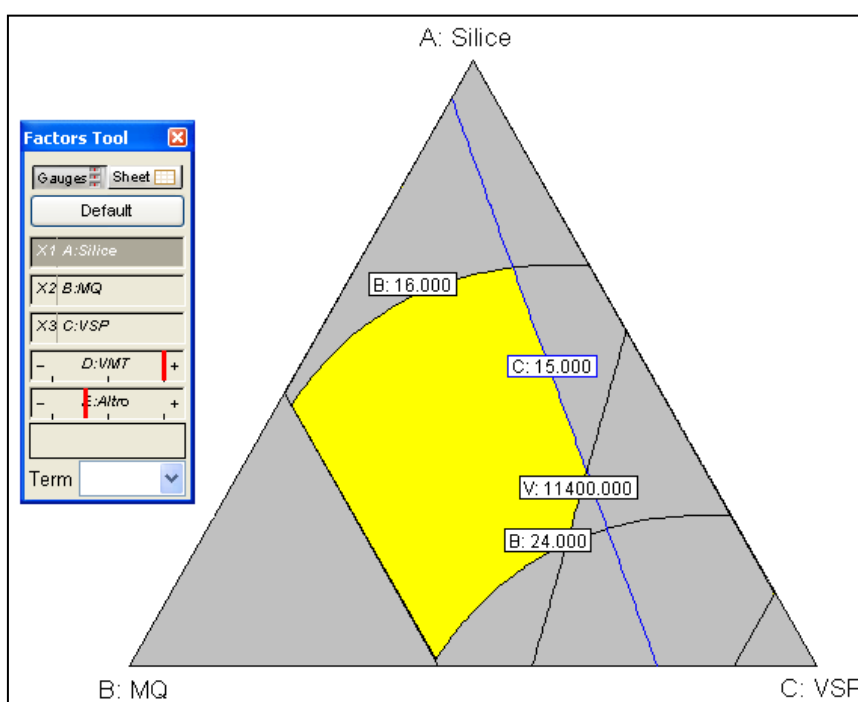
Dopo l'inserimento di tutti i range il DOE calcola in automatico le migliori soluzioni e le propone inoltre i rispettivi valori attesi delle risposte.

Un esempio di output è riportato nella figura seguente (Figura 34).

					Solutions						
Slice	MQ	VSP	VMT	Altro	Lac " B"	Lac " C"	Traz	All%	Dur	Visc	
21,30	0,00	3,08	0,00	78,71	20,00	14,37	4,91	550	28	7.060	
23,00	5,00	2,81	0,00	64,19	27,79	15,16	5,40	485	32	13.126	

*Figura 34 Esempio di output fornito dal DOE nella fase di ottimizzazione*

Successivamente la stessa ottimizzazione viene elaborata per via grafica. In questo caso si scelgono i range di accettabilità delle risposte e in automatico su un grafico triangolare viene evidenziata una zona colorata (area gialla in figura 35) corrispondente ad una superficie entro la quale le proprietà d'interesse sono stimate superiori o uguali ai valori minimi preimpostati. Quindi ogni punto appartenente alla superficie colorata in giallo corrisponde ad una possibile miscela le cui proprietà finali eguagliano o superano i valori minimi stabiliti.



*Figura 35 Esempio di output fornito dall'ottimizzazione per via grafica*

Nella terza fase si possono immettere manualmente i singoli valori della percentuale di impiego di ogni materiale e vedere immediatamente il valore teorico previsto di tutte le risposte.

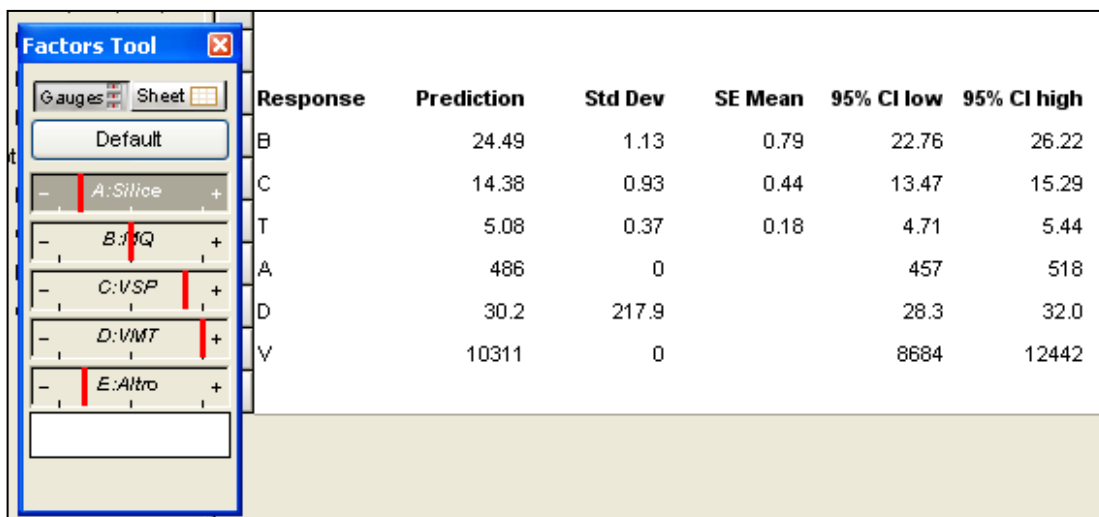


Figura 36 Esempio della terza fase di ottimizzazione

L'esperimento analizzato nella seguente trattazione è stato eseguito anche utilizzando un polimero mono terminato VMT con una catena più lunga e cento volte più viscoso rispetto a quello utilizzato nel lavoro descritto precedentemente, ipotizzando che un polimero troppo corto potesse non riuscire a creare un'interazione consistente tra le varie macromolecole del composto siliconico.

I risultati di questa seconda analisi, condotta con il polimero differente, sono pressoché identici a quanto ottenuto con il VMT corto, fatta eccezione per le viscosità che sono necessariamente più elevate a causa della viscosità maggiore del compound di partenza, considerato che la differenza tra le viscosità del VMT corto e lungo è dell'ordine di  $10^4$  cP.

La tabella seguente riporta i risultati con l'utilizzo di VMT a 20.000 cP.

Std	Run	Component 1 A:Silice	Component 2 B:MQ	Component 3 C:VSP	Component 4 D:VMT	Component 5 E:Altro	Response 1 Lac "B"	Response 2 Lac "C"	Response 3 Traz	Response 4 All.	Response 5 Durezza	Response 6 Visc
3	1	94,32	0,00	16,00	9,68	80,00	5,80	12,09	3,72	320	30	4,250
16	2	112,70	6,91	16,00	7,66	56,73	12,19	11,43	4,29	260	35	10,700
20	3	111,70	10,00	7,57	20,00	50,73	14,73	11,37	3,74	285	30	15,950
17	4	128,00	0,00	16,00	0,00	56,00	19,78	17,80	5,72	360	37	8,500
2	5	100,00	0,00	0,00	20,00	80,00	11,77	7,67	3,20	530	16	6,250
5	6	113,28	3,08	3,65	0,00	80,00	18,78	13,38	4,50	460	26	6,650
24	7	128,00	5,09	16,00	13,52	37,39	14,09	12,42	3,24	340	36	18,600
10	8	110,78	4,80	8,35	9,89	66,18	14,18	10,33	4,59	345	27	10,450
6	9	97,87	10,00	0,00	12,13	80,00	19,19	14,80	4,78	280	26	6,700
9	10	105,42	10,00	16,00	0,00	68,58	7,03	13,67	4,47	260	35	6,650
25	11	128,00	10,00	16,00	20,00	26,00	16,03	14,50	5,14	260	38	24,000
7	12	90,56	10,00	13,83	11,64	73,96	2,92	9,72	3,10	225	27	7,800
18	13	108,43	1,34	16,00	20,00	54,22	13,81	13,81	3,83	280	33	7,650
13	14	111,44	5,05	8,98	10,13	64,41	17,44	14,96	4,07	300	33	10,000
15	15	128,00	10,00	0,00	0,00	62,00	27,79	15,15	4,97	450	32	28,550
1	16	89,00	5,32	6,65	19,03	80,00	5,77	8,62	2,97	310	19	5,050
14	17	128,00	0,00	0,00	8,31	63,69	23,67	14,88	7,02	630	28	11,650
23	18	128,00	0,00	10,33	20,00	41,67	20,54	13,83	4,42	365	31	13,500
11	19	89,00	10,00	16,00	20,00	65,00	2,50	6,92	2,70	195	27	7,650
4	20	94,00	10,00	16,00	0,00	80,00	4,32	12,34	3,95	245	36	4,800
21	21	128,00	10,00	10,28	6,38	45,34	23,46	14,30	5,20	300	37	20,150
19	22	123,20	0,00	8,47	14,13	54,19	15,79	15,31	4,73	380	31	13,400
22	23	128,00	6,86	0,00	20,00	45,14	24,65	13,69	4,78	515	26	27,100
8	24	100,01	0,00	10,21	19,89	69,89	10,01	9,69	3,15	330	26	8,000
12	25	115,29	0,00	0,00	20,00	64,71	17,91	9,59	4,03	585	18	8,900

Tabella 3 Risultati con polimero monoterminato VMT a 20.000 cP

A fronte dei dati previsti con il DOE sono stati eseguiti sei esperimenti per valutare la consistenza delle previsioni, confrontandole con i dati reali, al fine di poter trarre delle conclusioni concrete utili per lo sviluppo dei prodotti aziendali.

I valori sperimentali coincidono con i valori attesi teorici, fatta eccezione per la lacerazione “Die” B che viene leggermente sovrastimata. In ogni caso l’andamento previsto coincide con l’andamento effettivo: dove la previsione prevede un aumento in seguito alla maggiorazione di quantità di un componente in miscela, si riscontra un effettivo incremento della risposta con le proporzioni coincidenti con quelle previste.

In tabella 4 sono riportati a confronto i dati attesi e i dati reali per le sei miscele testate.

Composizione miscela					Valore atteso teorico					
A:Silice	B:MQ	C:VSP	D:VMT	E:Altro	Lac "B"	Lac "C"	Traz	All.	Durezza	Visc
23,00	0,00	0,00	0,00	77,00	26,71	15,00	5,34	662	28	9.862
23,00	2,50	0,00	0,00	74,50	28,70	14,71	5,33	541	30	12.953
23,00	0,00	2,00	0,00	75,00	25,51	15,60	5,44	558	30	9.900
23,00	2,50	2,00	0,00	72,50	27,14	15,32	5,42	463	32	13.011
21,50	0,00	0,00	0,00	78,50	21,29	13,94	4,87	628	26	7.327
21,50	2,50	2,00	0,00	74,00	22,13	14,37	4,97	445	31	9.290
Composizione miscela					Valore sperimentale					
A:Silice	B:MQ	C:VSP	D:VMT	E:Altro	Lac "B"	Lac "C"	Traz	All.	Durezza	Visc
23,00	0,00	0,00	0,00	77,00	23,86	14,21	6,18	675	25	9.500
23,00	2,50	0,00	0,00	74,50	26,13	14,29	5,69	560	27	12.800
23,00	0,00	2,00	0,00	75,00	22,71	16,84	5,40	475	28	9.400
23,00	2,50	2,00	0,00	72,50	24,20	17,36	6,09	460	31	12.800
21,50	0,00	0,00	0,00	78,50	20,32	13,27	5,83	600	24	7.400
21,50	2,50	2,00	0,00	74,00	21,64	15,55	5,68	445	28	9.400

*Tabella 4* Confronto tra dati previsti e dati sperimenti

# CONCLUSIONI

Dal confronto tra i dati previsti attraverso l'uso del DOE e i dati sperimentali precedentemente analizzati, possiamo concludere che il DOE ha fatto una previsione corretta, confermando le sue alte potenzialità nell'ambito della ricerca industriale.

L'impiego del DOE comporta un notevole risparmio economico, di tempo e di risorse umane. Inoltre permette di prevedere gli intervalli su cui concentrare eventuali ricerche future.

Dai risultati analizzati si evince che il polimero mono terminato VMT non fornisce nessun contributo effettivo, né alle proprietà meccaniche né alle proprietà reologiche, infatti non è stato ulteriormente considerato negli esperimenti conclusivi.

Il polimero fluido siliconico VSP è l'unico dei materiali inseriti in sostituzione della silice che comporta un miglioramento della resistenza a lacerazione "Die" C anche se diminuisce la resistenza alla lacerazione "Die" B. E' quindi necessario valutare bene il quantitativo di VSP da inserire in miscela per equilibrare i due valori di resistenza a lacerazione.

Si è riusciti a diminuire il quantitativo di silice dispersa in miscela dell'1,5% introducendo un quantitativo di resina MQ pari circa al 2,5% e un quantitativo di VSP pari circa al 2%, mantenendo comunque elevate le proprietà meccaniche. Infatti, come si vede confrontando il primo e il sesto esperimento della tabella 4 dove sono comparati i risultati delle prove di miscele contenenti rispettivamente uno il 23% di silice da sola e l'altro il 21,5% di silice, il 2,5% di MQ e il 2% di VSP.

Non si riscontra un effettivo risparmio economico nel costo dei semilavorati in quanto il polimero siliconico e la resina hanno un costo maggiore rispetto alla silice, ma gli effettivi risparmi si ottengono nella catena di produzione, attraverso una diminuzione del materiale usato ed un aumento non marginale della produttività.

Non si è riusciti nell'intento di diminuire il valore della viscosità in quanto il quantitativo di resina introdotto, necessario a mantenere inalterate le proprietà meccaniche, è a discapito di una diminuzione effettiva della viscosità.

I risultati di questo lavoro possono essere un punto di partenza per nuove ricerche nell'ambito delle gomme siliconiche.

Per ridurre la viscosità del semilavorato è possibile indagare l'effetto prodotto dall'utilizzo di piccole concentrazioni (5% al massimo) di olio siliconico a bassa viscosità (50 cP o 10 cP). In teoria l'olio siliconico può favorire la diminuzione della viscosità senza influire sulle proprietà meccaniche.

Nel progetto, al fine di non complicare eccessivamente la correlazioni tra le quantità di materiali introdotti e le risposte, è stato utilizzato un solo tipo di polimero (contenuto nel

termine “altro”). I manuali di formulazione affermano che l'utilizzo combinato di un polimero corto e di uno lungo possono portare ad un miglioramento della proprietà meccaniche. Questo aspetto va ovviamente indagato al fine di stimare l'effettivo miglioramento delle caratteristiche meccaniche, per valutare le lunghezze del polimero da utilizzare e per calcolare il rapporto ottimale tra la quantità percentuale di polimero corto e quella di polimero lungo. In ultimo va considerata la possibilità di utilizzare un polimero fluido siliconico VSP con viscosità superiore e un contenuto maggiore di gruppi vinili in catena. In questo modo si potrebbe simulare l'effetto della resina MQ come aumento della densità di reticolo, senza che questo sia accompagnato da un notevole incremento della viscosità.

# BIBLIOGRAFIA

1. AA.VV. "Silicones Chemistry and Technology" CRC Press Vulkan Verlag Essen (1991)
2. 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)
3. H. Cochrane, C. S. Lint "Influence of fumed silica properties on the processing, curing and reinforcement properties of silicone rubber". Tratto da "Rubber chemical technology" Vol. 66 (anno 1993)
4. B. Pachaly et al., Silicones p.37 Wiley-VCH Verlag GmbH (2005)
5. Scarinci, E. Bernardo "Introduzione ai materiali polimerici" Libreria progetto, Padova (2006)
6. M. J. Anderson, S. L. Kraber "Design Expert", Stat ease, Minneapolis (USA); traduzione di M. P. d'Ambrosio
7. J. Anderson, P. J. Whitcomb "DOE Simplified: Practical Tools for Effective Experimentation" Productivity, Inc. Portland, Oregon
8. "Tecniche di DOE", Orizzonte scientifico Magazine, accessibile su [www.gmsl.it](http://www.gmsl.it)
9. Norma ASTM D412-06
10. Norma ASTM D624-00
11. Norma ASTM D2240-05

# RINGRAZIAMENTI

Giunto al termine di questo lavoro desidero ringraziare ed esprimere la mia riconoscenza nei confronti di tutte le persone che, in modi diversi, mi sono state vicine e hanno permesso e incoraggiato sia i miei studi che la realizzazione e stesura di questa tesi.

I miei più sentiti ringraziamenti vanno a chi mi ha seguito durante la redazione del lavoro di tesi:

- *Prof.ssa Giovanna Brusatin*, per la fiducia e la disponibilità dimostrata nel aver voluto accettare questo mio lavoro.
- *Dott. Massimo Rossi*, per la fiducia prestatami, per il tempo concessomi e per avermi dato la possibilità di svolgere un tirocinio riguardante tematiche moderne, fornendomi tutti gli strumenti necessari a rendere questo progetto valido e concreto.
- *Alessandro Cason*, per avermi istruito, consigliato e guidato passo passo durante tutta la stesura della tesi e durante lo svolgimento di tutta l'attività di tirocinio, per aver sopportato tutte le mie domande e per tutto il tempo dedicatomi.
- *Il laboratorio R&D Zhermack spa*, dove ho trovato un ambiente sereno, disponibile e professionale adatto a svolgere tutte le attività inerenti a questo progetto; in particolar modo tutto il personale del laboratorio che, oltre ad avermi fornito tutte le informazioni tecniche (e il caffè) necessarie, hanno reso il periodo di tirocinio estremamente piacevole.

Per ultimi, ma di certo non per importanza, ringrazio la mia famiglia e gli amici che mi sono stati molto vicini in tutti questi anni, per avermi supportato e sopportato:

- *I miei genitori*, a loro va tutta la mia stima, rispetto e riconoscenza, per avermi fornito i mezzi economici ma soprattutto per essermi sempre stati vicini con i loro consigli, il loro affetto e con le lavate di testa. Perché, anche se non hanno mai capito niente di ingegneria, anche se a volte non hanno compreso le difficoltà del mio percorso di studi, senza di loro tutto questo non sarebbe mai stato possibile.
- *Mia sorella Paola*, che nonostante la giovane età ha sempre saputo essere matura e disponibile e ha sempre saputo ascoltarmi e capirmi.
- *Alessandra*, per essermi stata sempre accanto dolcemente ascoltandomi, consolandomi e incoraggiandomi, senza mai tirarsi indietro, nonostante il mio carattere a volte difficile e scontroso.



- *I miei compagni di università: Teo, Stanco, Sil, Angeloni, Fosta e Pace*, che mi hanno sopportato, consigliato, confortato e spronato, perché senza il loro aiuto e la loro profonda amicizia non avrei mai raggiunto certi obiettivi ma soprattutto perché senza di loro questi lunghi anni di studi non sarebbero mai stati così divertenti.