



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

Corso di Laurea Magistrale in Bioingegneria

Caratterizzazione reologica e adesiva di gel siliconici per
cerotti medicali: sviluppo di metodologie e valutazione di
differenti formulazioni

Relatrice:

Prof.ssa Giovanna Brusatin

Laureanda:

Alice Marangoni

Matricola: 2157817

Correlatrice:

Dott.ssa Giulia Zamariola

ANNO ACCADEMICO 2025/2026

ABSTRACT

Il gel siliconico è ampiamente utilizzato nei cerotti medicali grazie alla sua combinazione unica di biocompatibilità, morbidezza e adesività delicata. Si tratta generalmente di un elastomero siliconico reticolato a basso modulo elastico, basato su polidimetilsilossano (PDMS), formulato in modo da ottenere un comportamento viscoelastico simile a quello dei tessuti molli umani.

Una delle principali caratteristiche del gel siliconico è l'adesione atraumatica alla pelle: il materiale aderisce efficacemente alla superficie cutanea senza penetrare nei pori o legarsi chimicamente allo strato corneo, consentendo una rimozione indolore e riducendo il rischio di irritazioni o danni cutanei. Al fine di garantirne l'idoneità all'impiego in ambito medico e il corretto posizionamento sul mercato, è fondamentale assicurarsi che i valori di adesione rientrino nei limiti di conformità previsti per l'applicazione finale.

La presente tesi, svolta presso Zhermack S.p.A., è stata finalizzata allo sviluppo e alla caratterizzazione di gel siliconici per cerotti medicali mediante la progettazione di formulazioni differenziate, ottenute variando la presenza e il contenuto dei principali componenti del sistema. L'obiettivo del lavoro è stato quello di investigare il contributo specifico di ciascun componente sulle proprietà fisiche, reologiche e adesive del materiale. A tal fine, sono stati individuati e standardizzati opportuni test fisici e reologici per la caratterizzazione delle proprietà del materiale.

La caratterizzazione reologica è stata effettuata mediante prove di time sweep con rampa di temperatura, frequency sweep e stress relaxation. Tali analisi hanno permesso di valutare parametri correlati alla formazione del reticolo polimerico, fornendo informazioni sulla struttura interna dei gel e sulla loro risposta alle sollecitazioni meccaniche.

Le prestazioni adesive dei gel sono state valutate mediante test di peel a 90° , che consente di quantificare la forza necessaria al distacco del gel dai substrati di carta Bristol, tirando il campione ad un angolo di 90° rispetto alla superficie. Le proprietà adesive sono state inoltre investigate mediante prove di tack al reometro, tecnica che permette di determinare il lavoro di adesione, fornendo informazioni sull'energia necessaria per separare il gel dalla superficie di contatto.

La correlazione tra i risultati ottenuti dalle diverse tecniche sperimentali ha consentito di approfondire il ruolo dei singoli componenti formulativi nel determinare le prestazioni finali del materiale e di identificare la relazione tra struttura del reticolo polimerico, proprietà reologiche e comportamento adesivo dei gel siliconici.

INDICE

CAPITOLO I: INTRODUZIONE	1
1. I gel polimerici	1
1.1 I siliconi	2
1.2 I gel siliconici.....	5
1.3 Viscoelasticità	9
1.3.1 Solido elastico lineare	10
1.3.2 Fluido puramente viscoso	11
1.4 Reologia dei gel siliconici	13
1.4.1 Modelli meccanici.....	15
CAPITOLO II: cerotti per la guarigione delle cicatrici.....	21
2. Cerotti a base di gel siliconici	21
2.1 Struttura della cute	21
2.2 Meccanismo di guarigione di una ferita	23
2.3 Tipologie di cicatrici anomale	25
2.4 Meccanismo d'azione dei cerotti in gel siliconico	28
2.5 PSA e SSA.....	29
2.6 Vantaggi e limitazioni.....	31
CAPITOLO III: MATERIALI	33
3. Materiali.....	33
3.1 Formulazioni.....	36
3.1.1 Famiglia A	37
3.1.2 Famiglia B	37
3.1.3 Famiglia C	38
CAPITOLO IV: METODI.....	39
4. Metodi	39
4.1 Test di penetrazione con cono (cone penetration)	39
4.2 Caratterizzazione reologica	40
4.2.1 Test di time sweep con rampa di temperatura	41
4.2.2 Test di frequency sweep	43
4.2.3 Test di stress relaxation	44

4.3	Peel test a 90°	47
4.4	Tack test	49
CAPITOLO V: RISULTATI SPERIMENTALI		51
5.	Risultati sperimentali.....	51
5.1	Famiglia A	51
5.1.1	Cone penetration.....	51
5.1.2	Caratterizzazione reologica.....	52
5.1.3	Peel test a 90°	57
5.1.4	Tack test	58
5.2	Famiglia B	60
5.2.1	Cone penetration.....	60
5.2.2	Caratterizzazione reologica.....	62
5.2.3	Peel test a 90°	65
5.2.4	Tack test	66
5.3	Famiglia C	67
5.3.1	Cone penetration.....	67
5.3.2	Caratterizzazione reologica.....	67
5.3.3	Peel test a 90°	70
5.3.4	Tack test	70
CAPITOLO VI: CONCLUSIONI		71
Bibliografia		74

CAPITOLO I: INTRODUZIONE

1. I gel polimerici

I gel polimerici sono materiali semisolidi costituiti da una rete polimerica solida tridimensionale che ingloba un solvente liquido. La fase liquida, chiamata sol, non partecipa alla reticolazione della rete polimerica ed è costituita da un solvente come l'acqua, polimeri a catena corta o polimeri lunghi e intrecciati. La rete polimerica costituisce un'unica macromolecola molto grande e ramificata, chiamata anche gel, ed è capace di trattenere una grande quantità di solvente. [1]

La fase liquida dei gel polimerici può essere idrofila o idrofobica, proprietà direttamente legata alla polarità. Possono quindi essere classificati sulla base della polarità della fase liquida in organogel, gel polimerici che contengono un solvente apolare; idrogel, gel polimerici che contengono un solvente polare; xerogel, gel polimerici in forma solida preparati mediante disidratazione lenta e controllata a temperatura ambiente. [2]

La rete polimerica dei gel è formata a seguito di legami reversibili o irreversibili tra le catene polimeriche. Sulla base del tipo di reticolazione, si possono distinguere i seguenti tipi di gel polimerici:

- gel reticolati fisicamente: sono costituiti da legami deboli non covalenti (come forze di Van der Waals) che possono rompersi e riformarsi. Sono quindi sistemi reversibili e sono detti anche gel deboli;
- gel reticolati chimicamente: detti gel forti, sono formati da legami covalenti permanenti che non possono riformarsi se rotti;
- pseudo-gel: sono costituiti da una rete temporanea mantenuta da interazioni fisiche deboli e reversibili, ma che si comporta come un gel reticolato chimicamente. [1]

Le interazioni tra la fase liquida e la rete polimerica conferiscono ai gel proprietà intermedie tra quelle di un solido elastico e quelle di un fluido viscoso: sono caratterizzati infatti da comportamento viscoelastico. Sebbene possano essere morbidi e deformabili e dissipare energia, possono mantenere la loro forma come un solido. I gel polimerici presentano una rigidità, caratterizzata dal modulo elastico all'equilibrio, proporzionale dalla densità di reticolazione, con gel più rigidi che mostrano una maggiore densità di reticolazione e gel più morbidi che hanno invece una minore densità di reticolazione. La rigidità di un gel può essere modificata anche variando la distanza tra i punti di reticolazione, con un aumento della distanza

che porta ad avere gel più morbidi, introducendo difetti nella rete, come anelli o estremità pendenti che diminuiscono la rigidità, o diluendo il gel con un solvente.

I gel polimerici presentano inoltre importanti proprietà adesive, dovute alla loro natura viscoelastica, che permettono il loro utilizzo in numerose applicazioni industriali, come la nanotecnologia, la microelettronica, la biotecnologia, e in applicazioni biomedicali, come in sistemi per il rilascio controllato di farmaci o cerotti per la guarigione delle cicatrici. [1]

1.1 I siliconi

I siliconi sono polimeri costituiti da una struttura principale inorganica, in cui si alternano atomi di silicio (Si) e atomi di ossigeno (O), e gruppi organici laterali (R). L'unità ripetitiva di base (*figura 1*) è nota come silossano e il silicone più comune è il polidimetilsilossano (PDMS), nel quale i gruppi organici laterali sono gruppi metilici (CH₃).

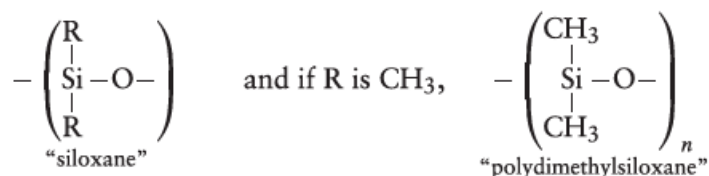


Figura 1: unità ripetitiva di base del silicone. [3]

L'unità ripetitiva della catena principale è spesso rappresentata con la lettera D (unità difunzionale), poiché quando l'atomo di silicio è legato a due atomi di ossigeno, questa unità è in grado di espandere il polimero in due direzioni. Possono essere definite anche le unità M (monofunzionale), T (trifunzionale) e Q (tetrafunzionale), le quali sono in grado di espandere la catena rispettivamente in una, tre e quattro direzioni (*figura 2*). [3]

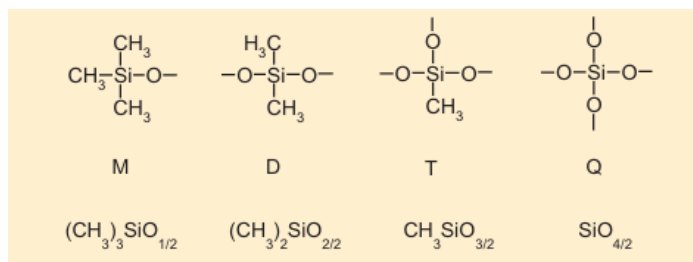


Figura 2: unità ripetitive funzionali del silicone. [3]

La sintesi dei polimeri silconici è un processo articolato in più fasi:

- 1^a fase: riduzione della silice a silicio. I siliconi si sintetizzano a partire dal silicio, che è ottenuto dalla riduzione del biossido di silicio ad opera del carbonio.

- 2^a fase: sintesi dei clorosilani. Il silicio reagisce con alogenuri organici (come cloruro di metile) in presenza di un catalizzatore, tipicamente rame, formando una miscela di clorosilani organici, in particolare dimetildiclorosilano, precursore principale dei polisilossani.
- 3^a fase: idrolisi dei clorosilani. I clorosilani ottenuti vengono idrolizzati con acqua generando silanoli (Si-OH) e acido cloridrico (HCl). I silanoli, specie altamente reattive, costituiscono gli intermedi per la formazione dello scheletro silossanico.
- 4^a fase: polimerizzazione e policondensazione. I silanoli reagiscono tra loro tramite reazioni di condensazione, formando legami Si-O-Si, che costituiscono la struttura dei polisilossani. Attraverso processi di polimerizzazione e reticolazione si ottengono catene lineari o reticolate (*figura 3*). [3]

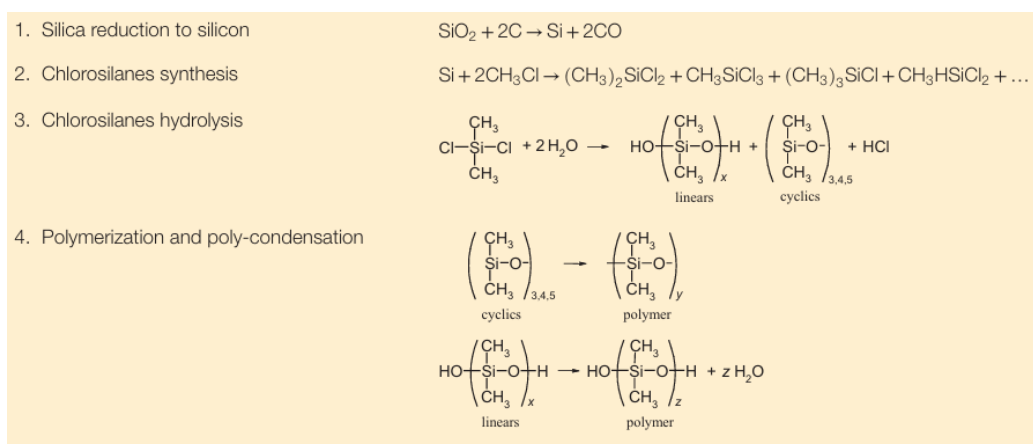


Figura 3: fasi della reazione di sintesi dei polimeri siliconici. [3]

La presenza simultanea di componenti inorganici e organici nelle catene polimeriche dei siliconi conferisce proprietà chimiche e fisiche uniche, consentendo anche il controllo di tali caratteristiche attraverso l'architettura molecolare. Le proprietà fisiche del silicone sono determinate dalla lunghezza media e dal grado di reticolazione tra le sue catene polimeriche. Il legame Si-O, altamente ionico, conferisce un'elevata energia di legame, e quindi al silicone un'elevata stabilità termica e chimica. I siliconi presentano temperature di transizione vetrosa notevolmente basse (circa $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$) e mantengono la loro flessibilità e le loro proprietà meccaniche su un ampio intervallo di temperature (compreso tra $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $+185\text{ }^{\circ}\text{C}$), rendendoli ideali per applicazioni in campo automobilistico e aerospaziale; presentano buone proprietà elettriche, che ne consentono l'utilizzo come isolanti elettrici; sono altamente idrofobici, caratteristica dovuta alla configurazione adottata dalla catena silossanica che tende ad esporre verso l'esterno il maggior numero di gruppi metilici, i quali sono idrofobici e associati ad una bassa energia superficiale che consente all'acqua di formare gocce e non diffondere, creando un angolo di contatto con l'acqua compreso tra 101° e 109° . Questa caratteristica, assieme alla

durabilità a lungo termine, permette l'uso dei siliconi come sigillanti e rivestimenti impermeabilizzanti. [3, 4]

Fin dagli anni '60, i siliconi hanno conosciuto un'espansione delle applicazioni mediche e oggi rappresentano uno dei biomateriali più ampiamente utilizzati nel settore biomedicale.

I siliconi possiedono infatti un'elevata permeabilità ai gas e a molti farmaci, vantaggiosa rispettivamente nella cura delle ferite o nella somministrazione transdermica di farmaci. La permeabilità ai gas è dovuta alla flessibilità delle catene del polimero siliconico. I gruppi organici laterali presenti nelle catene, infatti, creano una rete flessibile e aperta che permette alle catene di spostarsi e muoversi, consentendo alle molecole di gas di attraversare il materiale. Il silicone è biocompatibile e biodegradabile quando interagisce con i tessuti dell'ospite e, grazie alla sua idrofobicità e alla bassa tensione superficiale, mostra un'elevata emocompatibilità e una ridotta tendenza alla formazione di depositi e all'adsorbimento di biomolecole quando entra in contatto con i fluidi corporei. [3, 4]

Il silicone è un polimero che, grazie alla sua versatilità, può essere formulato in diverse forme a seconda dell'applicazione, come elastomeri, gomme, gel e adesivi. Questa varietà è strettamente legata ai meccanismi di reticolazione, cioè i processi attraverso i quali le catene polimeriche vengono collegate tra loro formando una rete tridimensionale. Tra questi sistemi si inseriscono i sistemi RTV (room temperature vulcanizing), cioè meccanismi di reticolazione per i quali i siliconi reticolano a temperatura ambiente, senza la necessità di riscaldamento. Esistono 2 diverse tipologie di sistemi RTV:

- RTV-1: sistemi monocomponenti pronti all'uso, contenenti il polimero siliconico, il reticolante e il catalizzatore, che reticolano per effetto dell'umidità presente nell'aria. Il meccanismo di reticolazione è una reazione di policondensazione, nella quale l'acqua reagisce con i gruppi terminali reattivi del polimero portando alla formazione dei legami silossanici. Questa reazione produce sottoprodotti volatili che possono influenzare la biocompatibilità.
- RTV-2: sistemi bicomponenti costituiti da due fluidi, contenenti l'uno il polimero siliconico e il reticolante e l'altro il polimero siliconico e il catalizzatore, che vengono miscelati prima della reticolazione. In questo caso sono possibili due meccanismi di reticolazione: una reazione di condensazione simile a quella che avviene per i sistemi RTV-1 o una reazione di addizione, che non produce sottoprodotti volatili e garantisce quindi una maggiore stabilità e biocompatibilità dei prodotti ottenuti.

Gli elastomeri siliconici sono utilizzati come tubazioni per cateteri o drenaggi, dove sono richieste trasparenza, flessibilità, inerzia, proprietà lubrificanti e biocompatibilità; sono inoltre impiegati come isolanti per impianti elettronici (ad esempio nei conduttori dei pacemaker). Gli adesivi o elastomeri siliconici sono utilizzati anche nelle medicazioni per ferite grazie alla loro biocompatibilità, comfort e permeabilità all'aria. Il gel di silicone è impiegato nel trattamento delle cicatrici ipertrofiche e dei cheloidi, mentre la gomma siliconica è ampiamente utilizzata nelle protesi. [4]

1.2 I gel siliconici

I gel siliconici costituiscono una classe speciale di siliconi che, dopo la reticolazione, danno origine a materiali estremamente morbidi, caratterizzati da eccellenti proprietà di adesione, autoriparazione, assorbimento degli urti e recupero elastico. Presentano proprietà intermedie tra quelle di un liquido e quelle di un solido e vengono spesso descritti come materiali simili alla gelatina, a causa della loro morbidezza e della loro viscoelasticità. [5]

I gel siliconici possono essere commercializzati come sistemi monocomponente o bicomponente. I sistemi monocomponente sono costituiti da un'unica miscela contenente tutti i reagenti necessari alla reticolazione. L'indurimento del materiale avviene tramite reazioni di condensazione a seguito dell'esposizione a specifici agenti esterni, quali umidità, calore o luce UV, eliminando la necessità di un preventivo dosaggio e miscelazione dei componenti separati. I sistemi bicomponente invece, vedono la presenza di due componenti separati, chiamati generalmente parte A e parte B, ognuno dei quali contiene i reagenti necessari alla reticolazione, che devono essere dosati, solitamente in rapporto 1:1, e miscelati prima dell'applicazione. In questo caso la reticolazione può avvenire per condensazione o per addizione. Si tratta di formulazioni prive di solventi, che possono reticolare a temperatura ambiente in tempi compresi tra 1 e 24 ore, ma l'applicazione di calore consente di accelerare il processo, riducendo il tempo di reticolazione a pochi minuti. Esistono inoltre prodotti che reticolano esclusivamente mediante riscaldamento, garantendo così una vita utile della miscela (*pot life*) molto lunga. Alcuni gel specifici utilizzano invece sistemi a rapida polimerizzazione mediante radiazione UV. [5]

I gel siliconici più comunemente utilizzati sono i sistemi bicomponente, nei quali la parte B, chiamata anche base, contiene polimeri siliconici terminati con gruppi vinilici ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), un agente reticolante, cioè un polimero siliconico che presenta gruppi silano-idruro (Si-H) in catena (*figura 4*), un chain extender, costituito da polimeri siliconici terminati con gruppi Si-H (*figura 5*). [6]

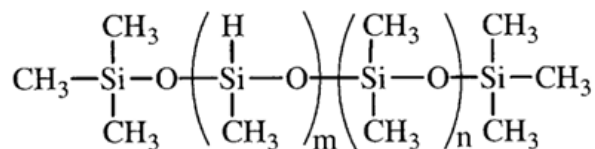


Figura 4: struttura chimica del reticolante

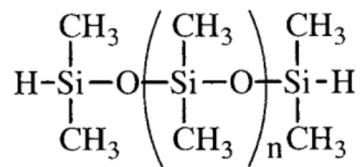


Figura 5: struttura chimica del chain extender

All'interno delle formulazioni dei gel siliconici, oltre a polimeri lineari vinil terminati possono essere presenti resine MQ (figura 6), materiali organosiliconici caratterizzati da una rete altamente ramificata, costituiti principalmente da gruppi terminali organici (M) e unità silossaniche tetrafunzionali (Q). La resina infatti conferisce al materiale proprietà di elevata durabilità, capacità filmogena e ridotta energia superficiale, rendendolo particolarmente adatto all'impiego come modificatore delle proprietà superficiali e reologiche. [7]

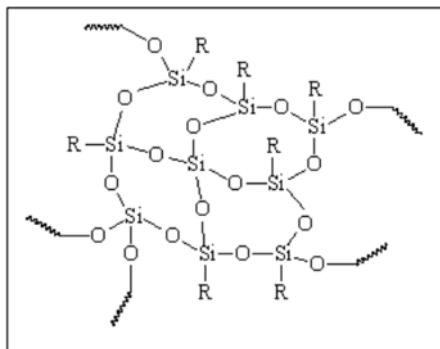


Figura 6: struttura chimica della resina siliconica MQ

La parte A, chiamata anche Catalyst, contiene il catalizzatore a base di platino (Pt), polimeri siliconici con gruppi vinilici terminali e un inibitore della reazione. L'inibitore, generalmente costituito da composti vinilici, si coordina reversibilmente al catalizzatore al platino riducendone temporaneamente l'attività. Tale interazione rallenta la reazione di idrosililazione tra i gruppi vinilici e i gruppi Si-H, consentendo il controllo del pot-life del sistema RTV. Con il tempo o all'aumentare della temperatura, l'inibitore si dissocia dal complesso catalitico, permettendo il ripristino dell'attività del platino e la successiva reticolazione del materiale.

La reticolazione avviene mediante una reazione di idrosililazione catalizzata dal platino tra i gruppi vinilici delle catene polimeriche siliconiche e i gruppi silano-idruro (Si-H) presenti nel reticolante (*figura 7*). In particolare, la reazione consiste nell'addizione del legame Si-H al doppio legame carbonio-carbonio dei gruppi vinilici terminali, con conseguente formazione di legami silicio-carbonio (Si-C). Questo processo porta alla creazione di una rete polimerica tridimensionale, responsabile delle proprietà elastiche e meccaniche del materiale reticolato. In seguito alla miscelazione dei componenti *base* e *catalyst*, il catalizzatore al platino attiva la reazione di idrosililazione, promuovendo la formazione progressiva di punti di reticolazione che connettono tra loro le diverse catene polimeriche. L'aumento graduale della densità di reticolazione determina la trasformazione del sistema da liquido viscoso a elastomero solido.

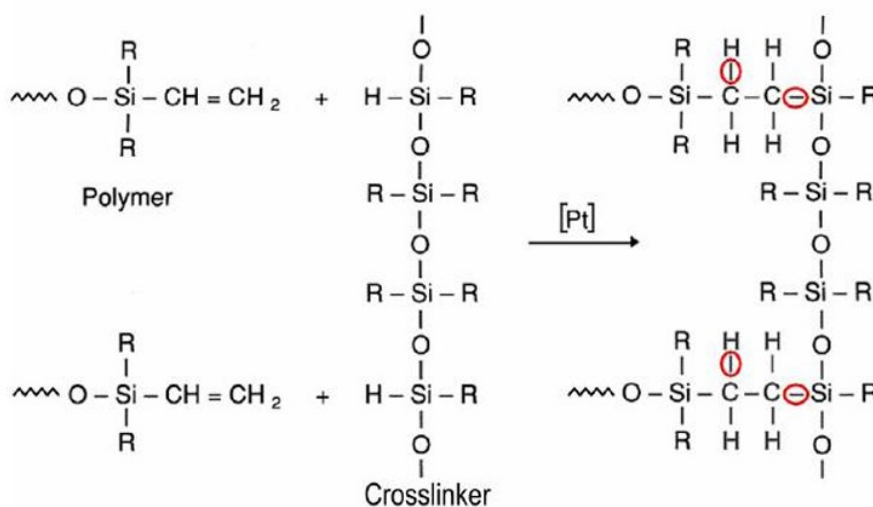


Figura 7: reazione di reticolazione di un gel siliconico

Il catalizzatore generalmente più utilizzato è il catalizzatore di Karstedt (*figura 8*), un complesso di platino (0) ottenuto dalla reazione tra acido cloroplatinico e diviniltetrametildisilossano.

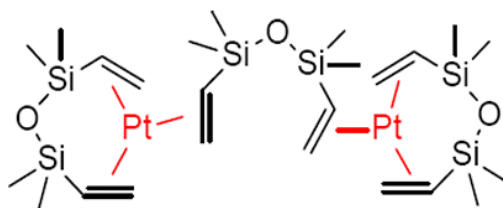


Figura 8: catalizzatore di Karstedt

Il ciclo catalitico comprende l'addizione ossidativa del legame Si-H al centro catalitico di platino, il trasferimento dell'idrogeno al doppio legame carbonio-carbonio e l'eliminazione riduttiva che porta alla formazione del legame Si-C e alla rigenerazione del catalizzatore per la promozione di una nuova reticolazione.

Nelle formulazioni viene spesso aggiunto un inibitore di reazione per garantire un'adeguata stabilità del sistema prima dell'utilizzo. La sua funzione è quella di ridurre temporaneamente l'attività del catalizzatore al platino a temperatura ambiente, garantendo un adeguato tempo di lavorabilità prima dell'avvio della reticolazione. A basse temperature tali composti competono con i gruppi vinilici per i siti coordinativi del catalizzatore, rallentando la reazione di idrosililazione. Quando il sistema viene riscaldato, l'interazione tra inibitore e catalizzatore si indebolisce, consentendo al platino di ritornare attivo e di promuovere rapidamente la reticolazione. Solitamente nelle formulazioni viene aggiunto anche un chain extender, con la funzione di allungare le catene polimeriche senza creare nuovi punti di reticolazione. Durante la reazione di idrosililazione, esso reagisce con i gruppi vinilici terminali presenti nelle catene silconiche, favorendone l'estensione e permettendo di collegare due catene polimeriche, senza creare ramificazioni significative. Il chain extender porta quindi alla formazione di un gel silconico più morbido, caratterizzato da una minore densità di reticolazione, poiché parte dei gruppi vinilici reattivi viene impiegata per l'estensione della catena, riducendo la quantità di gruppi vinilici disponibili per la formazione di nodi di reticolazione. [6]

Nei gel silconici, il grado di reticolazione dipende dal rapporto tra i gruppi funzionali reattivi del sistema, cioè il rapporto tra i gruppi silano-idruro (Si-H) e i gruppi vinilici (-CH=CH₂) presenti nelle catene polimeriche silconiche. Questo rapporto è definito rapporto di reazione (RR) e influenza la densità di reticolazione del materiale e di conseguenza il grado di reticolazione. La formula che permette di esprimere il rapporto di reazione è la seguente:

$$RR = \frac{[Si - H]}{[-CH = CH_2]}$$

dove [Si-H] rappresenta la concentrazione molare dei gruppi silano-idruro espressa in mmol/g e [-CH=CH₂] è la concentrazione molare dei gruppi vinilici, anche questa espressa in mmol/g.

Il rapporto di reazione può assumere diversi valori:

- minore di 1: si ha un eccesso di gruppi vinilici rispetto ai gruppi Si-H. In questo caso si parla di sistema sottoreticolato, nel quale non tutti i gruppi vinilici reagiscono con i gruppi silano-idruro. In queste condizioni si forma una rete con una densità di reticolazione ridotta, caratterizzata da una maggiore mobilità delle catene polimeriche e una maggiore deformabilità.
- uguale a 1: si ha un sistema stechiometrico ideale, in cui il numero di gruppi Si-H è uguale al numero di gruppi vinilici e quindi i gruppi reattivi del sistema sono bilanciati tra di loro.

- maggiore di 1: si ha un eccesso di gruppi Si-H rispetto ai gruppi vinilici. In questo caso si parla di sistema sovrareticolato, nel quale solitamente tutti i gruppi vinilici reagiscono con i gruppi silano-idruro, lasciando nel sistema dei gruppi Si-H non reagiti. In queste condizioni si forma una rete polimerica caratterizzata da una maggiore densità di reticolazione e, di conseguenza, una rete più fitta e rigida. [8]

Una caratteristica fondamentale dei gel siliconici, utilizzati nell'applicazione dei cerotti, è la loro superficie naturalmente adesiva dopo la reticolazione. Questa proprietà consente loro di aderire fisicamente a molti substrati senza la necessità di primer. La stessa adesività conferisce inoltre ai gel siliconici la capacità di autoripararsi (self-healing).

I gel presentano inoltre un'eccellente capacità di bagnamento delle superfici, instaurando un contatto molto intimo con substrati e componenti e riducendo al minimo la formazione di microvuoti in cui potrebbe accumularsi umidità. I gel reticolati impediscono facilmente il passaggio dell'acqua liquida, pur consentendo la diffusione del vapore acqueo presente nell'ambiente. Poiché il vapore non può accumularsi in cavità o interfacce, non provoca effetti dannosi significativi.

Un'altra proprietà importante dei gel siliconici è il loro basso modulo elastico, che consente al materiale di deformarsi facilmente in risposta a sollecitazioni esterne. Tale caratteristica permette al gel di adattarsi al substrato sul quale viene applicato, distribuendo in modo uniforme le tensioni meccaniche e riducendo la concentrazione degli sforzi localizzati. [5]

I gel siliconici rappresentano una classe di materiali molto versatile, le cui proprietà possono essere opportunamente progettate e modulate in funzione dell'applicazione finale. Grazie alla combinazione di biocompatibilità, flessibilità e stabilità chimica, i gel siliconici infatti trovano impiego in numerosi settori applicativi. Possono essere utilizzati in elettronica, come materiali incapsulanti applicati in spessori elevati per avvolgere completamente componenti di grandi dimensioni presenti sulle schede elettroniche, come trasformatori o condensatori; nell'elettronica flessibile, ad esempio come supporto per i sensori indossabili per il controllo di parametri fisiologici; nella robotica soffice, per la realizzazione di attuatori soft; in ambito biomedicale, ad esempio per la realizzazione di cerotti per la guarigione delle cicatrici ipertrofiche o per sistemi di rilascio controllato di farmaci. [5, 9]

1.3 Viscoelasticità

Un gel polimerico sottoposto ad una deformazione presenta una risposta meccanica che dipende dalla scala temporale con cui viene applicata la sollecitazione. Un solido a tempi brevi può comportarsi come un fluido a tempi lunghi, e viceversa un liquido può manifestare un

comportamento elastico se sottoposto a deformazioni sufficientemente rapide. Questa dualità è particolarmente evidente nei gel polimerici, dove la presenza di un reticolo tridimensionale di catene reticolate conferisce al materiale la capacità di mantenere una forma propria come un solido, mentre la mobilità residua dei segmenti di catena, dei tratti pendenti e delle eventuali porzioni non reticolate introduce meccanismi di riorganizzazione interna e dissipazione di energia tipici dei fluidi. I gel polimerici mostrano quindi un comportamento intermedio tra quello di un solido elastico e quello di un fluido viscoso, risultando quindi in un comportamento viscoelastico.

Per comprendere il comportamento dei materiali viscoelastici è necessario partire dai due casi limite ideali, il solido elastico lineare e il fluido puramente viscoso, introducendo i modelli meccanici a elementi discreti che permettono di descrivere la risposta viscoelastica di un gel polimerico. [1]

1.3.1 Solido elastico lineare

Un solido elastico lineare, o solido Hookeano, è definito come un materiale in cui la risposta ad una sollecitazione è istantanea, proporzionale allo sforzo applicato, completamente reversibile e indipendentemente dal tempo. Un solido elastico lineare è in grado quindi di deformarsi quando viene sottoposto all'applicazione di un carico e di ritornare alla sua configurazione originaria una volta che viene rimosso il carico.

Lo sforzo σ applicato ad un solido elastico lineare è definito come la forza F agente sul materiale in modo perpendicolare alla superficie per unità di area iniziale A_0 (*equazione 1.1*). Questo tende a produrre una deformazione (strain) ε , definita come il rapporto tra la variazione di lunghezza ΔL e la lunghezza iniziale L_0 (*equazione 1.2*) del materiale.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (1.1) \quad \varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (1.2)$$

Lo sforzo applicato, misurato in Pa, è proporzionale alla deformazione elastica, adimensionale, secondo un coefficiente di proporzionalità chiamato modulo di Young E , misurato in Pa, che esprime la rigidità del materiale. Tale relazione è detta legge di Hooke (*equazione 1.3*) e, nel caso di uno stato di tensione monoassiale, per materiali omogenei ed isotropi è la seguente:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (1.3)$$

Lo sforzo di taglio τ (shear stress) invece, viene definito come la forza F agente sul materiale in modo parallelo alla superficie per unità di area iniziale A_0 (*equazione 1.4*). Questo causa uno scorrimento relativo tra strati adiacenti del materiale, producendo una deformazione di taglio γ

(shear strain), definita come la tangente dell'angolo α , cioè l'angolo di distorsione che si forma quando il materiale viene sottoposto ad uno sforzo di taglio (*equazione 1.5*). Per piccole deformazioni, la tangente di α può essere approssimata con α .

$$\tau = \frac{F}{A_0} \quad (1.4) \quad \gamma = \tan \alpha \approx \alpha \quad (1.5)$$

Analogamente al caso della deformazione tensile, può essere definita una legge di Hooke per il taglio (*equazione 1.6*), secondo cui lo sforzo di taglio applicato, misurato in Pa, è proporzionale alla deformazione di taglio, adimensionale, secondo un coefficiente di proporzionalità chiamato modulo di taglio G , espresso in Pa.

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (1.6)$$

Tale comportamento elastico, tuttavia, è valido solo entro un intervallo limitato di deformazioni, definito regime elastico lineare (generalmente fino a deformazioni dell'ordine del 2%). Oltre questo limite, detto limite di elasticità, il materiale si discosta dalla legge di Hooke ed entra nel cosiddetto regime plastico, in cui le deformazioni indotte diventano permanenti. [10]

Dal momento che i materiali reali si deformano non solo lungo la direzione della forza applicata, ma anche in direzione trasversale, risulta utile introdurre il coefficiente di Poisson:

$$\nu = - \frac{\varepsilon_{trasversale}}{\varepsilon_{longitudinale}} \quad (1.7)$$

definito come il rapporto tra la deformazione trasversale e la deformazione longitudinale di un materiale sottoposto ad una sollecitazione lungo uno degli assi. [10]

Nell'ambito dei modelli meccanici ad elementi discreti, il comportamento di un solido elastico lineare può essere descritto tramite una molla che non dissipa energia, ma è in grado di immagazzinare tutto il lavoro compiuto come energia elastica reversibile. La molla è caratterizzata da una costante elastica k (*equazione 1.8*), che lega la forza applicata alla deformazione secondo la legge di Hooke:

$$F = k \cdot \delta \quad (1.8)$$

dove F è la forza applicata alla molla e δ è la deformazione che subisce. [11]

1.3.2 Fluido puramente viscoso

Un fluido puramente viscoso è definito come un materiale la cui risposta meccanica alle sollecitazioni dipende esclusivamente dalla velocità di deformazione istantanea ed è governato solamente da fenomeni dissipativi, non mostrando alcuna proprietà elastica. Quando un fluido

puramente viscoso viene sottoposto ad un carico quindi, si deforma istantaneamente e continua a deformarsi fino a quando non viene rimosso il carico. Alla rimozione, il fluido risulta deformato in modo permanente ed irreversibile e non risulta più essere in grado di recuperare la deformazione subita a causa della totale dissipazione dell'energia accumulata sotto forma di calore.

Le tensioni interne che si generano in un fluido in movimento sono quindi proporzionali alla velocità con cui avviene la deformazione, e non alla deformazione stessa: questa è la differenza fondamentale rispetto al comportamento dei solidi elastici lineari, dove lo sforzo dipende dalla deformazione accumulata.

Nei fluidi newtoniani questa relazione segue la legge di Newton, secondo la quale lo sforzo tangenziale è direttamente proporzionale alla velocità di deformazione (shear rate), con un coefficiente di proporzionalità costante detto viscosità dinamica η (*equazione 1.9*) misurata in Pa·s, definita come il rapporto tra lo sforzo di taglio τ e la velocità di deformazione $\dot{\gamma}$:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1.9)$$

Il rapporto tra sforzo di taglio e velocità di deformazione, quindi la viscosità, risulta costante e indipendente da $\dot{\gamma}$ solo nel limite in cui $\dot{\gamma}$ tende a zero. In generale, il legame tra sforzo e velocità di deformazione può assumere forme molto diverse a seconda del materiale considerato, come nel caso dei fluidi non newtoniani. [10]

Per i fluidi polimerici, appartenenti alla categoria dei fluidi non newtoniani, la viscosità non rimane costante, ma varia in funzione delle condizioni di moto. Poiché essa dipende dalla velocità di deformazione e cambia punto per punto, in questo caso si parla di viscosità apparente η_{app} , definita come il rapporto tra lo sforzo di taglio applicato e la velocità di deformazione corrispondente. Questi fluidi possono mostrare un comportamento detto shear thinning (pseudoplasticità) in cui la viscosità apparente diminuisce all'aumentare della velocità di deformazione, o un comportamento di shear thickening (dilatazione), nei quali la viscosità aumenta all'aumentare della velocità di deformazione, come mostrato in *figura 9*.

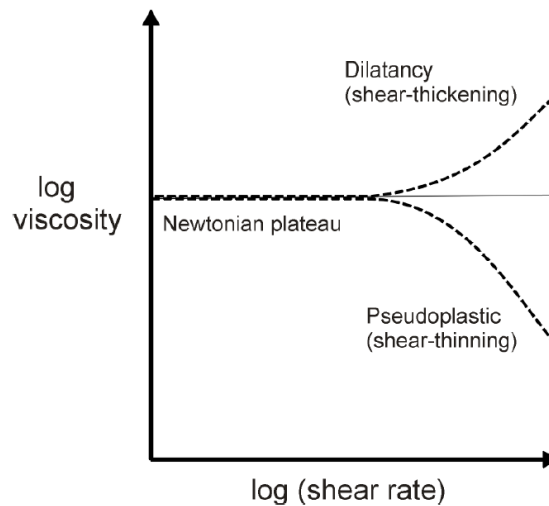


Figura 9: andamento della viscosità dei fluidi non newtoniani in funzione della velocità di deformazione [10]

Il comportamento reologico dei fluidi non newtoniani può essere descritto attraverso la legge di potenza:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1.10)$$

dove K è una costante legata alla consistenza del fluido ed n è un indice che determina la natura del fluido: per n=1 il fluido risulta newtoniano e la viscosità costante, per $0 < n < 1$ il fluido è pseudoplastico e mostra comportamento shear-thinning, per $n > 1$ il fluido è dilatante e mostra comportamento shear-thickening. [10]

Nell'ambito dei modelli meccanici ad elementi discreti, il comportamento di un fluido puramente viscoso può essere descritto tramite uno smorzatore viscoso, spesso raffigurato come un pistone che si muove senza attrito all'interno di un cilindro contenente un fluido, caratterizzato da una viscosità η . Quando il pistone viene sottoposto ad uno sforzo costante, si muove con velocità costante e la deformazione cresce indefinitamente nel tempo. Una volta rimosso lo sforzo, il pistone rimane nella posizione raggiunta e non recupera la deformazione, a causa della totale dissipazione dell'energia meccanica accumulata dovuta al moto viscoso del pistone nel fluido. [11]

1.4 Reologia dei gel siliconici

I gel siliconici sono costituiti da una rete polimerica reticolata al cui interno possono essere presenti anche catene libere o parzialmente vincolate; queste ultime danno luogo a grovigli fisici non permanenti chiamati entanglements. Quando viene applicata una sollecitazione meccanica istantanea, le catene polimeriche tendono ad allinearsi e a stirarsi lungo la direzione di applicazione della forza. Questo processo avviene su tempi molto brevi e provoca una

riduzione dell'entropia conformazionale del polimero. Con il trascorrere del tempo, la risposta del gel si articola attraverso diversi meccanismi di rilassamento interni guidati dal moto browniano, il quale spinge il sistema a riacquisire disordine entropico e a dissipare l'energia elastica accumulata. Le catene libere e pendenti si rilassano più rapidamente poiché presentano estremità non vincolate capaci di riorganizzarsi rapidamente, mentre le catene della rete polimerica, essendo vincolate ad entrambe le loro estremità, possiedono tempi di rilassamento più lunghi e possono muoversi solo in misura limitata, risultando in un rilassamento incompleto. Sulle scale temporali più lunghe, la rete continua lentamente a dissipare l'energia meccanica accumulata, ma mantiene una deformazione residua permanente dovuta alla struttura della rete polimerica. A livello macroscopico, il gel manifesta così una natura viscoelastica: si deforma e mantiene la propria forma come un solido elastico, ma è al contempo in grado di dissipare energia e riorganizzarsi internamente nel tempo grazie ai meccanismi di rilassamento della sua microstruttura come un fluido viscoso. [1]

La reologia oscillatoria fornisce la misura più sensibile del punto di gel critico, ossia il punto in cui il materiale passa da liquido viscoelastico a solido viscoelastico. La reologia oscillatoria lineare sottopone il materiale a una piccola deformazione oscillatoria della forma:

$$\gamma = A \cdot \sin(\omega t) \quad (1.11)$$

dove γ è la deformazione, A è l'ampiezza dell'oscillazione e ω la frequenza di oscillazione. Per un solido elastico, lo sforzo richiesto per imporre la deformazione è proporzionale alla deformazione stessa, mentre per un liquido viscoso lo sforzo è proporzionale alla velocità di deformazione:

$$\dot{\gamma} = A \cdot \omega \cdot \cos(\omega t) \quad (1.12)$$

I materiali viscoelastici, come i gel siliconici, avranno una risposta compresa tra questi due estremi. Il modulo di taglio complesso G^* (equazione 1.13), che rappresenta la resistenza complessiva di un materiale viscoelastico a una deformazione di taglio applicata in modo oscillatorio, può essere separato nella frazione in fase con la deformazione e in quella fuori fase rispetto alla deformazione. Tali componenti sono generalmente rappresentate in termini di modulo di taglio elastico G' (o modulo di accumulo, storage modulus), che rappresenta la capacità del materiale di immagazzinare energia meccanica e restituirla elasticamente, e modulo di taglio viscoso G'' (o modulo di perdita, loss modulus), il quale rappresenta la capacità del materiale di dissipare energia sotto forma di calore.

$$G^* = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (1.13)$$

Il rapporto tra la componente viscosa e la componente elastica del modulo di taglio definisce la tangente dell'angolo di fase δ (*equazione 1.14*), la quale rappresenta il rapporto tra il comportamento viscoso e il comportamento elastico di un materiale, fornendo una misura del suo carattere viscoelastico:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (1.14)$$

La tangente dell'angolo di fase, chiamata anche fattore di perdita, può assumere diversi valori:

- $\tan \delta < 1$: prevale il comportamento elastico e il materiale si comporta più come un solido, immagazzinando più energia elastica di quella che dissipa;
- $\tan \delta = 1$: è il punto di transizione, nel quale il materiale dissipa esattamente la stessa quantità di energia elastica che riesce ad accumulare e il comportamento elastico e quello viscoso sono in perfetto equilibrio;
- $\tan \delta > 1$: prevale il comportamento viscoso e il materiale si comporta più come un fluido, dissipando più energia di quella che riesce ad accumulare elasticamente. [1]

1.4.1 Modelli meccanici

Per descrivere alcuni aspetti del comportamento dei gel siliconici si utilizzano dei modelli meccanici elementari, di cui i più semplici sono il modello di Maxwell e di Kelvin-Voigt. Entrambi sono costituiti da 2 elementi: una molla che rappresenta il comportamento elastico e uno smorzatore che descrive il comportamento viscoso. Questi due elementi possono essere combinati secondo diverse configurazioni per generare una risposta viscoelastica approssimata. Tra i modelli fondamentali rientrano anche il modello di Burgers e il modello di Maxwell generalizzato. Essi rappresentano il fondamento teorico che permette di interpretare i dati ottenuti dalle prove meccaniche condotte su materiali viscoelastici, come le prove di creep o di rilassamento delle tensioni. Grazie a questi modelli è possibile descrivere in modo accurato l'andamento temporale della risposta del materiale alle diverse sollecitazioni applicate, a condizione che ci si mantenga entro i limiti di validità della viscoelasticità lineare. [12]

Il modello di Maxwell (*figura 10*) rappresenta il più semplice modello meccanico che permette di descrivere il comportamento viscoelastico lineare di un materiale. Può essere rappresentato da una molla puramente elastica collegata in serie ad uno smorzatore puramente viscoso.

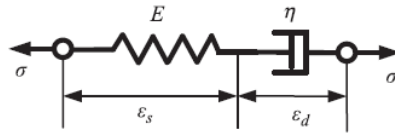


Figura 10: modello di Maxwell [12]

In questo caso, la deformazione totale ε è data dalla somma della deformazione elastica ε_s e la deformazione viscosa ε_d (equazione 1.15), mentre la tensione σ è uguale in entrambi gli elementi collegati in serie (equazione 1.16):

$$\varepsilon = \varepsilon_s + \varepsilon_d \quad (1.15) \quad \sigma = \sigma_s = \sigma_d \quad (1.16)$$

Per quanto riguarda le tensioni dei singoli elementi, la molla si comporta come un materiale elastico e segue la legge di Hooke (equazione 1.17), mentre per lo smorzatore vale la relazione viscosa (equazione 1.18):

$$\sigma = E\varepsilon \quad (1.17) \quad \sigma = \eta\dot{\varepsilon}_d \quad (1.18)$$

Per trovare una relazione tra lo sforzo e la deformazione, si deriva la deformazione in modo da ottenere la velocità di deformazione della molla e dello smorzatore in termini di sforzo:

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_s + \dot{\varepsilon}_d = \frac{\dot{\sigma}_s}{E} + \frac{\sigma_d}{\eta} \quad (1.19)$$

Moltiplicando per E l'equazione 1.19 ed usando nella formula il tempo di rilassamento $\tau = \frac{E}{\eta}$, cioè il tempo caratteristico impiegato dal materiale per dissipare uno stato di sollecitazione interna a seguito dell'applicazione di una deformazione, si ottiene l'equazione costitutiva differenziale:

$$\dot{\varepsilon}E = \dot{\sigma} + \frac{\sigma}{\tau} \quad (1.20)$$

Applicando questo modello meccanico alla prova di creep e recovery, la quale permette di misurare la deformazione di un materiale nel tempo a seguito dell'applicazione di una tensione istantanea costante e il successivo recupero della deformazione quando viene rimosso il carico, alla prima applicazione del carico la molla si allunga istantaneamente, mentre lo smorzatore viscoso non ha il tempo di muoversi. Successivamente, mantenendo applicato il carico, lo smorzatore inizia a scorrere a velocità costante e la deformazione totale cresce linearmente all'infinito. Una volta rimosso il carico, la molla ritorna alla sua configurazione originaria e recupera immediatamente la deformazione, mentre quella accumulata dallo smorzatore non viene mai recuperata e rimane come deformazione permanente (figura 11). Il modello di Maxwell, quindi, non risulta essere in grado di interpretare correttamente il comportamento dei

materiali viscoelastici in una prova di creep, poiché durante la fase di carico, per tempi tendenti all'infinito, la deformazione tende a crescere illimitatamente in modo lineare, mentre nei materiali viscoelastici reali la deformazione raggiunge un valore di plateau. [12]

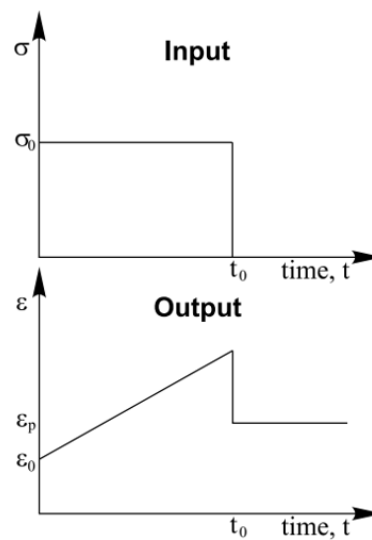


Figura 11: andamento della tensione e della deformazione nel tempo durante il test di creep e recovery secondo il modello di Maxwell

Nella prova di rilassamento delle tensioni invece, nella quale viene applicata una deformazione istantanea costante e si misura l'andamento della tensione interna del materiale nel tempo, applicando istantaneamente la deformazione, inizialmente si deforma solo la molla e lo smorzatore non ha il tempo di muoversi. Successivamente, lo smorzatore inizia gradualmente a scorrere, permettendo alla molla di riaccorciarsi lentamente, rilasciando l'energia elastica immagazzinata che viene dissipata sotto forma di calore. La molla torna quindi alla sua lunghezza a riposo iniziale e lo smorzatore assorbe l'intera deformazione. La tensione della molla quindi si annulla e così la tensione dell'intero sistema, la quale a tempi infiniti tende ad annullarsi completamente (*figura 12*). Il modello di Maxwell è quindi in grado di descrivere correttamente il comportamento dei materiali viscoelastici durante una prova di rilassamento delle tensioni, nella quale la tensione decade in modo esponenziale tendendo asintoticamente a zero per tempi lunghi. [12]

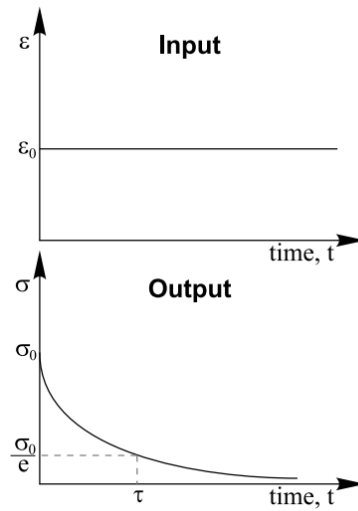


Figura 12: andamento della deformazione e della tensione nel tempo durante una prova di rilassamento delle tensioni secondo il modello di Maxwell

Anche il modello di Kelvin-Voigt permette di descrivere il comportamento viscoelastico lineare di un materiale ed è costituito invece da una molla collegata in parallelo ad uno smorzatore viscoso (figura 13).

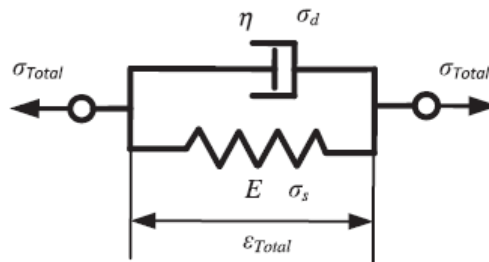


Figura 13: modello di Kelvin-Voigt

In questo caso, la deformazione ε sarà uguale per entrambi gli elementi (equazione 1.21), mentre la tensione totale σ è data dalla somma delle tensioni dei singoli elementi collegati in parallelo (equazione 1.22):

$$\varepsilon = \varepsilon_s = \varepsilon_d \quad (1.21) \quad \sigma = \sigma_s + \sigma_d \quad (1.22)$$

Sostituendo le equazioni 1.17 e 1.18 nell'equazione 1.22, si ottiene l'equazione costitutiva differenziale del modello di Kelvin-Voigt:

$$\sigma = E\varepsilon + \eta\dot{\varepsilon} \quad (1.23)$$

Nella prova di creep e recovery, inizialmente la molla non può allungarsi a seguito dell'applicazione di una tensione istantanea poiché è vincolata allo smorzatore a cui è collegata, che per sua natura si oppone a variazioni istantanee di deformazione. Non si verifica quindi nessuna risposta elastica immediata, a differenza del modello di Maxwell, e tutto lo sforzo

applicato viene inizialmente assorbito dallo smorzatore. Successivamente, lo smorzatore trasferisce gradualmente lo sforzo alla molla, la quale inizia ad allungarsi e la deformazione cresce seguendo una legge esponenziale. A tempi lunghi, la deformazione tende asintoticamente a un valore di equilibrio. Durante la fase di recupero, nella quale viene rimosso il carico applicato, la molla tende a contrarsi per tornare alla sua lunghezza iniziale e la deformazione quindi diminuisce progressivamente, ma lo smorzatore oppone resistenza e perciò il recupero non è immediato ma graduale. A tempi lunghi, sia la molla sia lo smorzatore ritornano alla loro configurazione iniziale e la deformazione tende a zero, mostrando un recupero completo (*figura 14*). Il modello di Kelvin-Voigt è in grado di descrivere il comportamento di creep ritardato dei materiali viscoelastici, ma non prevede una deformazione elastica istantanea all'applicazione del carico e una deformazione permanente nella fase di scarico dovuta a fenomeni viscosi irreversibili, come accade invece nei materiali viscoelastici reali. [12]

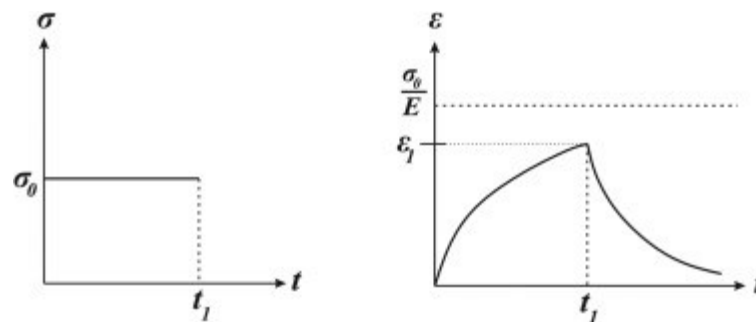


Figura 14: andamento della tensione e della deformazione nel tempo durante il test di creep e recovery secondo il modello di Kelvin-Voigt

Il modello di Kelvin-Voigt non consente di descrivere la prova di rilassamento delle tensioni poiché, essendo costituito da una molla e uno smorzatore collegati in parallelo, entrambi gli elementi devono subire la stessa deformazione. Tuttavia, lo smorzatore viscoso non può deformarsi istantaneamente e oppone quindi una resistenza teoricamente infinita all'applicazione immediata della deformazione. Se la deformazione viene mantenuta costante dopo essere stata raggiunta, sia la molla sia lo smorzatore rimangono deformati dello stesso valore. Poiché non si verifica alcuno scorrimento relativo tra i due elementi, la molla continua a sostenere una tensione elastica costante e non può rilasciare l'energia immagazzinata. Di conseguenza, la tensione complessiva del sistema non diminuisce nel tempo e non si osserva alcun fenomeno di rilassamento delle tensioni. [12]

Al fine di superare i limiti del modello di Maxwell e del modello di Kelvin-Voigt nell'interpretazione del comportamento dei materiali viscoelastici e ottenere risultati più realistici, si possono utilizzare dei modelli più complessi. Il modello di Burgers rappresenta uno dei modelli più efficaci per descrivere il comportamento di creep e recovery dei materiali

viscoelastici e, in particolare, i gel siliconici. Esso combina le caratteristiche dei modelli di Maxwell e di Kelvin-Voigt, consentendo di descrivere la deformazione elastica istantanea, il creep ritardato e il flusso viscoso permanente osservati sperimentalmente durante l'applicazione di uno sforzo costante. [12, 13]

Il modello di Burgers è costituito da un'unità di Maxwell e un'unità di Kelvin-Voigt poste in serie. In particolare, presenta la molla E_1 che rappresenta l'effetto della prima risposta elastica, lo smorzatore η_1 , il quale rappresenta il comportamento puramente viscoso, molla E_2 e smorzatore η_2 in parallelo che forniscono il comportamento viscoelastico, come illustrato nella *figura 15* sottostante:

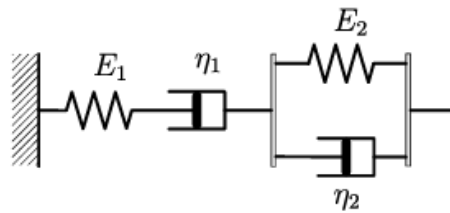


Figura 15: modello di Burgers

Per descrivere correttamente il comportamento dei gel siliconici durante la prova di rilassamento delle tensioni, viene utilizzato il modello di Maxwell generalizzato. Esso è costituito da più elementi di Maxwell collegati in parallelo, ciascuno caratterizzato da un proprio tempo di rilassamento, riuscendo quindi a rappresentare la presenza di molteplici meccanismi di rilassamento che avvengono contemporaneamente all'interno della rete polimerica. Questo modello è in grado quindi di rappresentare la diminuzione graduale della tensione osservata sperimentalmente, che deriva dalla sovrapposizione di processi molecolari che avvengono su scale temporali diverse. [12]

CAPITOLO II: cerotti per la guarigione delle cicatrici

2. Cerotti a base di gel siliconici

La formazione di cicatrici patologiche a seguito di un alterato processo di guarigione delle ferite, causa problematiche estetiche e soprattutto funzionali, che hanno un impatto significativo sulla qualità di vita del paziente. Sebbene siano disponibili numerose opzioni terapeutiche, nessun trattamento garantisce una completa risoluzione della lesione o l'assenza di recidive. Per questo motivo, negli ultimi anni è cresciuto l'interesse verso approcci non invasivi in grado di prevenire o ridurre la formazione di cicatrici ipertrofiche e cheloidi.

Tra questi, i cerotti in gel siliconico rappresentano una valida scelta sia nella prevenzione sia nel trattamento di queste cicatrici. Tali dispositivi sono caratterizzati da elevata biocompatibilità, buona tollerabilità e facilità di applicazione, rendendoli particolarmente adatti a trattamenti prolungati. [18]

Dopo aver introdotto la struttura anatomica della cute e il processo fisiologico di guarigione delle ferite, in questo capitolo verranno illustrati i meccanismi responsabili dell'insorgenza di cicatrici patologiche, con particolare attenzione verso le cicatrici ipertrofiche e i cheloidi, e le loro opzioni terapeutiche, incentrandosi sui cerotti a base di gel siliconico. Di questi saranno approfonditi la composizione, il meccanismo d'azione nel trattamento delle cicatrici patologiche, le diverse tipologie di cerotti siliconici e i relativi vantaggi e limitazioni.

2.1 Struttura della cute

La pelle, l'organo più visibile e più esteso del corpo umano, presenta una superficie di circa 1,5-2 m² e costituisce una barriera fondamentale di protezione nei confronti dell'ambiente esterno. Le sue funzioni comprendono la termoregolazione, la difesa contro i microrganismi, il mantenimento dell'equilibrio elettrolitico e la protezione dai danni fisici, dagli agenti chimici e dalle radiazioni ultraviolette. Inoltre, la pelle svolge un ruolo importante nell'assorbimento dei farmaci. [14]

La pelle è un organo dinamico, in continuo rinnovamento: le cellule degli strati superficiali vengono costantemente eliminate e sostituite da nuove cellule che migrano dagli strati più profondi verso la superficie. Lo spessore cutaneo varia in funzione della sede anatomica e dell'età dell'individuo, pur mantenendo una struttura generale sostanzialmente costante in tutto il corpo. [15]

La cute è costituita da tre strati principali, illustrati nella *figura 16*, che, dall'esterno verso l'interno, sono:

- Epidermide
- Derma
- Ipoderma

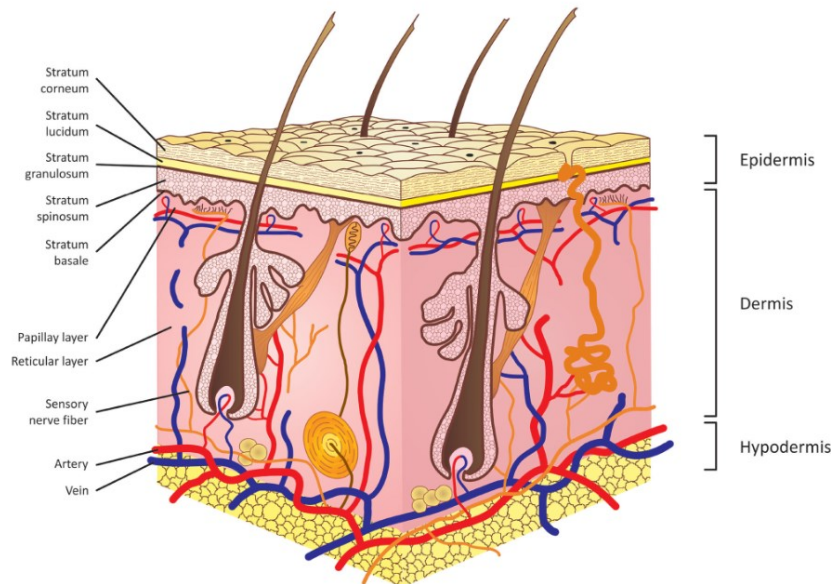


Figura 16: struttura della cute

L'**epidermide** comprende un epitelio pluristratificato, denominato epidermide interfollicolare, e le strutture annesse, tra cui follicoli piliferi, ghiandole sebacee e ghiandole sudoripare. È costituita principalmente da cheratinociti (circa il 95%), oltre che da melanociti, cellule di Langerhans, cellule di Merkel e cellule staminali ($\leq 5\%$). Il suo spessore varia tra generalmente tra 50 e 150 μm , a seconda della regione corporea considerata. Le principali funzioni dell'epidermide comprendono la formazione di una barriera protettiva nei confronti dell'ambiente esterno, la lubrificazione della pelle mediante i lipidi cutanei e la termoregolazione attraverso peli e sudorazione. In base al grado di maturazione e differenziamento dei cheratinociti, l'epidermide può essere suddivisa in cinque strati:

- Strato basale
- Strato spinoso
- Strato granuloso
- Strato lucido
- Strato corneo

Lo strato basale, situato a diretto contatto con il derma, è costituito principalmente da singolo strato di cheratinociti ancorati alla membrana basale. In questo strato si trovano anche le cellule di Merkel, strettamente associate alle terminazioni nervose cutanee. Man mano che i cheratinociti proliferano e si differenziano nello strato basale migrano verso gli strati più superficiali dell'epidermide, attraversando lo strato spinoso, lo strato granuloso, lo strato lucido ed infine lo strato corneo. Lo strato corneo rappresenta lo strato più esterno dell'epidermide, formato generalmente da 18-21 strati di corneociti, cellule appiattite prive di nucleo e completamente differenziate, ricche di filamenti di cheratina. La maggior parte delle sostanze deve attraversare lo strato corneo per raggiungere la circolazione sistemica. [15]

Al di sotto dell'epidermide si trova il **derma**, tessuto connettivo che presenta uno spessore variabile compreso tra 500 e 2000 μm a seconda della regione del corpo. Il derma è costituito da fibroblasti che rappresentano la principale popolazione cellulare di questo strato, fibre di collagene, fibre elastiche e sostanza fondamentale ricca di proteoglicani e glicoproteine. Il derma è organizzato in due strati distinti:

- Derma papillare, lo strato superficiale sottile del derma, localizzato immediatamente sotto l'epidermide, ricco di vasi sanguigni e terminazioni nervose;
- Derma reticolare, lo strato più spesso e più profondo del derma, costituito da fasci fibrosi che forniscono sostegno alle ghiandole, alle cellule immunitarie, alle terminazioni nervose, ai vasi linfatici e ai capillari sanguigni. [15]

L'**ipoderma** è lo strato più profondo della pelle che si estende nel derma e vi è ancorato tramite fibre di collagene e di elastina. È composto principalmente da adipociti, organizzati in lobuli separati da setti di tessuto connettivo. L'ipoderma svolge importanti funzioni di riserva energetica, isolamento termico, ammortizzazione degli urti meccanici e sostegno strutturale dei tessuti sovrastanti. È lo strato più spesso della cute, in grado di raggiungere uno spessore fino a 30000 μm a seconda della sede anatomica considerata. [15]

2.2 Meccanismo di guarigione di una ferita

A seguito della formazione di una lesione nella cute, prende avvio il processo di guarigione che porta al ripristino, almeno parziale, dell'integrità del tessuto danneggiato. La guarigione delle ferite (*figura 17*) si sviluppa attraverso tre fasi dinamiche e strettamente interconnesse, che si sovrappongono temporalmente.

Tali fasi sono definite come:

- Fase infiammatoria;
- Fase proliferativa;
- Fase di rimodellamento.

L'evento iniziale che si verifica prima dell'avvio della fase infiammatoria è l'**emostasi**, un meccanismo fisiologico che l'organismo mette in atto per arrestare la perdita di sangue in seguito alla lesione e che porta alla formazione di un coagulo, cioè un aggregato solido costituito principalmente da fibrina, fibronectina e cellule ematiche che arresta il sanguinamento, chiudendo la lesione del vaso sanguigno. Lo spazio della ferita viene quindi riempito da una matrice provvisoria che funge da impalcatura per la migrazione di differenti popolazioni cellulari.

Successivamente prende avvio la **fase infiammatoria**. La ferita espone l'organismo all'ingresso di patogeni, i quali vengono eliminati durante la fase infiammatoria, che permette di ripulire il sito della ferita e di eliminare il debris cellulare, cioè frammenti o residui derivanti dalla distruzione o dalla morte delle cellule che vengono danneggiate a seguito della lesione. Le piastrine presenti nel coagulo rilasciano numerosi fattori che stimolano il reclutamento di cellule infiammatorie, neutrofili e macrofagi, responsabili della rimozione dei materiali di scarto durante questa fase. La fase infiammatoria dura qualche giorno, a seconda della dimensione della ferita, e a questa si sovrappone la successiva fase proliferativa.

La **fase proliferativa** prevede il reclutamento di cellule sane nel sito della ferita per formare nuovo tessuto e recuperare l'integrità tissutale. Questa fase comprende l'angiogenesi, cioè la formazione di nuovi vasi sanguigni a partire da quelli preesistenti, al fine di garantire l'apporto di ossigeno e nutrienti al tessuto leso e promuovere la proliferazione cellulare dei fibroblasti. I fibroblasti migrano quindi nella zona della ferita e qui sintetizzano una nuova matrice extracellulare, ricca soprattutto di collagene di tipo III. Il tessuto che ne risulta è chiamato tessuto di granulazione e riempie progressivamente il difetto tissutale, ma non è definitivo. I fibroblasti presenti nel tessuto di granulazione si attivano e acquisiscono il fenotipo di miofibroblasti. Queste cellule sono responsabili della sintesi e deposizione dei componenti della matrice extracellulare, che progressivamente sostituiscono la matrice provvisoria. I miofibroblasti possiedono inoltre proprietà contrattili e svolgono un ruolo centrale nella contrazione e nella maturazione del tessuto di granulazione, che avverrà nella fase di rimodellamento successiva. Questa fase ha una durata che va da 4 giorni a circa 3 settimane, a

seconda di vari fattori come la dimensione della ferita, la sede anatomica, l'età del paziente e le condizioni di salute generali.

Durante la **fase di rimodellamento** avviene la maturazione del tessuto di granulazione, durante la quale i componenti della matrice provvisoria vengono gradualmente modificati: il collagene di tipo III, predominante nel tessuto di granulazione, viene gradualmente sostituito dal collagene di tipo I, principale proteina strutturale del derma sano, e ricompare anche l'elastina, responsabile in gran parte dell'elasticità cutanea e assente nel tessuto di granulazione. Nelle ferite profonde, tuttavia, le fibre elastiche non mostrano una completa rigenerazione dopo la guarigione, risultando sia carenti sia strutturalmente disorganizzate. Quest'ultima fase è la più lunga del processo di guarigione di una ferita e può arrivare a durare fino a 1-2 anni. [16]

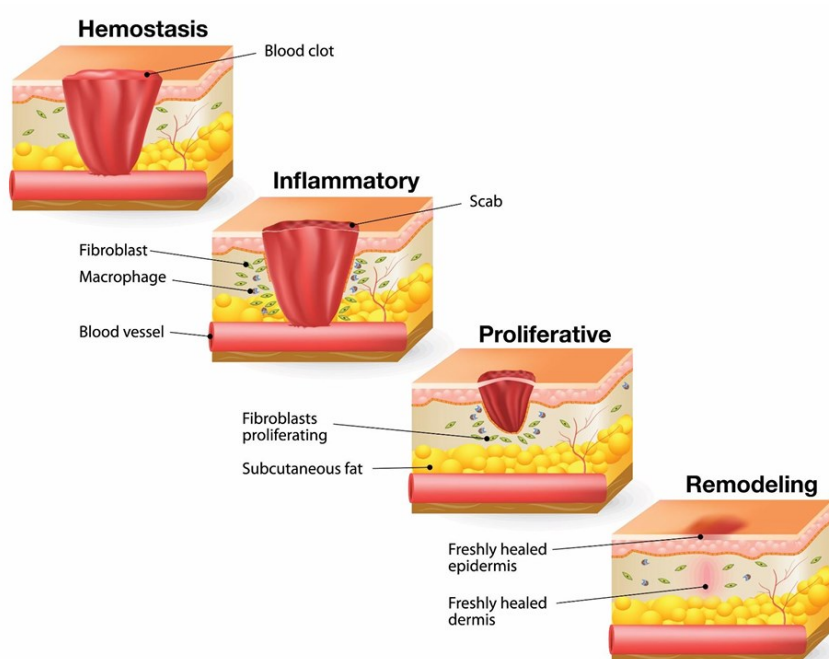


Figura 17: fasi di guarigione di una lesione cutanea

2.3 Tipologie di cicatrici anomale

In alcuni casi, il processo di guarigione di una ferita segue un decorso patologico che porta alla formazione di cicatrici anomale. Questi processi riparativi alterati possono derivare da un rimodellamento incompleto o disfunzionale del tessuto di granulazione e causare la formazione di **cicatrici ipertrofiche** o **cheloidi**.

Queste cicatrici patologiche sono frequentemente associate a ferite chirurgiche ed ustioni e derivano da un danno al derma reticolare e dal successivo processo anomalo di guarigione, caratterizzato da un'inflammatione continua e localizzata istologicamente. Di conseguenza, lo strato reticolare dei cheloidi e delle cicatrici ipertrofiche contiene cellule infiammatorie, un

numero aumentato di fibroblasti, neovasi sanguigni e depositi di collagene. Sebbene tali cicatrici siano generalmente osservabili per la prima volta circa tre mesi dopo la lesione, ciò riflette semplicemente il fatto che l'infiammazione del derma reticolare, iniziata immediatamente dopo il danno iniziale, diventa visibile a occhio nudo attraverso l'epidermide solo in questa fase. Le lesioni superficiali che non raggiungono il derma reticolare invece non sono generalmente sufficienti ad indurre la formazione di cheloidi o cicatrici ipertrofiche. [17]

Le cicatrici ipertrofiche e i cheloidi sono due tipologie distinte di cicatrici: le cicatrici ipertrofiche sono definite come cicatrici che non si estendono oltre i margini della ferita originaria (*figura 18*), mentre i cheloidi si estendono oltre i confini della lesione nella cute sana circostante (*figura 19*). Inoltre, le cicatrici ipertrofiche compaiono generalmente poco tempo dopo il trauma, nell'arco di alcune settimane, e possono andare incontro a regressione spontanea nel tempo. Al contrario, i cheloidi possono manifestarsi da alcuni mesi fino a diversi anni dopo la lesione iniziale e non mostrano una naturale tendenza alla regressione. [18]



Figura 18: cicatrice ipertrofica



Figura 19: cheloide

Dal punto di vista istopatologico, i cheloidi e le cicatrici ipertrofiche si distinguono sulla base della disposizione dei fasci di collagene. Nella cute normale sono presenti fasci distinti di collagene orientati parallelamente all'epidermide. Nelle cicatrici ipertrofiche, tali fasci risultano più appiattiti, meno definiti e organizzati secondo un andamento ondulato, pur mantenendo un orientamento parallelo alla superficie epiteliale. Nei cheloidi, invece, i normali fasci di collagene sono sostanzialmente assenti e le fibre di collagene si dispongono in lamine poco organizzate e orientate in maniera casuale. Le cicatrici ipertrofiche presentano inoltre strutture nodulari costituite da fibroblasti e collagene. Questi noduli non sono osservabili nel derma normale, in altre tipologie di cicatrici o nella maggior parte dei cheloidi. [18]

Queste cicatrici comportano problematiche rilevanti sia sul piano estetico che su quello funzionale. Dal punto di vista estetico, si osservano tipicamente alterazioni cromatiche, un

marcato rilievo rispetto al piano cutaneo circostante e, nel caso specifico dei cheloidi, una crescita che supera i margini della lesione originaria, con forme irregolari e imprevedibili. Tali alterazioni, soprattutto quando sono localizzate in zone corporee visibili, possono avere un impatto psicosociale non trascurabile. Sul piano funzionale, il tessuto cicatriziale causa spesso prurito, dolore e alterazioni della sensibilità, oltre a fenomeni di retrazione che, in prossimità delle articolazioni, possono limitare il range di movimento. I fenomeni di retrazione, o contratture cicatriziali, consistono in un accorciamento e irrigidimento del tessuto cicatriziale che tende ad aumentare la tensione della pelle, riducendo l'estensibilità della cute e dei tessuti sottostanti l'area interessata. [16]

La prevenzione nella formazione di cicatrici ipertrofiche e cheloidi rappresenta la migliore strategia terapeutica. I pazienti predisposti allo sviluppo di cicatrici patologiche dovrebbero evitare interventi chirurgici non essenziali, soprattutto in sedi anatomiche ad alto rischio di formazione di cheloidi, che risultano essere le cicatrici più difficili da trattare. Una volta che la cicatrice si è formata però, sono disponibili diverse strategie terapeutiche volte alla loro progressiva riduzione e al miglioramento delle caratteristiche estetiche e sintomatologiche della lesione. Queste strategie terapeutiche comprendono l'escissione chirurgica, cioè l'asportazione del tessuto cicatriziale patologico, che però è generalmente seguita da recidiva se non viene associata a terapie complementari; la radioterapia, il cui utilizzo risulta tuttavia controverso a causa del possibile aumento del rischio di carcinomi; la terapia compressiva, che consiste nell'applicazione di una pressione continua che va a promuovere il rimodellamento della matrice extracellulare e il conseguente ammorbidimento della cicatrice, terapia che presenta però numerosi limiti, dovuti alla necessità di indossare il dispositivo compressivo per almeno sei mesi e per non meno di 18 ore al giorno, risultando pertanto scarsamente tollerata dal paziente; un'altra strategia prevede l'iniezione di corticosteroidi intralesionali, il cui meccanismo d'azione è legato all'inibizione della sintesi del collagene attraverso una riduzione dell'espressione genica all'interno del tessuto cicatriziale, ma che presenta effetti indesiderati come dolore durante l'iniezione, atrofia cutanea, teleangectasie e ipopigmentazione.

Numerosi studi hanno dimostrato l'efficacia dell'applicazione di cerotti in gel siliconico nel trattamento delle cicatrici patologiche. Si tratta di una strategia terapeutica che prevede l'applicazione di cerotti in gel siliconico sul sito della ferita per almeno 12 ore al giorno durante un periodo di 2-4 mesi, che va a causare un significativo ammorbidimento della cicatrice e una riduzione del prurito e del dolore, la cui semplicità e sicurezza nell'utilizzo ne hanno favorito un ampio impiego clinico. [18]

2.4 Meccanismo d'azione dei cerotti in gel siliconico

I cerotti in gel siliconico vengono utilizzati nella terapia delle cicatrici da oltre 30 anni e attualmente rappresentano la terapia di prima linea non invasiva per il trattamento delle cicatrici patologiche. I meccanismi d'azione attraverso cui i cerotti in gel siliconico migliorano l'aspetto delle cicatrici ipertrofiche e dei cheloidi, favoriscono il recupero tissutale e consentono un ripristino della funzionalità compromessa dall'esito cicatrizziale sono numerosi e sono stati dimostrati da numerosi studi clinici. La formazione di una cicatrice patologica è il risultato di una complessa serie di processi biologici che si instaurano durante la guarigione della ferita. I cerotti in gel siliconico interagiscono con tali processi fisiologici attraverso diversi meccanismi d'azione, modulando il microambiente della cicatrice e contribuendo a favorire un rimodellamento tissutale più controllato. [19]

Il principale meccanismo d'azione di tali medicazioni consiste nella capacità di fornire un'adeguata occlusione ed idratazione del letto della ferita, riducendo la perdita di acqua transdermica (*figura 20*). Il nuovo strato corneo ancora immaturo, che si forma durante il processo di guarigione delle ferite, consente livelli anormalmente elevati di perdita di acqua transepidermica. La disidratazione dello strato corneo induce i cheratinociti degli strati epidermici a produrre citochine che, a loro volta, stimolano i fibroblasti a sintetizzare e rilasciare collagene. L'accumulo di nuovo collagene nel sito della cicatrice è responsabile di molte delle caratteristiche estetiche e funzionali indesiderate associate alla cicatrizzazione patologica. L'applicazione dei cerotti in gel siliconico replica la funzione occlusiva dello strato corneo, normalizzando il livello di idratazione della cicatrice a valori simili a quelli della cute sana e potenzialmente inibendo il segnale che induce i fibroblasti a produrre quantità eccessive di collagene. [19, 20]

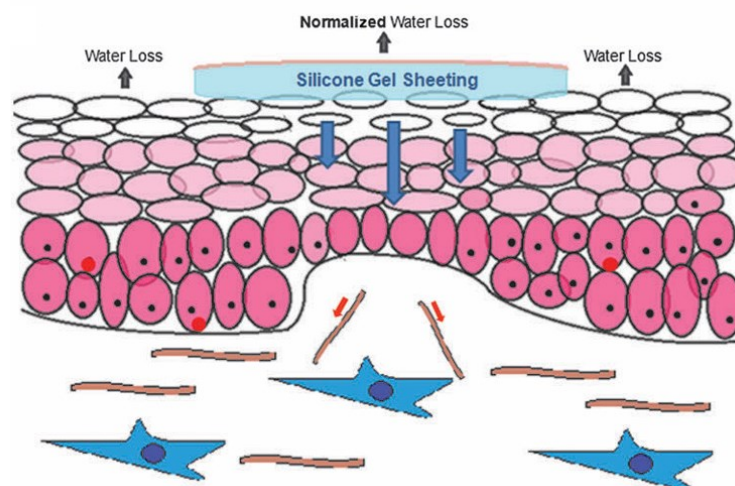


Figura 20: principale meccanismo d'azione dei cerotti in gel siliconico

Un altro meccanismo d'azione consiste nella capacità di trasferire parte delle tensioni meccaniche presenti ai margini della ferita al cerotto stesso. Quando la cute è sottoposta a movimenti, le forze meccaniche tendono a concentrarsi lungo i bordi della ferita e vengono percepite dai fibroblasti e dalle altre cellule coinvolte nel processo di guarigione. Andando ad applicare il cerotto sulla superficie cutanea, il dispositivo assorbe e dissipa una parte degli stress generati dai movimenti dei tessuti, riducendo la sollecitazione meccanica locale e la conseguente attivazione delle vie cellulari coinvolte nell'eccessiva deposizione di collagene.

È stato inoltre osservato che i cerotti in gel siliconico possono inibire l'aumento della vascolarizzazione locale associato all'iperemia, condizione di aumento del flusso sanguigno in un determinato distretto tissutale che si verifica durante la guarigione della ferita e che favorisce l'apporto di cellule coinvolte nella risposta infiammatoria. Le cellule infiammatorie rilasciano mediatori che stimolano la proliferazione dei fibroblasti, i quali causano un eccessivo accumulo di collagene nel sito della ferita. I cerotti sono quindi in grado di andare a ridurre l'apporto sanguigno alla cicatrice tramite il loro effetto occlusivo, limitando l'eccessiva risposta riparativa. [20, 21]

2.5 PSA e SSA

Esistono due principali categorie di cerotti a base di gel siliconici:

- Pressure Sensitive Adhesive (PSA): cerotti sensibili alla pressione
- Soft Skin Adhesive (SSA): cerotti delicati per la pelle

Entrambi rappresentano soluzioni efficaci per numerose applicazioni sanitarie; tuttavia, gli SSA possiedono caratteristiche particolarmente vantaggiose per il trattamento delle cicatrici.

I **PSA** sono cerotti siliconici progettati per massimizzare l'adesione con la superficie cutanea e richiedono l'applicazione di una pressione per garantire un adeguato contatto con la cute. Vengono prodotti tramite reazione di condensazione tra polidimetilsilossano a bassa o media viscosità terminato con gruppi silanolo e una resina silicatata in presenza di ammoniacca che innesci la reazione di reticolazione. Questi sono chiamati *PSA standard* e contengono un certo livello di funzionalità silanolica (SiOH) la quale può contribuire alla compatibilità con specifici principi attivi attraverso interazioni fisico-chimiche favorevoli. I PSA trovano ampio impiego nella realizzazione di sistemi transdermici per il rilascio controllato di farmaci. Tuttavia, la presenza di gruppi idrossilici residui all'interno della formulazione può determinare ulteriori reazioni con principi attivi contenenti gruppi amminici, con possibili ripercussioni sia sulle proprietà adesive del materiale sia sulla cinetica di rilascio del farmaco. Per superare tale

limitazione, è stata sviluppata una nuova famiglia di adesivi sensibili alla pressione mediante reazione dei gruppi funzionali residui con un agente di terminazione trimetilsililica (*figura 21*). Questa classe di materiali, definita *amine-compatible PSA*, è caratterizzata da una maggiore stabilità chimica e da una ridotta reattività nei confronti dei composti amminici, risultando pertanto particolarmente idonea per applicazioni transdermiche che prevedono l'utilizzo di farmaci contenenti gruppi amminici.

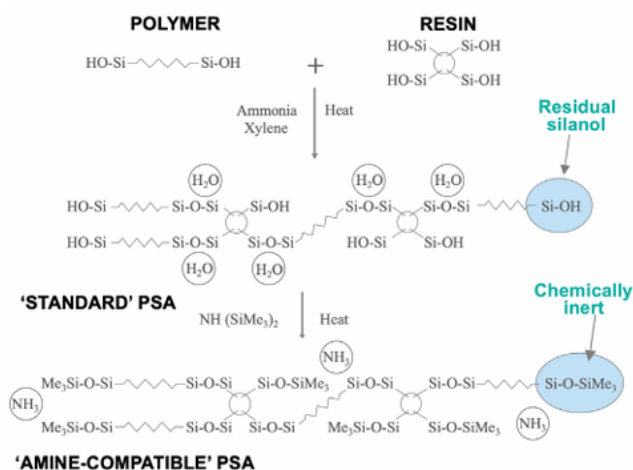


Figura 21: reazione di condensazione per la produzione di PSA standard e PSA compatibili con le ammine

I PSA possono essere prodotti anche tramite reazione radicalica catalizzata da perossidi per ottenere un aumento della densità di reticolazione. Tuttavia, questa reazione causa il rilascio di solventi volatili che possono essere difficili da gestire e risultare nocivi. [22, 23]

Sia i PSA sia gli SSA aderiscono alla superficie cutanea attraverso il bagnamento dello strato corneo e l'instaurazione di deboli interazioni intermolecolari, ma le loro modalità di applicazione differiscono significativamente. Gli **SSA** infatti, al contrario dei PSA, sono caratterizzati da una maggiore morbidezza che consente all'adesivo di conformarsi più facilmente alle irregolarità della pelle, senza la necessità di applicazione di una pressione elevata. Gli SSA vengono ottenuti tramite una reazione di addizione tra polidimetilsilossano funzionalizzato con gruppi vinilici terminali e silossani funzionalizzati con idrogeno. La reazione di reticolazione è catalizzata da un complesso di platino e non provoca la formazione di sottoprodotti. Gli SSA vengono ampiamente utilizzati nel trattamento delle cicatrici (*figura 22*), dimostrando sicurezza ed efficacia, grazie alla loro struttura maggiormente elastica, caratterizzata da una minore componente viscosa rispetto ai PSA che devono invece essere in grado di fluire quando vengono messi a contatto con la pelle e presentano quindi una maggiore componente viscosa. Grazie alla bassa intensità della componente viscosa, l'adesivo non fluisce in modo significativo e si verifica una dissipazione energetica molto limitata quando

viene applicata una pressione di deformazione. Di conseguenza, il distacco degli SSA avviene con una forza di pelatura ridotta, senza strappo della pelle né dolore al momento della rimozione del dispositivo adesivo. Essendo di natura elastomerica, gli SSA presentano un flusso estremamente limitato e, di conseguenza, una scarsa capacità di inglobare materiali dalla superficie cutanea. Pertanto, a differenza dei PSA siliconici, la superficie adesiva degli SSA rimane relativamente pulita dopo la rimozione dalla pelle, consentendo una loro facile rimozione. [19, 23]



Figura 22: applicazione di un SSA su una cicatrice ipertrofica

2.6 Vantaggi e limitazioni

I cerotti in gel siliconico rappresentano il trattamento clinico di riferimento per le cicatrici per i loro numerosi vantaggi, distinguendosi dalle altre terapie proposte in primo luogo per l'efficacia e per la semplicità di utilizzo. Generalmente, il miglioramento di una cicatrice viene valutato considerando tre aspetti principali: riduzione delle dimensioni, miglioramento dell'aspetto estetico e riduzione dei sintomi associati (effetto lenitivo). I cerotti in gel siliconico sono considerati tra le soluzioni più efficaci nel soddisfare tutti e tre questi requisiti.

Per quanto riguarda l'aspetto estetico, sono in grado di andare a ridurre lo spessore delle cicatrici ipertrofiche e dei cheloidi e di migliorarne la colorazione, che inizialmente appare più scura o più chiara della zona circostante a causa delle alterazioni nella produzione di melanina durante il processo di guarigione, rendendola più omogenea con quella della cute sana circostante. Permettono anche di migliorare la texture del tessuto cicatriziale, rendendo la superficie più morbida, liscia e flessibile.

Dal punto di vista funzionale, i cerotti in gel siliconico vanno a ridurre i sintomi associati alle cicatrici patologiche, come dolore, prurito e sensazione di tensione della cute, andando a portare sollievo ai pazienti già dopo pochi giorni dall'inizio del trattamento.

Un importante vantaggio dei cerotti risiede nella loro applicazione non invasiva e più confortevole rispetto ad altre tecniche terapeutiche. A differenza di procedure come iniezioni intralesionali di corticosteroidi o l'esportazione chirurgica, l'applicazione dei cerotti non comporta dolore, tempi di recupero e traumatismo tissutale. Inoltre, il comfort associato al loro impiego e la semplicità di utilizzo a domicilio, favoriscono una maggiore accettazione e una migliore adesione terapeutica da parte del paziente.

I cerotti in gel siliconico, inoltre, consentono una loro rimozione atraumatica dalla pelle, senza causare dolore durante la rimozione o fenomeni di skin stripping, cioè l'asportazione involontaria o il danneggiamento dello strato corneo. [19]

Sebbene questa tecnica terapeutica offra numerosi vantaggi nel trattamento delle cicatrici patologiche, presenta anche alcune limitazioni che ne possono restringere l'impegno.

La principale limitazione riguarda la compliance del paziente: i cerotti in gel siliconico possono infatti risultare ingombranti o difficili da mantenere in posizione sulla cicatrice in alcune sedi anatomiche. Inoltre, se applicati in zone corporee molto esposte e visibili, possono risultare esteticamente poco accettabili, generando una certa riluttanza al loro utilizzo da parte del paziente.

In certi casi, i cerotti possono causare reazioni cutanee, in particolare in climi caldi e umidi, che portano alla formazione di MARS (Medical adhesive-related skin injuries), lesioni cutanee che si verificano in seguito alla permanenza e successiva rimozione di adesivi cutanei, e che si manifestano sotto forma di irritazioni cutanee, skin stripping, lacerazioni cutanee, dermatiti da contatto o macerazione della pelle. Questa condizione si verifica soprattutto nei pazienti con pelle fragile, soprattutto gli anziani, o sottoposti a trattamenti molto prolungati. [19, 24]

CAPITOLO III: MATERIALI

3. Materiali

I gel siliconici oggetto di studio sono stati formulati a partire da polisilossani funzionalizzati contenenti differenti gruppi reattivi, sia lungo la catena polimerica sia alle sue estremità. Come anticipato nei capitoli precedenti, la formazione del gel siliconico avviene in seguito alla miscelazione delle componenti *base* e *catalyst*, generalmente utilizzate in rapporto ponderale 1:1, e alla successiva reticolazione del sistema mediante una reazione di idrosililazione catalizzata da specie attive a base di platino.

Sebbene la composizione delle formulazioni possa variare in funzione delle proprietà finali desiderate, i due componenti sono tra loro complementari. La base contiene le specie polimeriche funzionalizzate e gli agenti reticolanti coinvolti nella formazione del network tridimensionale, mentre il catalyst comprende il catalizzatore e i componenti deputati al controllo della velocità di reticolazione. Questa suddivisione consente di garantire la stabilità del sistema prima della miscelazione e di attivare il processo di reticolazione solo al momento dell'utilizzo.

Nell'ambito del presente lavoro sono state sviluppate diverse formulazioni di gel siliconico, ottenute mediante la variazione selettiva delle materie prime e della loro concentrazione, con l'obiettivo di investigare l'influenza della composizione sulle proprietà finali del materiale.

In particolare, sono state impiegate cinque tipologie di polisilossani vinil-terminati, selezionate in funzione della viscosità e del contenuto di gruppi vinilici. I polimeri utilizzati presentano viscosità comprese tra circa 200 e 100.000 cP e valori di funzionalità vinilica, espressi in $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, che diminuiscono progressivamente all'aumentare della viscosità. Tale comportamento è riconducibile all'incremento del peso molecolare medio delle catene polimeriche, che determina una minore concentrazione di gruppi terminali per unità di massa. Le principali caratteristiche dei polisilossani impiegati sono riportate nella *Tabella 1*.

Nome polimero	Viscosità (cP)	Contenuto di vinili (mmol/g)
VPS 0,2 K	180 - 220	0,23 - 0,30
VPS 1K	900 - 1100	0,11 - 0,135
VPS 10K	9000 - 11000	0,04 - 0,065
VPS 20K	18000 - 22000	0,045
VPS 100K	88000 - 120000	0,023

Tabella 1: nome, viscosità e contenuto di vinili dei polimeri siliconici terminati con gruppi vinilici

Oltre ai polisilossani vinil-terminati, nelle formulazioni sono state impiegate quattro diverse tipologie di reticolanti, riportate nella *Tabella 2*. I reticolanti utilizzati differiscono tra loro sia per la viscosità, compresa tra 8 e 250 cP, sia per il contenuto di gruppi silano-idruro (Si-H), variabile da 1,90 a 4,50 mmol/g. La variazione di tali parametri consente di modulare la cinetica della reazione di idrosililazione e le caratteristiche del network tridimensionale ottenuto.

È importante sottolineare che il reticolante A presenta una duplice funzionalità, essendo caratterizzato dalla presenza di gruppi silano-idruro (Si-H) sia terminali sia distribuiti lungo la catena polimerica. Questa peculiare struttura gli consente di svolgere una duplice funzione all'interno del sistema: da un lato agisce come *chain extender*, promuovendo l'allungamento delle catene polimeriche attraverso i gruppi Si-H terminali, dall'altro contribuisce alla formazione della rete tridimensionale mediante i gruppi Si-H presenti in catena. Poiché i gruppi terminali risultano generalmente più accessibili dal punto di vista sterico e caratterizzati da una maggiore reattività, essi reagiscono preferenzialmente nelle fasi iniziali della reticolazione. Successivamente, i gruppi Si-H distribuiti lungo la catena partecipano alla reazione di idrosililazione, determinando la formazione dei punti di reticolazione e lo sviluppo del network polimerico tridimensionale.

Nome reticolante	Viscosità (cP)	Contenuto di Si-H (mmol/g)
RET A	8 - 10	3,90 - 4,20
RET B	65 - 90	1,85 - 2,10
RET C	30 - 45	4,00 - 4,50
RET D	150 - 250	1,90 - 2,09

Tabella 2: nome, viscosità e contenuto dei gruppi Si-H dei reticolanti utilizzati nei gel siliconici

In aggiunta ai reticolanti, nelle formulazioni sono stati impiegati anche *chain extender* costituiti da polisilossani terminati con gruppi silano-idruro (Si-H). Questi composti contribuiscono principalmente all'allungamento delle catene polimeriche prima della formazione del network

reticolato, influenzando la struttura e le proprietà finali del gel. Le caratteristiche dei *chain extender* utilizzati sono riportate nella *Tabella 3*.

Nome chain extender	Viscosità (cP)	Contenuto di Si-H (mmol/g)
CE 1	4 - 7	2,60 - 2,95
CE 2	800 - 1200	0,11
CE 3	12 -16	1,45 - 1,60

Tabella 3: nome, viscosità e contenuto di gruppi Si-H dei chain extender utilizzati

Al fine di completare lo studio delle formulazioni e valutarne il potenziale impiego in applicazioni commerciali, sono state inoltre introdotte due diverse tipologie di resine silconiche MQ. Questi materiali sono stati selezionati per la loro capacità di modificare la struttura del network polimerico e, conseguentemente, le proprietà meccaniche e adesive del gel silconico.

La resina A presenta gruppi terminali metilici (CH_3), come illustrato in *figura 23*. Non presentando gruppi funzionali reattivi nei confronti della reazione di idrosililazione, essa non partecipa direttamente alla formazione della rete reticolata, ma agisce come modificatore delle proprietà del materiale.

La resina B, invece, presenta sia gruppi metilici terminali sia gruppi vinilici terminali ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), come mostrato in *figura 24*. La presenza di tali gruppi funzionali consente alla resina di partecipare alla reazione di reticolazione mediante idrosililazione, determinando la sua incorporazione nel network polimerico tridimensionale e influenzando conseguentemente le proprietà finali del gel silconico.

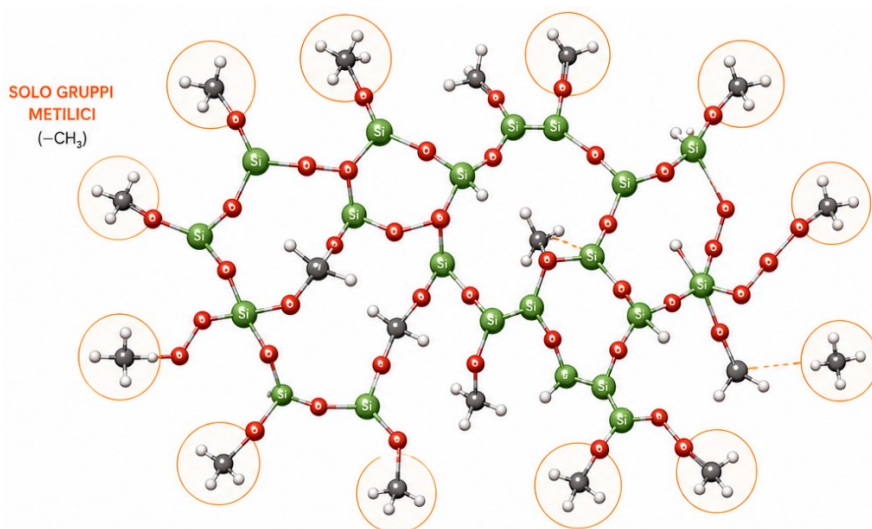


Figura 23: resina A con estremità metiliche

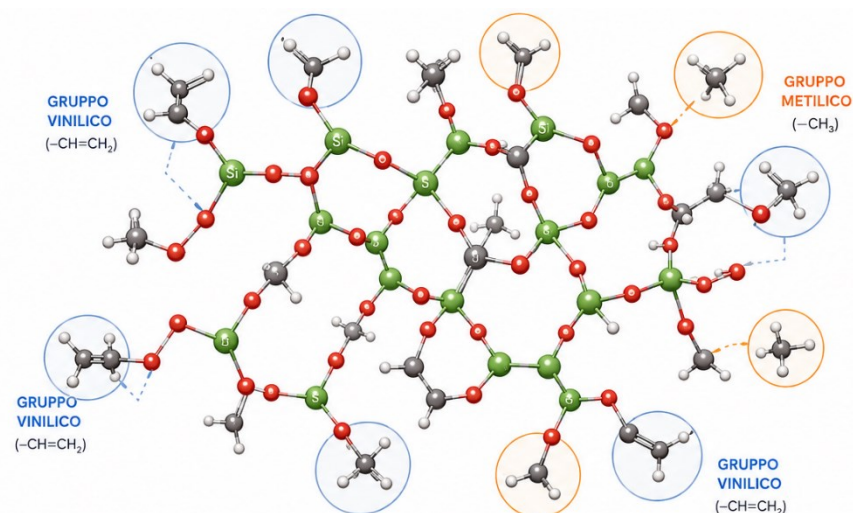


Figura 24: resina B con estremità metiliche e viniliche

3.1 Formulazioni

Sono state sviluppate diverse formulazioni di gel siliconici che differiscono per la tipologia di polimeri vinil-terminati, reticolanti, resine e chain extender utilizzati, al fine di andare ad analizzare come i vari componenti influenzino le proprietà reologiche e di adesione del gel. I gel sono stati divisi in 3 gruppi, denominati rispettivamente Famiglia A, Famiglia B e Famiglia C, suddivisi sulla base della strategia di formulazione applicata.

In particolare, lo studio è stato condotto attraverso lo sviluppo di tre differenti famiglie di gel siliconici, ciascuna caratterizzata dalla variazione di specifici parametri formulativi.

Per la famiglia A, il punto di partenza è stato rappresentato dalla formulazione standard sviluppata da Zhermack per applicazioni commerciali. A partire da tale formulazione sono state apportate modifiche mirate riguardanti il contenuto di polisilossani vinil-terminati, la quantità di reticolante, la presenza o assenza di resina MQ e il rapporto stechiometrico tra gruppi funzionali reattivi.

Nella famiglia B, invece, è stata investigata l'influenza della tipologia di reticolante sulle proprietà finali del gel. A tal fine, sono stati impiegati differenti reticolanti mantenendo invariati la formulazione di base e il rapporto di reazione.

Infine, nella famiglia C, lo studio è stato focalizzato sull'effetto del *chain extender*; in questo caso sono state utilizzate diverse tipologie di *chain extender*, mantenendo costanti gli altri componenti della formulazione.

3.1.1 Famiglia A

La formulazione di riferimento della famiglia A è rappresentata dal gel commerciale Zhermack **A1**, composto da polisilossani vinil-terminati a diversa viscosità (1000, 10000 e 100000 cP), resina A e reticolante A con un rapporto stechiometrico Si-H/vinile pari a 5,76.

A partire da tale formulazione sono state sviluppate ulteriori varianti modificando selettivamente alcuni componenti. Nel **gel A2** la resina A è stata rimossa e sostituita con una corrispondente quantità di polimero silconico. Nel **gel A3** il contenuto di resina A è stato incrementato fino al 4,80%, riducendo proporzionalmente il contenuto polimerico.

Nel **gel A4** è stato introdotto un polisilossano vinil-terminato con viscosità pari a 200 cP, aumentando il contenuto complessivo di polimero. Infine, nel **gel A5** la percentuale di reticolante è stata aumentata fino al 17%, mantenendo invariati gli altri componenti della formulazione.

Tutte le formulazioni sono illustrate nella *Tabella 4* sottostante.

Famiglia A		Parametri formulativi						
Prodotto	Note	RR (Si-H/vinili)	VPS 0,2K	VPS 1K	VPS 10K	VPS 100K	Resina A	Ret A
Gel A1	std	5,76	-	16,50%	105,13%	58,83%	3,30%	15,84%
Gel A2	Senza resina	5,67	-	16,50%	108,43%	58,83%	-	15,84%
Gel A3	Più resina	5,80	-	16,50%	103,63%	58,83%	4,80%	15,84%
Gel A4	Più polimero	4,84	10%	16,50%	95,15%	58,83%	3,30%	15,84%
Gel A5	Più reticolante	6,21	-	16,50%	103,97%	58,83%	3,30%	17,00%

Tabella 4: gel, rapporto di reazione e relativi componenti della famiglia A

3.1.2 Famiglia B

I gel appartenenti alla famiglia B sono stati sviluppati con l'obiettivo di valutare l'influenza della tipologia di reticolante sulle proprietà finali del materiale. Le formulazioni sono state suddivise in due sottogruppi, denominati **famiglia B-gruppo1** e **famiglia B-gruppo2**.

Le due sottofamiglie sono state progettate con un differente livello di complessità formulativa. In particolare, la **famiglia B-gruppo1**, illustrata nella *Tabella 5*, è caratterizzata da una struttura polimerica più complessa, in quanto contiene due polisilossani vinil-terminati con differente viscosità e una resina MQ vinil-funzionalizzata (resina B), in grado di partecipare alla reazione di idrosililazione e di essere incorporata nel network reticolato.

La **famiglia B-gruppo2**, illustrata nella *Tabella 6*, invece, presenta una formulazione più semplice, essendo costituita da un unico polisilossano vinil-terminato come matrice polimerica. In questo modo è possibile valutare l'effetto della tipologia di reticolante in un sistema meno complesso, riducendo l'influenza di altre variabili formulative.

Famiglia B gruppo1	Parametri formulativi							
Prodotto	RR (Si-H/vinili)	VPS 1K	VPS 100K	Resina B	Ret A	Ret B	Ret C	CE 1
Gel B1	0,72	110,00%	80,00%	3,00%	1,30%	-	-	2,00%
Gel B2	0,72	110,00%	80,00%	3,00%	-	2,80%	-	2,00%
Gel B3	0,72	110,00%	80,00%	3,00%	-	-	1,60%	2,00%

Tabella 5: gel, rapporto di reazione e relativi componenti della famiglia B-gruppo1

Famiglia B gruppo 2	Parametri formulativi					
Prodotto	RR (Si-H/vinili)	VPS 20K	Ret A	Ret D	Ret B	CE 3
Gel B4	0,72	195,00%	0,60%	-	-	3,30%
Gel B5	0,72	195,00%	-	1,20%	-	3,20%
Gel B6	0,72	195,00%	-	-	1,30%	3,20%

Tabella 6: gel, rapporto di reazione e relativi componenti della famiglia B-gruppo2

3.1.3 Famiglia C

Nella **famiglia C**, illustrata nella *Tabella 7*, l'attenzione è stata rivolta allo studio dell'influenza del *chain extender* sul comportamento del sistema reticolante. A parità di reticolante e di rapporto stechiometrico Si-H/vinile, è stata modificata unicamente la tipologia di *chain extender*, al fine di valutarne l'effetto sulle proprietà del gel ottenuto. In particolare, sono stati confrontati due *chain extender* caratterizzati da diversa lunghezza di catena: **CE1**, a bassa viscosità (4-7 cP), e **CE2**, a elevata viscosità (1200 cP). La differente struttura molecolare dei due materiali consente di valutare l'influenza della lunghezza della catena polisilossanica e della concentrazione dei gruppi Si-H terminali sulle caratteristiche del network reticolato.

Famiglia C	Parametri formulativi						
Prodotto	RR (Si-H/vinili)	VPS 1K	VPS 100K	Resina B	Ret B	CE 1	CE 2
Gel C1	0,72	110,00%	80,00%	3,00%	2,80%	2,00%	-
Gel C2	0,72	90,00%	80,00%	3,00%	4,00%	-	19,00%

Tabella 7: gel, rapporto di reazione e relativi componenti della famiglia C

CAPITOLO IV: METODI

4. Metodi

Al fine di valutare le proprietà meccaniche, reologiche e di adesione dei gel siliconici sviluppati, sono state impiegate diverse tecniche sperimentali. La durezza dei gel è stata determinata tramite prove di penetrazione utilizzando un penetrometro. La caratterizzazione reologica è stata effettuata mediante test di time sweep con rampa di temperatura, frequency sweep, creep e stress relaxation eseguiti al reometro. Le proprietà adesive sono state invece valutate mediante test di peel a 90°, eseguito con il dinamometro al fine di valutare la forza di adesione, e attraverso tack test al reometro, condotto per la misura del lavoro di adesione dei gel.

4.1 Test di penetrazione con cono (cone penetration)

Il test di cone penetration consente di misurare la durezza di un gel siliconico tramite uno strumento chiamato penetrometro (*figura 25*), il quale presenta un cono (*figura 26*) che penetra all'interno del gel, fornendo un valore di penetrazione. Quest'ultimo è inversamente proporzionale alla durezza, con un aumento della profondità di penetrazione che corrisponde ad un gel con durezza minore e quindi più morbido. Per l'esecuzione del test possono essere utilizzati coni standardizzati con peso diverso. In questo caso, per la misurazione è stato utilizzato il cono da 62,5 g che viene solitamente adottato per la misura della durezza di materiali molto morbidi, come i gel siliconici.

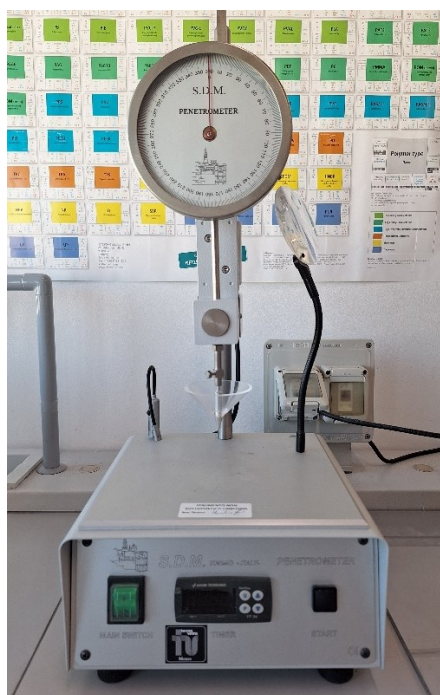


Figura 25: penetrometro

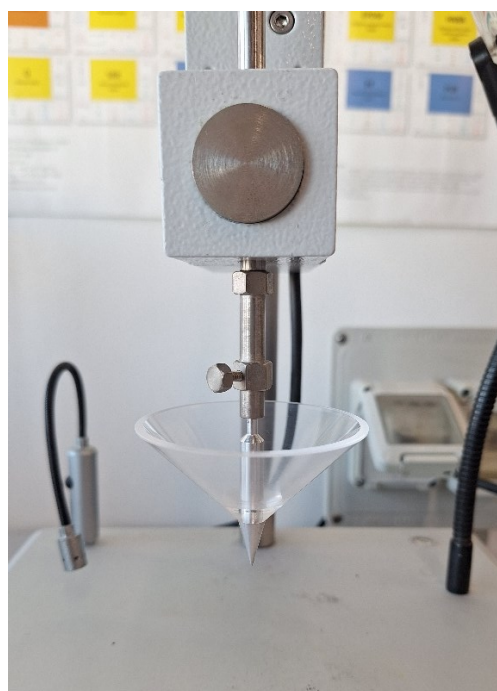


Figura 26: cono da 62,5 g

La preparazione dei campioni è stata effettuata pesando 90 g di base e 90 g di catalyst in rapporto 1:1 in un barattolo da 1300 mL. La miscela è stata mescolata intensamente per almeno un minuto con una spatola di plastica, pulendo spesso la spatola sul bordo del barattolo, e ponendo poi il contenitore sottovuoto per eliminare l'aria inglobata. Il prodotto miscelato e degassato è stato poi colato in un contenitore da 200 mL. Dopo 30 minuti dalla miscelazione è stato posto il contenitore, chiuso con l'apposito coperchio, in stufa a 100°C per un'ora, effettuando il test di penetrazione dopo 24 ore di raffreddamento. I materiali sono stati condizionati a $23 \pm 1^\circ\text{C}$. Il pistone del cono è stato posizionato verticalmente al centro del campione, con l'altezza regolata in modo che la punta fosse il più vicino possibile alla superficie del gel, eventualmente utilizzando la lente in dotazione per verificare che l'ago del cono sia a contatto con la superficie. Dopo aver verificato che l'ago sul quadrante segnasse "0" e che l'asta superiore del cono fosse a contatto con il pistone dello strumento, il test è stato avviato. Dopo 60 secondi, il cono si ferma ed è possibile leggere il valore di penetrazione, fornito in 1/10 mm.

4.2 Caratterizzazione reologica

La caratterizzazione reologica è stata effettuata tramite il reometro rotazionale MCR 302 di Anton Paar con geometria piatto-piatto (*figura 27*).



Figura 27: reometro rotazionale MCR 302 di Anton Paar

Tale geometria è composta da due piatti piani circolari paralleli, entrambi in acciaio, di cui quello inferiore avente diametro di 50 mm e quello superiore con un diametro pari a 25 mm.

Il piatto superiore è direttamente collegato al motore dello strumento ed è posto in movimento, mentre quello inferiore è statico (*figura 28*).

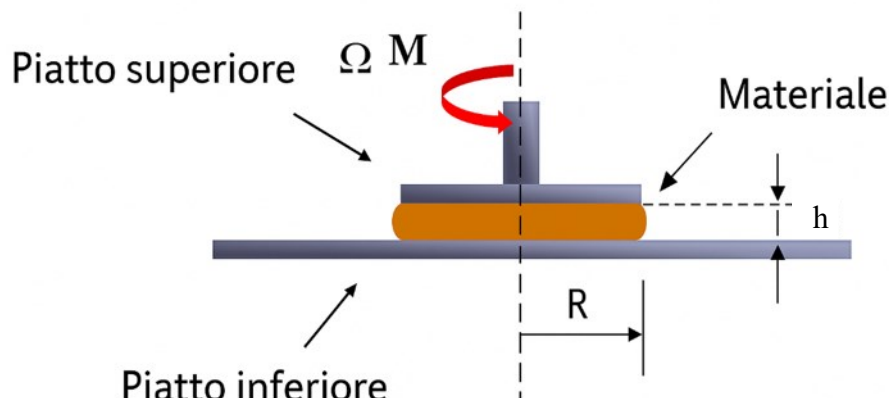


Figura 28: geometria piatto-piatto del reometro: R è il raggio del piatto superiore, h è il gap (distanza) tra i piatti e Ω è la velocità angolare del motore

Con il reometro rotazionale sono stati eseguiti 3 test diversi per ogni gel, al fine di avere una caratterizzazione completa del comportamento reologico. I test eseguiti sono i seguenti:

- Time sweep con rampa di temperatura, chiamato anche test di reattività;
- Frequency sweep;
- Stress relaxation;

4.2.1 Test di time sweep con rampa di temperatura

Il test di time sweep con rampa di temperatura, chiamato anche test di reattività, consiste nella misurazione nel tempo, in regime oscillatorio, di alcuni parametri reologici, applicando al materiale deformazioni molto piccole e costanti ad una frequenza fissa per ciascun punto della curva. I parametri monitorati nel tempo sono G' (modulo elastico o modulo di accumulo) e δ (angolo di fase tra sforzo di taglio e deformazione di taglio). La caratteristica più importante estrapolata da queste curve è il Setting Time (ST), cioè il tempo necessario affinché il materiale passi da una condizione fluida o semifluida ad uno stato reticolato, applicando una rampa di temperatura da 23°C a 100°C.

Per la preparazione del campione sono stati pesati e miscelati base e catalyst, a cui è stato poi applicato il vuoto in campana da vuoto. Successivamente il gel è stato caricato sul piatto inferiore del reometro ed è stato abbassato il piatto superiore per rifinire i bordi del campione, in modo da assicurare uno spessore uniforme e misure affidabili. Raggiunta la temperatura target dopo 146 s, lo strumento registra le variazioni strutturali del materiale mentre avviene la reazione di reticolazione.

All'inizio del test, i materiali si comportano da fluidi, con $\tan \delta$ elevato e G' basso. All'aumentare del tempo, le reazioni di reticolazione causano un incremento progressivo di G' e una riduzione di $\tan \delta$. Il momento in cui si verifica il crossover tra G' e G'' , ovvero quando $\tan \delta < 1$, definisce il punto di gel, segnalando la transizione da un comportamento viscoso a uno prevalentemente elastico e l'inizio della strutturazione del reticolo.

Procedendo nella prova, le curve raggiungono un plateau che rappresenta la rigidità finale del materiale e permette di prevederne il comportamento in condizioni applicative reali.

Il test simula in laboratorio il comportamento del gel nelle condizioni di utilizzo, fornendo informazioni fondamentali sul tempo di lavorabilità, sul momento di indurimento e sulla rigidità finale del materiale.

Durante la reticolazione che avviene con la reazione di idrosililazione, la miscela di base e catalyst passa dalla condizione di liquido viscoelastico ad un solido viscoelastico passando per il gel point, fase nella quale il materiale è costituito da un'unica grande macromolecola, un network che si estende lungo tutto il volume del campione.

La distinzione tra una macromolecola (o network) esattamente al punto di gel e la stessa struttura oltre il punto di gel risiede principalmente nella sua maturità strutturale e nella sua risposta meccanica all'equilibrio.

La differenza più netta riguarda la capacità del network di sostenere uno stress in modo permanente:

- al punto di gel (Gel Critico): il network ha appena raggiunto la "soglia di percolazione", ovvero si estende su tutto il campione, ma è ancora infinitamente debole. In questo stato, il modulo elastico di equilibrio è pari a zero ($G_{\infty}=0$); il materiale non è ancora un vero solido;
- oltre il punto di gel: man mano che la reazione procede, una frazione sempre maggiore di molecole si unisce al network "infinito", rafforzandolo. Il modulo di equilibrio diventa positivo ($G_{\infty}>0$) e cresce progressivamente con l'aumentare dei legami trasversali. Lo stress non può più rilassarsi completamente e il materiale acquisisce una rigidità solida misurabile.

Cambia anche la dinamica con cui il network rilassa lo stress a seguito di una deformazione applicata:

- al punto di gel: il tempo di rilassamento più lungo diverge e diventa infinito. Il rilassamento dello stress segue una legge di potenza "auto-similare" ($G(t) \approx t^{-n}$), il che significa che il materiale non ha una scala temporale caratteristica;
- oltre il punto di gel: una volta superato il punto critico, il tempo di rilassamento più lungo inizia a diminuire. Questo accade perché i componenti che prima potevano ancora rilassarsi (come catene libere o estremità pendenti) vengono gradualmente incorporati nel network permanente e bloccati, riducendo il tempo necessario alle parti restanti per raggiungere il nuovo stato di equilibrio

Si differenziano anche per la composizione interna. La composizione interna del materiale infatti evolve:

- al punto di gel: il network infinito è appena nato e coesiste con una grande quantità di cluster finiti e molecole ancora solubili (frazione sol);
- oltre il punto di gel: la frazione gel aumenta a spese della frazione sol. La macromolecola gigante diventa sempre più densa e complessa, mentre la quantità di materiale estraibile o solubile diminuisce progressivamente.

Dal punto di vista reologico, anche la risposta in frequenza del materiale si differenzia:

- al punto di gel: i moduli elastico (G') e viscoso (G'') sono proporzionali tra loro su un ampio intervallo di frequenze, mantenendo un rapporto costante ($\tan \delta$);
- oltre il punto di gel: il modulo elastico (G') inizia a dominare nettamente su quello viscoso (G''), diventando quasi indipendente dalla frequenza alle basse frequenze. Il materiale si sposta dal regime critico per comportarsi come un solido viscoelastico o una gomma.

4.2.2 Test di frequency sweep

Il test di frequency sweep viene effettuato al fine di caratterizzare il comportamento viscoelastico del gel siliconico in relazione alla frequenza di oscillazione applicata.

La prova viene eseguita sul gel siliconico completamente reticolato e portato ad una temperatura di 23°C. Durante il raffreddamento, il materiale ed il tool del piatto superiore contraggono, modificando la forza normale che agisce sul campione. Per garantire misure accurate, si regola il gap (distanza tra i piatti), che inizialmente è pari a 1 mm, in modo da

gravare sul campione con una forza normale prossima a zero. In questo modo vengono evitate precompressioni o tensioni parassite sul campione, evitando la loro influenza sulla misura dei moduli dinamici G' e G'' .

Il test di frequency sweep permette di valutare i parametri viscoelastici G' , G'' e $\tan \delta$ al variare della frequenza di oscillazione, impostando una deformazione oscillatoria molto piccola e costante entro la regione di viscoelasticità lineare (LVR). Il test viene condotto variando la frequenza di oscillazione tra 0,003 Hz e 300 rad/s.

La misura deve essere effettuata a frequenze sufficientemente basse (tipicamente tra 0.01 e 0.1 rad/s) affinché i contributi viscosi transitori abbiano il tempo di rilassarsi, isolando così la risposta elastica pura della struttura reticolata permanente. Se G' venisse misurato a frequenze troppo alte, includerebbe anche la resistenza viscosa degli entanglements, sovrastimando la densità di reticolazione reale.

Il test permette di ottenere:

- La curva di G' , cioè il modulo elastico o di immagazzinamento (storage modulus), che rappresenta la componente elastica del modulo e misura l'energia che il materiale accumula;
- La curva di G'' , cioè il modulo viscoso o di perdita (loss modulus), che rappresenta la componente viscosa e misura l'energia che viene dissipata sotto forma di calore durante la deformazione;
- La curva di η^* , cioè la viscosità complessa, la quale rappresenta la resistenza del materiale alla deformazione quando viene sottoposto ad una sollecitazione oscillatoria;
- La curva di $\tan \delta$, cioè la tangente dell'angolo di fase, chiamata anche fattore di perdita, dato dal rapporto tra il modulo viscoso G'' e il modulo elastico G' , che indica il comportamento del materiale, con valori inferiori a 1 che indicano un comportamento prevalentemente elastico, mentre valori superiori a 1 sono associati a una risposta principalmente viscosa.

4.2.3 Test di stress relaxation

Il test di stress relaxation (rilassamento dello sforzo) viene utilizzato per analizzare il comportamento viscoelastico di un materiale sottoponendo il campione ad una fase di deformazione costante, consentendo di andare a determinare la densità di reticolazione del gel siliconico analizzato. Questo metodo di prova viene utilizzato principalmente per esaminare polimeri non reticolati chimicamente e non caricati, ma è anche adatto per valutare il

comportamento di polimeri reticolati chimicamente, gel e dispersioni che mostrano un network di forze chimico-fisiche.

La prova consiste nella rapida applicazione al campione di una deformazione istantanea e nel seguire l'evoluzione nel tempo del modulo istantaneo $G(t)$, rapporto dello sforzo τ sulla deformazione imposta γ (figura 29). L'andamento dello sforzo τ è identico a quello di $G(t)$, è semplicemente scalato per il fattore moltiplicativo dello strain γ . I reometri moderni consentono di applicare la deformazione in maniera quasi istantanea, con tempi di raggiungimento del valore target ben inferiori al decimo di secondo.

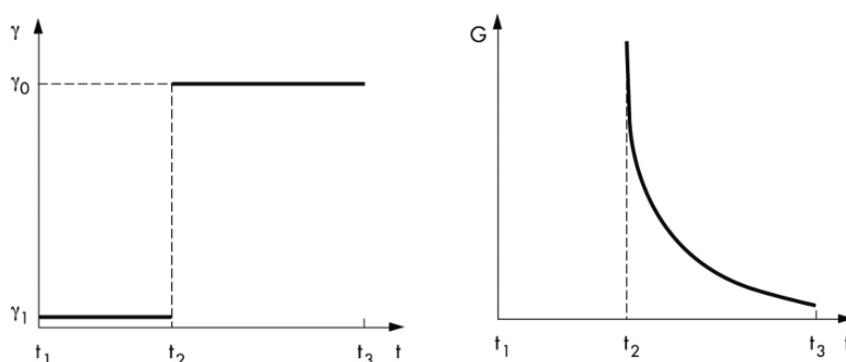


Figura 29: il grafico a sinistra mostra l'applicazione della deformazione istantanea "a gradino" e il grafico a destra il profilo di risposta del modulo istantaneo G nel corso della prova di stress relaxation

Il test deve essere condotto in regime viscoelastico lineare, perciò il valore dello strain imposto non deve superare una determinata soglia che dipende da quanto è strutturato il materiale in esame. Nel caso specifico dei gei siliconici, il valore di deformazione istantanea applicata è pari al 5%. La durata del test è variabile in base al tempo di rilassamento del materiale analizzato; in ogni caso è necessario attendere il raggiungimento del valore di plateau per un solido viscoelastico oppure la soglia di misura del reometro nel caso di un fluido viscoelastico (idealmente $G(t)=0$). Per migliorare la riproducibilità del test, durante la sua esecuzione è consigliabile preconditionare il campione con uno strain ben più piccolo di quello di misura, in modo da livellare eventuali tensioni interne al campione (dovute al caricamento del campione o a misure precedenti) che possono influire nella fase di misura.

Il modello meccanico che meglio si appresta a descrivere il comportamento viscoelastico durante un esperimento di stress relaxation è il modello generalizzato di Maxwell, mostrato in figura 30, dove con η_k e G_k vengono indicati rispettivamente la viscosità dello smorzatore e la costante della molla di ciascuno degli elementi di Maxwell posti in parallelo.

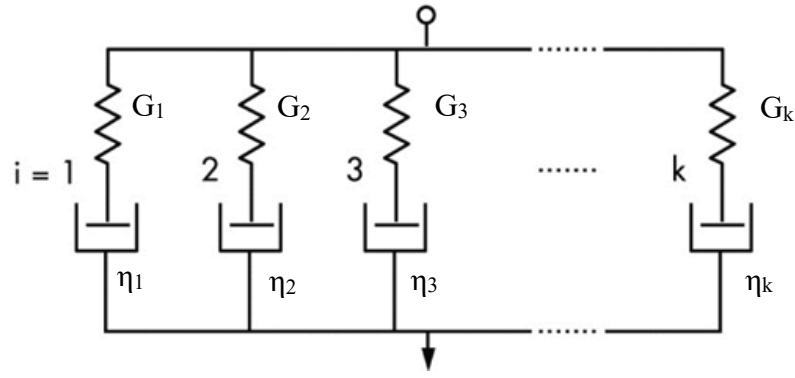


Figura 30: modello di Maxwell generalizzato

La rappresentazione matematica del modello di Maxwell generalizzato è la serie di Prony, la cui forma più generale può essere scritta come:

$$G(t) = G_e + \sum_{k=1}^n g_k e^{-\frac{t}{\tau_k}}$$

dove G_e è il modulo di equilibrio. L'insieme dei modi $\{g_k, \tau_k\}_{k=1}^n$ costituiscono lo spettro di rilassamento discreto, dove g_k indica la forza del modo k -esimo caratterizzato dalla scala temporale di rilassamento τ_k . $G_e > 0$ per i solidi e $G_e = 0$ per i liquidi. Nel modello generalizzato di Maxwell, i valori di τ_k sono legati ai valori della forza della molla e della viscosità dello smorzatore di ciascuno degli elementi connessi in serie:

$$\tau_k = \frac{\eta_k}{G_k}$$

Dallo spettro di rilassamento discreto $\{g_k, \tau_k\}_{k=1}^n$ è possibile calcolare i moduli $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ con $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ dalle formule riportate di seguito, ed ottenere così uno spettro in frequenza dei moduli di accumulo $G'(\omega)$ e di dissipazione $G''(\omega)$:

$$G'(\omega) = \sum_k \frac{g_k \omega^2 \tau_k^2}{1 + \omega^2 \tau_k^2} + G_e$$

$$G''(\omega) = \sum_k \frac{g_k \omega \tau_k}{1 + \omega^2 \tau_k^2}$$

Per ottenere la curva di rilassamento dello sforzo, viene acquisito un certo numero di punti a spaziatura logaritmica, il quale permette di avere punti molto ravvicinati all'inizio del rilassamento e via via più distanziati man mano che il rilassamento progredisce. In tal modo è possibile cogliere informazioni anche sui tempi di rilassamento più brevi. Al termine della prova, il software Rheocompass fornisce il valore di $G(t)$ a 0,1 secondi e il valore di $G(t)$ residua, il quale indica che il gel presenta un network reticolato che non rilassa mai del tutto.

4.3 Peel test a 90°

Il peel test a 90° è un metodo fisico che si applica per la valutazione della forza di adesione dei gel siliconici a diversi substrati, solitamente acciaio o carta Bristol. Il test viene effettuato al dinamometro Zwick Roell separando dal substrato una striscia di gel siliconico appositamente preparata, mantenendo a 90 gradi l'angolo di distacco tra la superficie del substrato e la striscia adesiva. In questo caso, per testare l'adesione dei gel siliconici sviluppati, è stato adottato come substrato un lamierino di acciaio ricoperto con carta Bristol, caratterizzata da una moderata rugosità e da proprietà superficiali più rappresentative delle condizioni applicative rispetto all'acciaio.

La striscia adesiva è stata preparata stendendo uno strato dello spessore di 150 µm della miscela di base e catalyst ancora fluida su un supporto di poliuretano (*figura 31*) che, successivamente alla reticolazione, è stato rinforzato con del nastro adesivo per evitare la deformazione del supporto durante la trazione (*figura 32*). La reticolazione del gel avviene in stufa a 130°C per 10 minuti.

Sul gel reticolato è stato applicato un liner di politene per proteggerlo durante le successive fasi di preparazione dei provini.

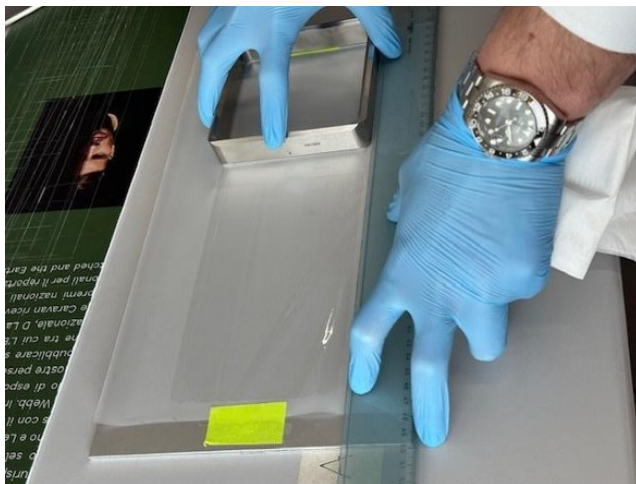


Figura 31: stesura del gel siliconico su film di poliuretano



Figura 32: applicazione del nastro adesivo

La striscia adesiva è stata poi tagliata in più provini della dimensione di circa 200 mm di lunghezza e 25 mm di larghezza, dimensioni scelte sulla base della norma ISO 29862:2024, tramite l'utilizzo di una apposita dima di acciaio.

I provini ottenuti sono stati applicati sui substrati di carta Bristol, rimuovendo il liner di politene, e pressati con un rullo di gomma da 2 kg ad una velocità di circa 1 cm/s. Dopo aver atteso 30 minuti, i provini sono stati sottoposti a trazione al fine di misurare la forza di adesione.

Per eseguire la prova di peel a 90° al dinamometro è stato utilizzato un apposito tool, caratterizzato superiormente da una morsa mobile che permette di fissare un'estremità del provino a 90° rispetto alla superficie del substrato e inferiormente da rulli che permettono lo scorrimento del lamierino sul quale è applicato il provino (*figura 33*).



Figura 33: tool per l'esecuzione del peel test a 90°

Il lamierino è stato posizionato sui rulli e l'estremità libera del provino è stata fissata alla morsa, come mostrato in *figura 34*. La macchina di prova è stata azionata ad una velocità uniforme di pelatura di $(5,0 \pm 0,2)$ mm/s.

Prima di eseguire la trazione vera e propria, viene applicato un precarico di 0,10 N al provino per permettere l'estensione del lembo del cerotto pinzato alla morsa. Successivamente inizia il test, durante il quale il provino viene trazonato e si stacca dalla superficie del substrato (*figura 35*). Al termine della prova viene fornito il carico medio su 25 mm, pari alla larghezza del provino. Il valore di forza di adesione è espresso come media dei singoli valori ottenuti su 4 provini, fornito quindi in N/25 mm.

Si possono osservare due modalità di distacco del provino dalla superficie del substrato:

- Distacco adesivo: si verifica quando il gel siliconico si stacca completamente dal substrato senza lasciare residui;
- Distacco coesivo: avviene quando il gel si distacca dal substrato lasciando alcuni residui.



Figura 34: posizionamento del provino

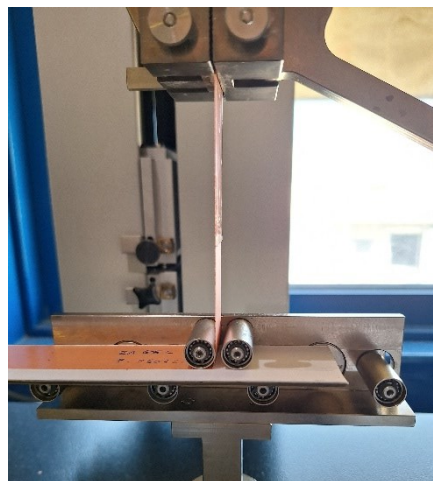


Figura 35: distacco del provino dal substrato

4.4 Tack test

Il tack test è un metodo che si applica per la valutazione del lavoro di adesione dei gel siliconici, inteso come l'energia necessaria a separare il gel dalla superficie di contatto. Il test viene effettuato al reometro rotazionale MCR 302 di Anton Paar, utilizzando una geometria a piatti paralleli, di cui quello superiore avente diametro pari a 25 mm. Il gel siliconico è stato preparato miscelando base e catalyst in rapporto 1:1. La miscela è stata successivamente sottoposta a degasaggio in campana da vuoto, al termine del quale circa 3 ml di gel ancora fluido sono stati posizionati sul piatto inferiore del reometro (*figura 36*).



Figura 36: posizionamento del gel siliconico sul piatto inferiore del reometro

Il tack test è stato eseguito mediante l'impiego del template dedicato, il quale comprende una sequenza di operazioni automatizzate volte a garantire la riproducibilità del test. La sequenza di fasi prevede il riscaldamento dei piatti del reometro a 100°C, il mantenimento della temperatura per 15 minuti al fine di consentire la reticolazione completa del gel, la discesa ad una temperatura di 23°C e la permanenza a questa temperatura per 5 minuti per avere un raffreddamento completo del gel. Successivamente il piatto superiore del reometro si abbassa ad una velocità di 0,05 mm/s, arrivando a contatto con la superficie del gel (*figura 37*), fino al raggiungimento di una forza normale pari a 19,6 N. È stato scelto questo valore di forza poiché, dalla letteratura, nell'esecuzione del tack test deve essere applicata una pressione di 40 kPa da parte del piatto superiore, che corrisponde a 0,04 N/mm², sulla superficie del gel di 490 mm², pari alla superficie del piatto inferiore sul quale si distende completamente il gel.

$$0,04 \frac{N}{mm^2} \cdot 490 mm^2 = 19,6 N$$

Una volta raggiunta questa forza, il piatto superiore del reometro si alza leggermente fino a raggiungere una forza normale pari a circa 0,5 N che viene mantenuta per un minuto. In seguito, il piatto si alza ad una velocità di 0,5 mm/s (*figura 38*), ritornando alla sua posizione iniziale, e lo strumento fornisce la forza normale, espressa in N, in funzione dell'allungamento, espresso in mm. Calcolando poi l'integrale dell'area sottesa alla curva forza-allungamento si ottiene il lavoro di adesione del gel siliconico, espresso in Joule.

Per ogni gel, il lavoro di adesione è stato ottenuto come media di 3 prove.

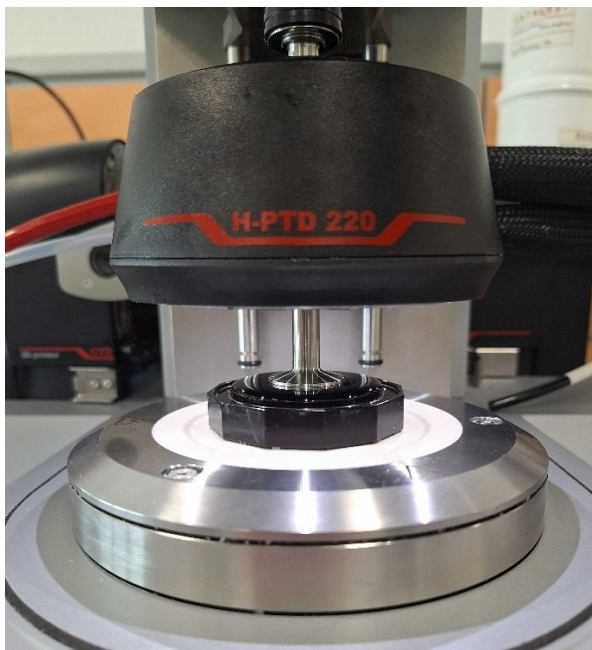


Figura 37: contatto del piatto superiore del reometro con il gel siliconico

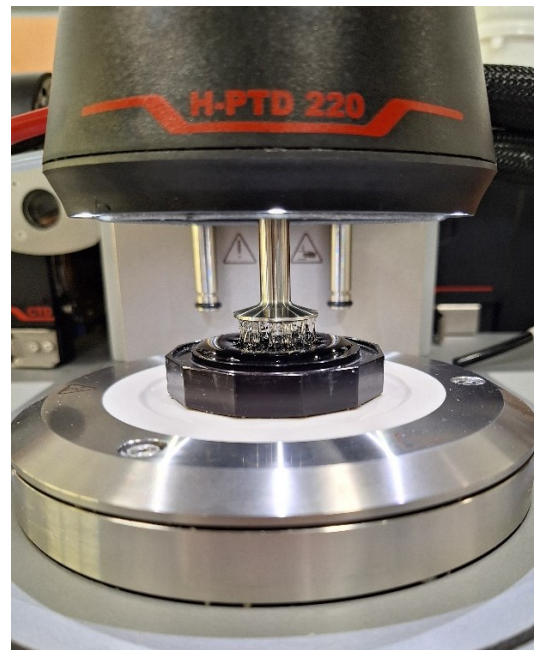


Figura 38: risalita del piatto superiore

CAPITOLO V: RISULTATI SPERIMENTALI

5. Risultati sperimentali

In questo capitolo vengono presentati e discussi i risultati sperimentali ottenuti dalle prove condotte sui diversi gel siliconici sviluppati. In particolare, sono riportati i dati ottenuti dalle prove di penetrazione con cono, dalla caratterizzazione reologica, dalle prove di peel a 90° e dal tack test. Per un'esposizione più chiara dei dati, il capitolo è stato suddiviso in tre sottocapitoli distinti, ciascuno dedicato a una delle famiglie formulate nell'ambito del presente lavoro: famiglia A, famiglia B e famiglia C.

5.1 Famiglia A

Di seguito vengono riportati e discussi i dati ottenuti dalle prove effettuate sui gel appartenenti alla famiglia A, nella quale si è partiti dalla formula standard sviluppata da Zhermack per applicazioni commerciali e da cui sono state poi sviluppate quattro varianti modificando selettivamente alcuni componenti.

5.1.1 Cone penetration

I valori di cone penetration dei gel analizzati, espressi in 1/10 mm, sono riportati nella *Tabella 8*. Tale parametro fornisce una misura indiretta della consistenza del materiale: all'aumentare della profondità di penetrazione diminuisce la durezza del gel, mentre valori più contenuti indicano una maggiore resistenza alla deformazione.

Dall'analisi dei risultati emerge come la composizione della formulazione influenzi significativamente la durezza dei gel siliconici. In particolare, rispetto alla formulazione di riferimento **A1**, l'incremento del contenuto di resina nel **gel A3** comporta un aumento della profondità di penetrazione e quindi una diminuzione della durezza del materiale. Al contrario, la completa rimozione della resina (**gel A2**) determina una riduzione della penetrazione del cono, evidenziando un incremento della durezza del gel. Tali risultati suggeriscono che la resina contribuisca a conferire maggiore morbidezza alla formulazione. Poiché la resina metil-terminata non è coinvolta nella reazione di idrosililazione, essa non contribuisce alla formazione della struttura reticolata, ma rimane fisicamente incorporata all'interno della matrice. La sua presenza aumenta il volume occupato da componenti non reattivi e riduce l'efficienza delle interazioni tra le catene polimeriche, generando una rete meno compatta e caratterizzata da una maggiore libertà conformazionale. Questo si traduce in una diminuzione della rigidità del gel e in un conseguente aumento della profondità di penetrazione del cono.

Il **gel A5** presenta il valore di *cone penetration* più elevato tra tutti i campioni analizzati, risultando pertanto il più morbido. Questo comportamento può essere attribuito all'aumento della quantità di reticolante e del conseguente rapporto di reazione. In tali condizioni, una parte dei gruppi Si-H risulta in eccesso e reagisce con un solo gruppo vinilico, formando catene pendenti (*dangling chains*) che non contribuiscono efficacemente alla formazione di collegamenti tra catene polimeriche. La connettività della rete tridimensionale risulta quindi ridotta, con conseguente diminuzione della durezza del materiale.

Diversamente, nel **gel A4**, caratterizzato da un maggiore contenuto di polimero siliconico, si osserva una diminuzione della profondità di penetrazione rispetto alla formulazione di riferimento. Questo comportamento indica un incremento della durezza del gel, attribuibile a una maggiore densità di catene polimeriche all'interno del reticolo, che determina una superiore resistenza alla deformazione e alla penetrazione del cono.

Famiglia A					
Gel	A1	A2	A3	A4	A5
Note	std (3,30% resina)	no resina	4,80% resina	10% VPS 0,2K	1,16% reticolante
RR	5,76	5,67	5,80	4,84	6,21
Cone penetration [1/10 mm]	185	175	210	145	250

Tabella 8: valori ottenuti dal test di cone penetration sui gel della famiglia A

5.1.2 Caratterizzazione reologica

La caratterizzazione reologica è stata effettuata tramite le prove di time sweep con rampa di temperatura, frequency sweep e stress relaxation, per ottenere informazioni riguardanti la struttura del network polimerico dei gel siliconici analizzati.

I risultati ottenuti, illustrati nella *Tabella 9*, sono stati riportati in termini di valori di G' , misurato in Pascal, e di valori di $\tan \delta$, coefficiente adimensionale.

Il modulo di accumulo G' viene riportato alla frequenza angolare di 0,003 rad/s poiché rappresenta il comportamento dei materiali a frequenze molto basse, che simulano quindi tempi molto lunghi, lasciando così il tempo alle catene polimeriche di rilassare. In un gel, tuttavia, le catene sono collegate permanentemente in un network infinito che non può rilassarsi completamente. Per questo motivo, a frequenze molto basse, la curva di G' non scende a zero come nei liquidi, ma raggiunge un valore costante chiamato modulo di equilibrio o di plateau. Questo valore, che è quindi quello fornito nei risultati, è proporzionale al numero di catene

elasticamente attive nel network. All'aumentare del valore di G' quindi aumenta la densità di reticolazione del materiale.

La prova di time sweep con rampa di temperatura permette di valutare la cinetica di reticolazione del materiale, valutando come il materiale passi da uno stato di liquido poco strutturato ad un network gelificato. Dal grafico ottenuto da questo test, qui riportato per il gel A4 (figura 39) ma che risulta essere simile per tutti i gel analizzati, si osserva infatti l'andamento dei moduli G' e G'' . Inizialmente la curva di G'' risulta essere superiore rispetto a G' , rappresentando la situazione di un fluido viscoelastico; successivamente si osserva un incrocio tra le due curve che rappresenta il gel point, ovvero il momento in cui nel materiale inizia a formarsi il network; da qui in poi G' è superiore rispetto a G'' , rappresentando la situazione di un solido viscoelastico.

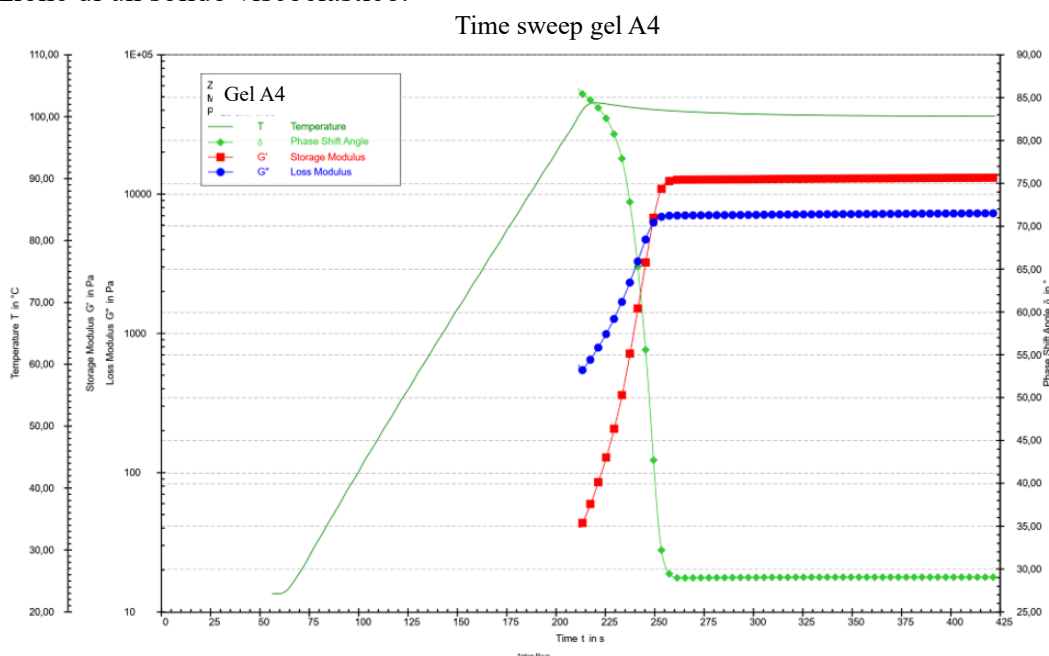


Figura 39: curva di reattività del gel A4

Dall'analisi dei risultati ottenuti con il test di frequency sweep, si osserva che il **gel A5** ha la minore densità di reticolazione, mostrando il valore di G' alle basse frequenze inferiore. Il **gel A4** mostra invece la maggiore densità di reticolazione tra i gel della famiglia A. Dai grafici ottenuti nel test di frequency sweep (figura 40), si nota che il **gel standard A1** mostra un andamento parallelo delle curve di G' e G'' su tutto il range di frequenze analizzato, segno che le caratteristiche di elasticità e dissipatività rimangono costanti su un ampio range di velocità di deformazione. Questo comportamento è tipico dei gel vicini al punto di gel critico. Anche il gel A5 mostra un andamento parallelo delle curve, e quindi un comportamento vicino al gel point, ma con un plateau che presumibilmente si verificherà a frequenze molto più basse rispetto, ad esempio, al gel A4, per il quale invece il plateau inizia a frequenze più alte e che si

può già intravedere nella curva illustrata in *figura 40*. Tutti questi gel non sono quindi gel al punto critico, ma sono vicini a questa condizione.

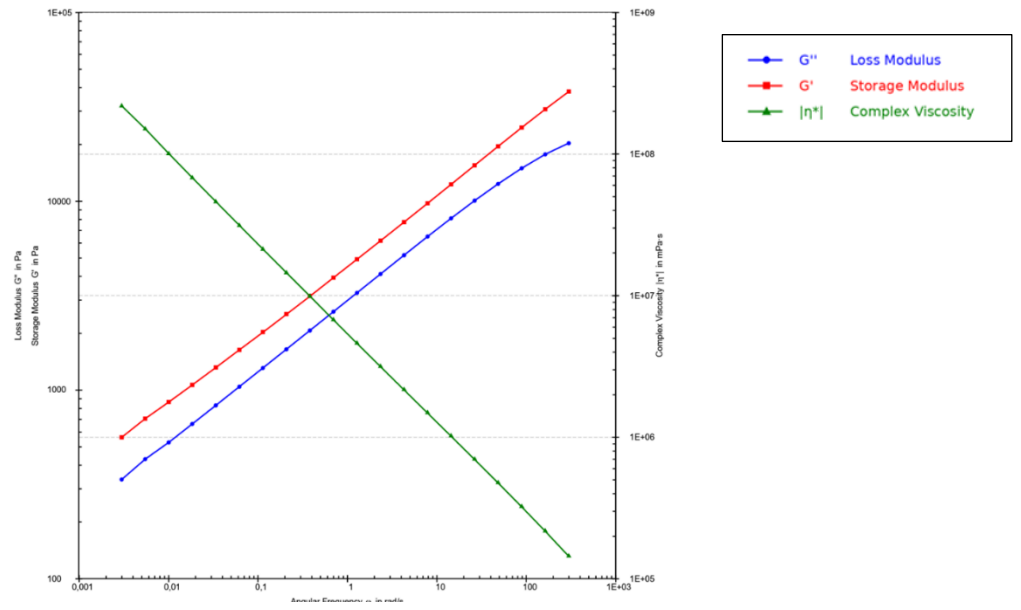
Per quanto riguarda invece il valore di $\tan \delta$ ottenuto, si osserva che, in accordo con i risultati ottenuti per G' , il gel A4 mostra il valore più basso tra quelli della famiglia di gel oggetto di studio, mentre il gel A5 presenta il valore più alto. Questo dimostra che il primo avrà un network maggiormente elastico, caratterizzato da un più basso peso molecolare tra i crosslink, capace di immagazzinare più energia di quanta ne dissipi. Questo si traduce in una maggiore durezza del materiale, come dimostrato con la prova di cone penetration, e una minore capacità di bagnamento delle superfici, come è stato confermato con le prove di peel test a 90° e di tack test. Al contrario invece, il gel A5, avendo una minore densità di reticolazione, è caratterizzato da una maggiore dissipazione di energia causata dal maggior peso molecolare tra i crosslink, che si traduce in una migliore conformabilità del materiale alla superficie del substrato e una maggior capacità di bagnamento.

Relativamente alla presenza di resina nei gel sviluppati, dalla *tabella 9* si osserva come un suo maggiore contenuto nella formulazione, come nel caso del **gel A3**, porti ad una riduzione del valore di G' alle basse frequenze e quindi ad una minore densità di reticolo rispetto alla formula standard. La resina, che presenta terminazioni metiliche, non è coinvolta nella reazione di reticolazione, ma causa un effetto di diluizione sulla concentrazione dei gruppi reattivi portando alla generazione di un reticolo meno denso, caratterizzato da un valore di $\tan \delta$ più elevato. Quest'ultimo comporta una maggiore dissipazione di energia e una migliore capacità di adattarsi al substrato su cui il materiale viene applicato.

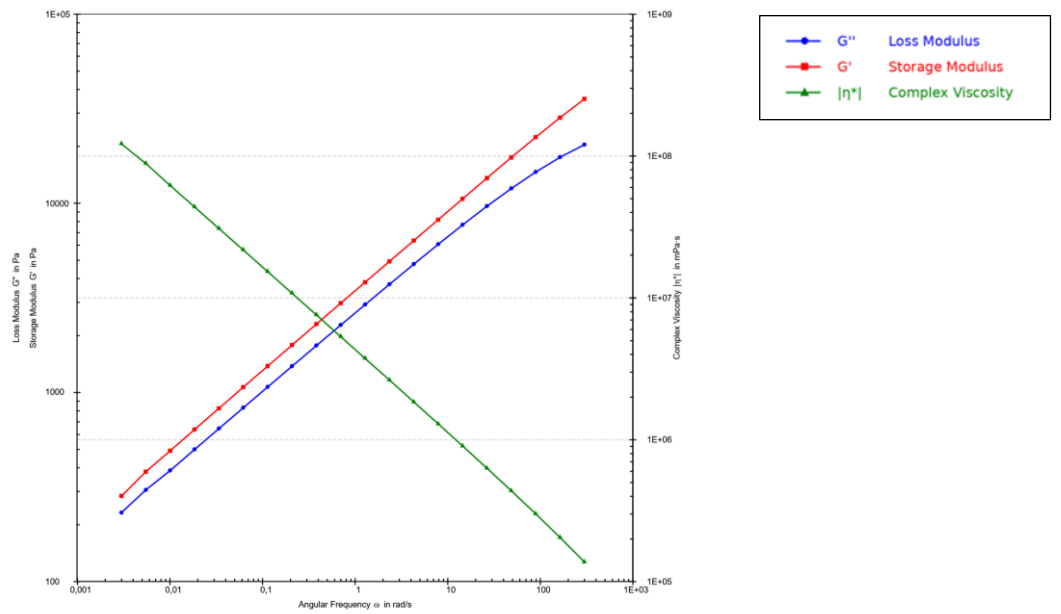
Famiglia A					
Gel	A1	A2	A3	A4	A5
Note	std (3,30% resina)	no resina	4,80% resina	10% VPS 0,2K	1,16% reticolante
G' [Pa] @ 0,003 rad/s	562	537,6	360	1622	283,6
$\tan \delta$	0,598	0,634	0,740	0,324	0,817
G residuo [Pa]	173	86,45	55,60	-	59,40

Tabella 9: parametri reologici ottenuti dalla caratterizzazione dei gel della famiglia A

Frequency sweep gel A1



Frequency sweep gel A5



Frequency sweep gel A4

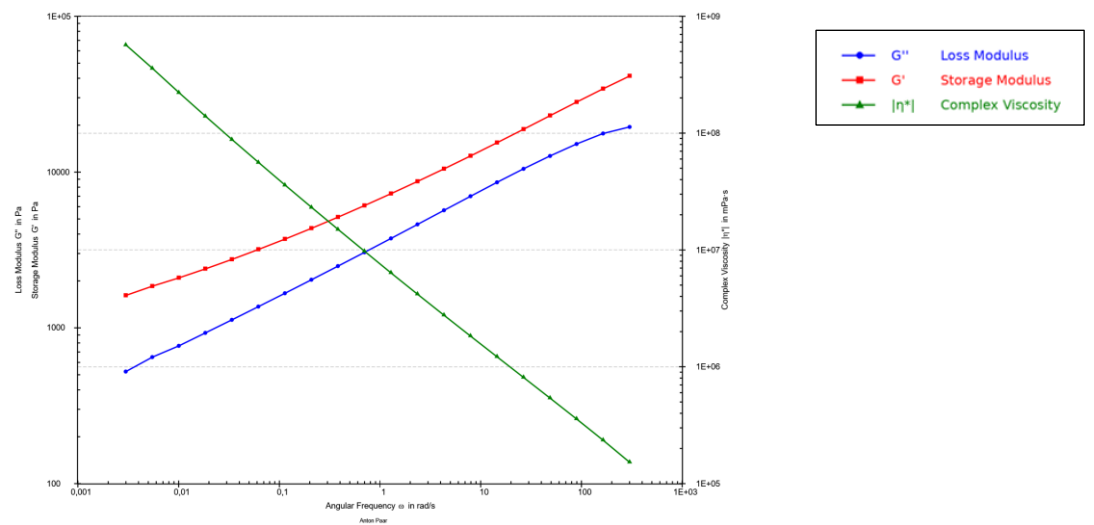
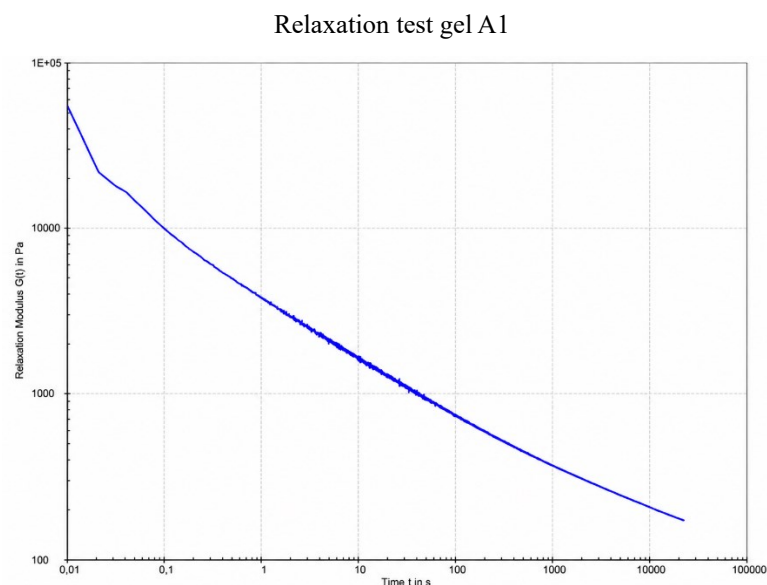


Figura 40: andamento di G' e G'' ottenuto dal test di frequency sweep per i gel A1, A5 e A4

Dal test di rilassamento delle tensioni effettuato sui gel A1 ed A5 è stato ricavato il valore di G residuo, misurato in Pascal, ovvero il modulo di rilassamento a taglio che il materiale conserva al termine del rilassamento, quando la maggior parte delle tensioni indotte dalla deformazione imposta sul materiale sono ormai state dissipate, e che viene quindi misurato al termine della prova. Il G residuo rappresenta quindi la componente elastica permanente del network polimerico, ossia il contributo di rigidità che permane dopo la dissipazione delle componenti viscoelastiche più rapide e che può essere associato al grado di reticolazione del materiale. Minore è il valore di G residuo ottenuto e meno reticolata sarà la struttura del materiale, caratterizzato da una maggiore componente viscosa e quindi una più alta dissipazione di energia. Per il gel A5 è stato infatti ottenuto un valore di G residuo pari a 59,4 Pa, mentre per il gel A1 un valore pari a 173 Pa, risultati in accordo con quelli ottenuti precedentemente e che confermano la minore reticolazione del primo gel e la conseguente maggiore dissipazione di energia.

In questo caso, la curva di $G(t)$ in funzione del tempo in scala doppio logaritmica, mostra un andamento pressoché rettilineo lineare per entrambi i gel, come illustrato in *figura 41*, con un plateau, rappresentante il raggiungimento dell'equilibrio viscoelastico, che verrà raggiunto a tempi molto alti e di conseguenza non osservabile dai grafici, i quali si fermano a 22000 secondi. Questo andamento delle curve indica un comportamento che segue la legge di potenza $G(t) \sim S \cdot t^{-n}$, con un rilassamento detto *auto-similare*, tipico dei materiali vicini al punto di gel critico.



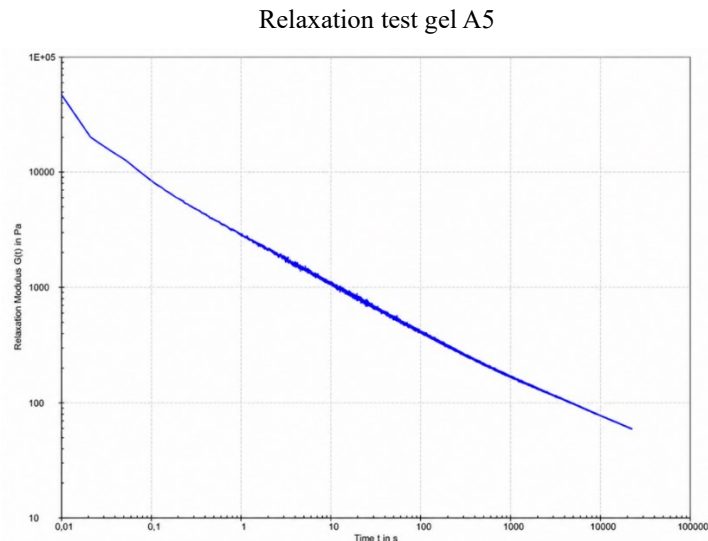


Figura 41: andamento di $G(t)$ in funzione del tempo in scala doppio logaritmica ottenuto dalla prova di rilassamento delle tensioni per i gel A1 ed A5

Inoltre, dal confronto tra i valori di G' alle basse frequenze ottenuto dal test di frequency sweep e il valore di G residuo che deriva dalla prova di stress relaxation, si osserva che questi dati, che dovrebbero avere in linea teorica una differenza poco marcata, hanno uno scarto molto alto, segno del fatto che il rilassamento delle tensioni vede processi di rilassamento più lenti che il frequency sweep non riesce a catturare perché non scende a frequenze sufficientemente basse, non avendo quindi il tempo di mostrare il rilassamento completo del materiale.

5.1.3 Peel test a 90°

Il test di peel a 90° ha consentito di valutare la forza di adesione dei diversi gel siliconici ad un substrato di carta Bristol, fornendo i valori di adesione dei gel in N su 25 mm di larghezza del provino. Dai risultati ottenuti, illustrati nella *Tabella 10*, si può notare che la rimozione della resina dalla formulazione di riferimento (**gel A1**), come nel caso del **gel A2**, determina una diminuzione della forza di adesione. Questo comportamento suggerisce che la resina contribuisca positivamente al *peel*, favorendo le interazioni tra il gel e il substrato e promuovendo un contatto interfacciale più efficace.

Al contrario, l'incremento del contenuto di resina nel **gel A3** non comporta un aumento apprezzabile della forza di adesione rispetto alla formulazione standard. Tale risultato indica che, oltre una determinata concentrazione, l'effetto positivo sulla capacità di bagnare la superficie del substrato non ha più effetto e la presenza di ulteriore resina non determina un incremento significativo delle interazioni interfacciali disponibili, suggerendo il raggiungimento di una condizione prossima alla massima adesione ottenibile sul substrato impiegato. Il **gel A4** esibisce una forza di adesione molto più bassa rispetto al riferimento,

dimostrando come un reticolo a più alta densità di reticolazione e quindi più rigido, limiti la capacità del gel di conformarsi alle asperità superficiali del substrato, riducendo l'area di contatto effettiva e, di conseguenza, la forza di adesione. Infine, il **gel A5** presenta il valore di *peel* più elevato tra i campioni analizzati. L'aumento della percentuale di reticolante determina infatti una riduzione della durezza del materiale, probabilmente associata alla formazione di un maggior numero di catene pendenti che non contribuiscono efficacemente alla connettività della rete o anche alla formazione di loop intramolecolari elasticamente inattivi. La maggiore deformabilità del gel favorisce l'adattamento alla superficie del substrato e incrementa le interazioni interfacciali, determinando un sensibile aumento della forza richiesta per il distacco.

Famiglia A					
Gel	A1	A2	A3	A4	A5
Note	std (3,30% resina)	no resina	4,80% resina	10% VPS 0,2K	1,16% reticolante
RR	5,76	5,67	5,80	4,84	6,21
Peel Bristol [N/25 mm]	2,783	1,518	2,730	1,187	4,140

Tabella 10: valori di peel ottenuti dal peel test a 90° eseguito sui gel della famiglia A

5.1.4 Tack test

Il tack test ha consentito di valutare il lavoro di adesione dei gel siliconici, inteso come l'energia necessaria a separare il gel dalla superficie di contatto, i cui valori sono forniti in mJ. Il lavoro di adesione negli adesivi morbidi siliconici è costituito da due contributi: il lavoro di adesione termodinamico, legato alle interazioni chimico-fisiche tra le due superfici governate dalle relative tensioni interfacciali, e il lavoro dovuto al contributo dissipativo degli sforzi interni al materiale che si creano durante la fase di distacco. Quest'ultimo è preponderante e decisivo nel regolare l'adesione. Maggiore è il lavoro di adesione ottenuto e più elevata sarà l'energia richiesta dal gel per essere separato dal substrato, rappresentato dal piatto superiore del reometro, evidenziando una maggiore capacità adesiva del gel. Dai dati ottenuti, riportati nella *Tabella 11*, si può osservare come i valori del lavoro di adesione abbiano lo stesso andamento dei valori di forza di adesione determinati con il peel test a 90°, poiché le due prove risultano essere correlate, condividendo lo stesso meccanismo di fondo, cioè la formazione e la rottura di un contatto adesivo tra il gel e il substrato. Anche in questo caso, infatti, si nota come l'eliminazione della resina (**A2**) porti ad un lavoro di adesione più basso rispetto allo standard, mentre un incremento della sua percentuale (**A3**) non causi variazioni significative nel valore del lavoro di adesione, per le stesse motivazioni illustrate nel paragrafo 5.1.4. Allo stesso modo,

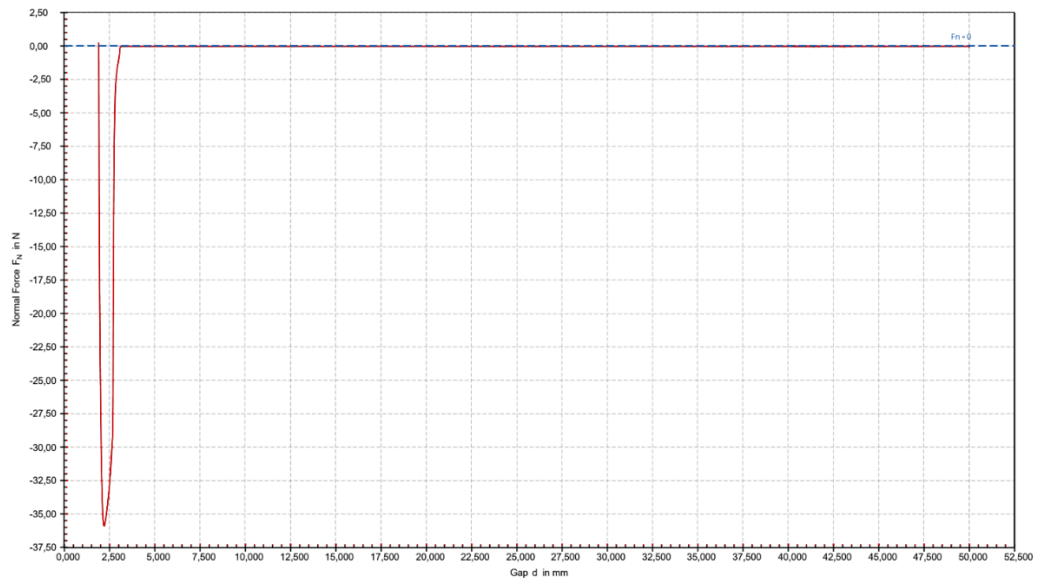
aumentando la percentuale di polimero vinil-terminato nella formulazione (**A4**), il lavoro di adesione diminuisce notevolmente, poiché per un materiale più reticolato e rigido è necessaria una quantità minore di energia per la separazione del gel dal substrato. Per il **gel A5** si osserva un aumento del lavoro di adesione, poiché un rapporto di reazione più alto rende il gel più cedevole e le catene pendenti, generate dall'eccesso di reticolante, agiscono come punti di ancoraggio molecolare che, durante la fase di distacco dalla superficie di contatto, devono essere disimpegnate, contribuendo alla maggiore dissipazione di energia.

Famiglia A					
Gel	A1	A2	A3	A4	A5
Note	std (3,30% resina)	no resina	4,80% resina	10% VPS 0,2K	1,16% reticolante
RR	5,76	5,67	5,80	4,84	6,21
Lavoro di adesione [mJ]	103,54	85,97	101,03	16,04	128,82

Tabella 11: valori del lavoro di adesione ottenuti dal tack test sui gel della famiglia A

Il lavoro di adesione viene ottenuto tramite il calcolo dell'area sottesa alla curva forza-allungamento che si ottiene durante l'esecuzione del test. Dalla *figura 42*, che mostra l'andamento della curva forza-allungamento dei gel A4 ed A5, si può notare come l'area sottesa alla curva del primo gel sia molto più piccola di quella del secondo gel e come abbia un'ampiezza lungo l'asse delle ascisse molto inferiore, dovuta al distacco anticipato dalla superficie di contatto rispetto al gel che presenta lavoro di adesione maggiore. La grande differenza tra le due aree si concentra nella parte di curva che si estende quasi parallela all'asse dell'allungamento (gap): in questa fase la formazione delle fibrille e il loro contributo alla dissipazione dell'energia elastica accumulata durante l'allungamento è fondamentale per la resistenza al distacco del gel dal piatto superiore del reometro.

Lavoro di adesione gel A4



Lavoro di adesione gel A5

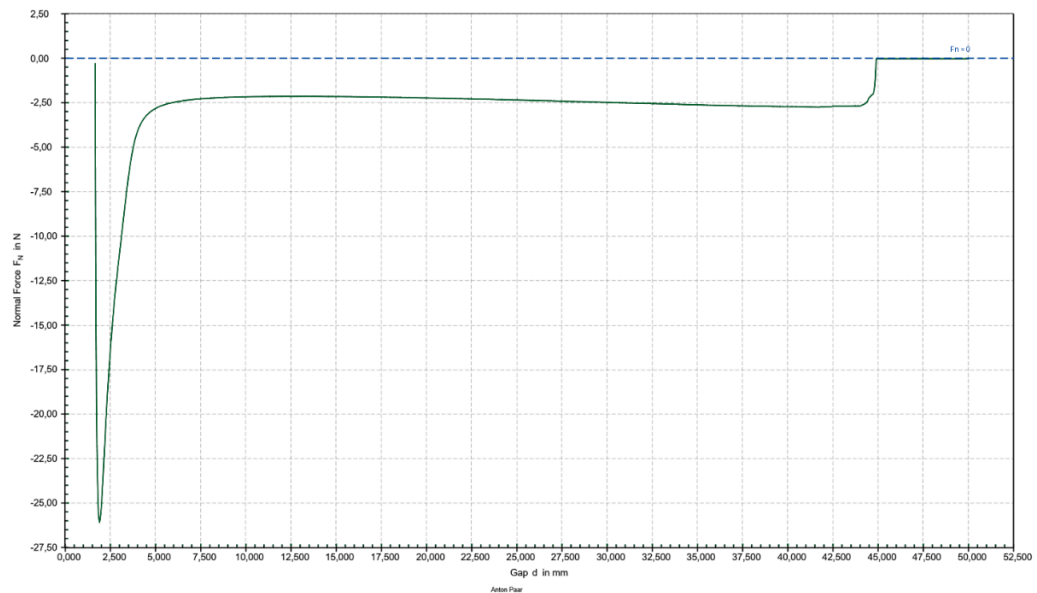


Figura 42: andamento della curva forza-allungamento ottenuta dal tack test per i gel A4 ed A5

5.2 Famiglia B

Di seguito vengono riportati e discussi i dati ottenuti dalle prove effettuate sui gel appartenenti alla famiglia B, suddivisi in famiglia B-gruppo1 e famiglia B-gruppo2, sviluppati con l'obiettivo di investigare l'influenza della tipologia di reticolante sulle proprietà finali del materiale.

5.2.1 Cone penetration

Dall'analisi dei risultati ottenuti dal test di cone penetration per i gel della famiglia B-gruppo1, si può osservare che il reticolante A causa il maggiore incremento di morbidezza del gel rispetto ai reticolanti B e C (Tabella 12). Tale comportamento può essere attribuito alla particolare

struttura del reticolante A, un reticolante a catena corta caratterizzato dalla presenza di gruppi Si-H sia terminali sia distribuiti lungo la catena polimerica. Per questo reticolante, la funzionalità assoluta media, ovvero il numero di gruppi Si-H per molecola, è bassa a causa del suo basso peso molecolare: ciò limita la probabilità di formare nodi elasticamente attivi a più bracci. Questa configurazione porta il reticolante a funzionare prevalentemente come estensore di catena, favorendo anche la formazione di loop elasticamente inattivi. Ne deriva una rete con una minore rigidità strutturale, che consente al materiale di deformarsi più facilmente sotto l'azione del cono e si traduce in valori di *cone penetration* più elevati.

Al contrario, i reticolanti B e C portano alla formazione di gel caratterizzati da una maggiore durezza. In particolare, il reticolante B, essendo caratterizzato da una viscosità superiore rispetto al reticolante C, presenta catene di maggiore lunghezza e una minore densità dei gruppi Si-H in catena poiché ha un contenuto di gruppi Si-H più basso. La maggior lunghezza della catena e l'assenza di gruppi Si-H terminali comporta la minore tendenza a formare loop elasticamente inattivi rispetto al reticolante A e a formare invece punti di reticolazione elasticamente efficaci, con conseguente incremento della rigidità del gel. Il reticolante C è quello che costruisce un network a più alta densità di reticolazione: la lunghezza della catena moderata e l'assenza di gruppi Si-H terminali sono ancora tali da limitare la formazione di loop ma l'elevata densità di gruppi Si-H in catena favorisce la formazione di punti di reticolazione efficaci.

Un comportamento analogo viene osservato anche per la famiglia B-gruppo2 (Tabella 12). I risultati ottenuti per le formulazioni realizzate con i reticolanti B e D (B6 e B5) sono tra loro comparabili, mentre la formulazione B4, realizzata con il reticolante A, risulta nettamente diversa, caratterizzata da un valore di *cone penetration* molto più alto. Anche qui il ruolo della lunghezza della catena e, in particolare, il numero della funzionalità assoluta media del reticolante influisce sulla costruzione del network e sulla sua rigidità, analogamente a quanto discusso in precedenza per la famiglia B-gruppo1.

Famiglia B-gruppo1				Famiglia B-gruppo2		
Gel	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Note	1,30% ret A	2,80% ret B	1,60% ret C	0,60% ret A	1,20% ret D	1,30% ret B
RR	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72
Cone penetration 1/10 mm	185	110	150	310	218	180

Tabella 12: valori ottenuti dal test di *cone penetration* sui gel delle famiglie B-gruppo1 e B-gruppo2

5.2.2 Caratterizzazione reologica

Dall'analisi dei risultati ottenuti sui gel della famiglia B-gruppo1, riportati nella *Tabella 13*, si può notare una differenza molto marcata tra i valori di G' alle basse frequenze ottenuti per i gel B1 e B3. Il primo, infatti, presenta un valore inferiore, correlato quindi ad una minore densità di reticolazione rispetto al secondo. Questo è dovuto alla differenza tra i reticolanti utilizzati nelle due formulazioni: nel gel B1 è impiegato un reticolante a catena molto corta con duplice funzionalità, con gruppi Si-H alle estremità di catena che reagiscono per primi, agendo quindi principalmente come chain extender e con gruppi in catena con bassa probabilità di formare nodi di reticolazione a più bracci, elasticamente attivi. Queste due condizioni contribuiscono a realizzare un network con una maggiore presenza di dangling bonds e loop e, conseguentemente, una densità di reticolazione più bassa. Il gel B3, realizzato con il reticolante C, presenta la maggiore densità di reticolazione, come indicato dai valori più alti di G' alle basse frequenze e di G residuo al test di stress relaxation. L'effetto della maggiore lunghezza di catena rispetto al reticolante A, l'assenza di gruppi terminali e l'elevato contenuto di Si-H in catena consentono al reticolante di sviluppare nodi di reticolazione elasticamente attivi, limitando la formazione di loop e dangling bonds.

La densità di reticolazione ottenuta dal frequency sweep è in accordo con le caratteristiche dei gel ottenute con le altre prove effettuate. Infatti, il gel B1 risulta avere una durezza minore del gel B3, così come una forza di adesione ed un lavoro di adesione maggiori dovuti alla minore reticolazione del materiale che comporta una sua migliore conformabilità alla superficie del substrato su cui viene applicato il materiale.

Dal grafico fornito dalla prova di frequency sweep effettuata sul gel B3 si può osservare che le curve di G' e G'' non sono parallele tra di loro per l'intero range di frequenze analizzato, come illustrato in *figura 43*, e il modulo elastico (G') inizia a dominare nettamente su quello viscoso (G''), diventando quasi indipendente dalla frequenza alle basse frequenze. Questo comportamento è tipico di un materiale ben oltre il gel point, con un comportamento molto simile a quello di un solido viscoelastico o una gomma.

Anche per la famiglia B-gruppo2 si notano diversità nei valori di G' ottenuti per i vari gel, che si traducono in diverse densità di reticolazione dei materiali, con un aumento del valore di G' che porta ad avere una maggiore reticolazione del gel analizzato, a conferma dei dati ottenuti per i gel della famiglia B-gruppo1. In questo caso, dai grafici di frequency sweep ottenuti per i gel della famiglia B, si osserva che tutti i materiali mostrano un comportamento ben oltre il gel point, con le curve di G' e G'' non parallele tra di loro, ad eccezione del gel B4. Questo

materiale, infatti, mostra una sovrapposizione delle due curve per l'intero intervallo di frequenze analizzato, comportamento tipico di un gel critico (*figura 44*), che presenta una densità di reticolazione molto bassa, dovuta al fatto che il network è appena nato e coesiste con una grande quantità di molecole ancora solubili (cioè la frazione sol). Il gel B4 mostra quindi una durezza molto bassa e una capacità molto elevata di conformarsi al substrato su cui viene applicato, rendendo addirittura impossibile ottenere valori di forza di adesione e lavoro di adesione attendibili, proprio per la sua caratteristica di gel critico.

Famiglia B-gruppo1				Famiglia B-gruppo2		
Gel	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Note	1,30% ret A	2,80% ret B	1,60% ret C	0,60% ret A	1,20% ret D	1,30% ret B
G' [Pa] @ 0,003 rad/s	1119,5	4625	11805	119,5	1005,7	1175
tan δ	0,15	0,0329	0,023	0,892	0,11	0,164
G residuo [Pa]	-	-	11140	-	-	-

Tabella 13: *parametri reologici ottenuti dalla caratterizzazione dei gel delle famiglie B-gruppo1 e B-gruppo2*

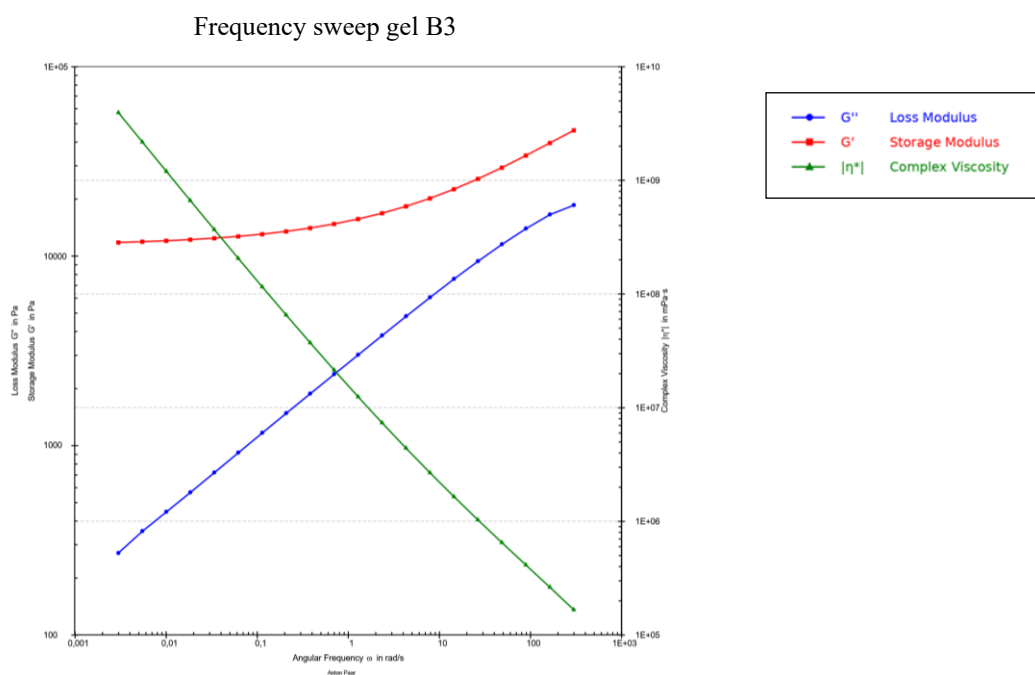


Figura 43: *andamento di G' e G'' ottenuto dal test di frequency sweep per il gel B3*

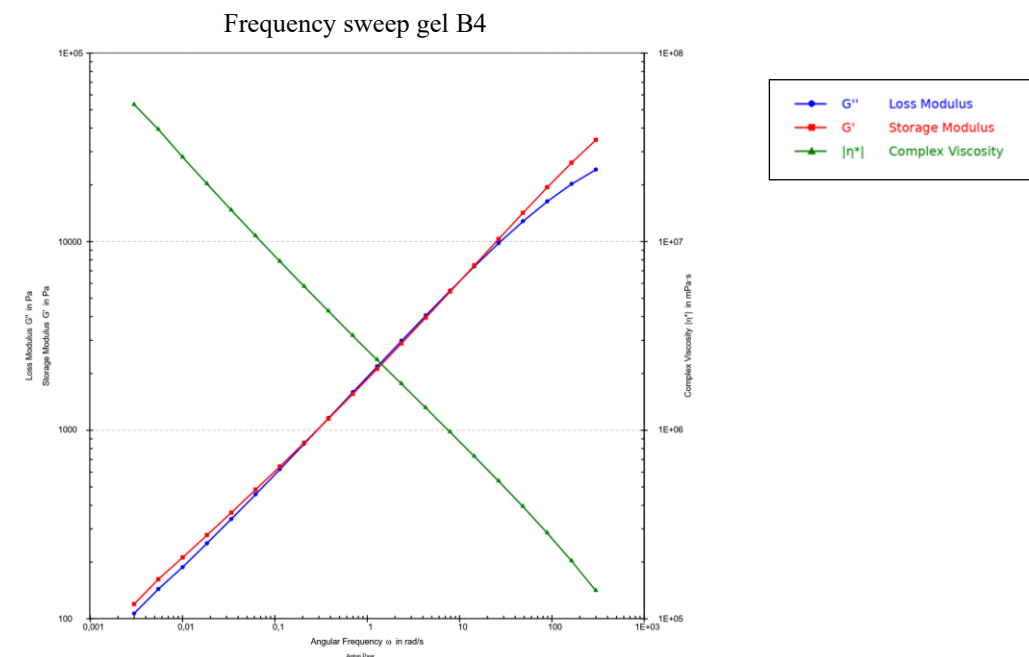


Figura 44: andamento di G' e G'' ottenuto dal test di frequency sweep per il gel B4

Dal test di rilassamento delle tensioni effettuato sul gel B3, è stato ottenuto un valore di G residuo molto alto, in accordo con la sua elevata densità di reticolazione, che porta ad un reticolo maggiormente strutturato, causa di un minore bagnamento della superficie su cui il gel viene applicato. L'alto valore del modulo G residuo ed il basso valore di $\tan \delta$ testimoniano una ridotta capacità di dissipare energia e di conseguenza di adattarsi al substrato su cui viene posto. La curva di $G(t)$ in funzione del tempo su scala doppio logaritmica ottenuta (figura 45), non mostra un andamento lineare come nel caso della famiglia A, ma il materiale arriva rapidamente ad un plateau e non segue la legge di potenza, mostrando l'andamento tipico dei solidi viscoelastici.

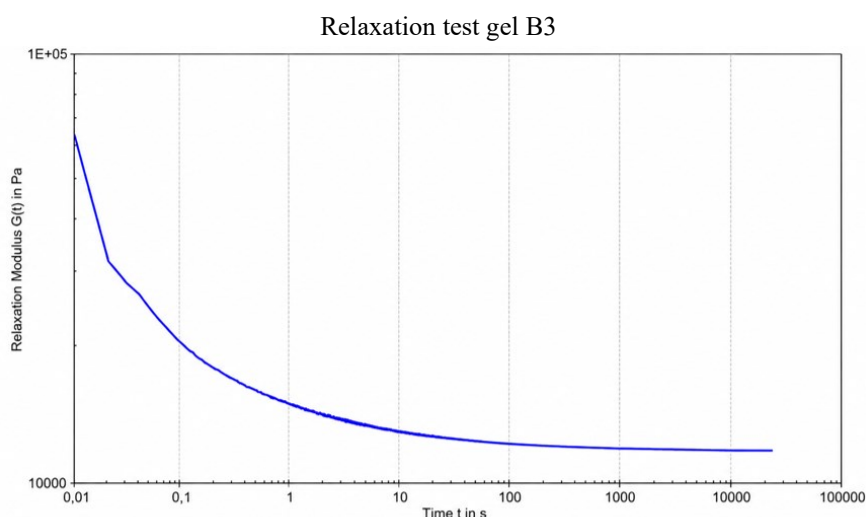


Figura 45: andamento di $G(t)$ in funzione del tempo in scala doppio logaritmica ottenuto dalla prova di rilassamento delle tensioni per il gel B3

In questo caso, a differenza dei gel della famiglia A, confrontando i valori di G' alle basse frequenze e G residuo, non si osserva una notevole differenza tra i due, a dimostrazione del fatto che il materiale è un gel maggiormente strutturato con un network permanente, che si comporta più come un solido viscoelastico.

5.2.3 Peel test a 90°

Sulla base dei risultati ottenuti dal peel test, riportati nella *Tabella 14*, si osserva che, all'interno della famiglia B-gruppo1, il **gel B1** contenente il reticolante A presenta il valore di adesione più elevato. Un comportamento analogo sembra verificarsi anche per la famiglia B-gruppo2, nella quale il **gel B4**, anch'esso formulato con il reticolante A, non ha potuto essere sottoposto a una misurazione attendibile del peel poiché, durante la prova, il campione rimaneva completamente aderito al substrato in carta Bristol. Tale comportamento suggerisce un livello di adesione particolarmente elevato nei confronti del substrato utilizzato.

Confrontando i **gel B6** e **B3**, si osserva che il primo presenta valori di peel superiori nonostante entrambe le formulazioni impieghino il medesimo reticolante e siano caratterizzate dallo stesso rapporto di reazione. Tale differenza può essere attribuita alla presenza, nella formulazione B3, di polimeri silconici a bassa viscosità (1 kPa·s). Come discusso in precedenza, la minore lunghezza delle catene polimeriche favorisce una riduzione della distanza media tra i punti di reticolazione e porta alla formazione di una rete maggiormente compatta. L'incremento della densità del reticolo limita la mobilità delle catene e la capacità del materiale di deformarsi e adattarsi alla superficie del substrato. Di conseguenza, l'area di contatto effettiva e le interazioni interfacciali risultano ridotte, determinando valori di peel inferiori rispetto a quelli osservati per il gel B6.

Famiglia B-gruppo1				Famiglia B-gruppo2		
Gel	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Note	1,30% ret A	2,80% ret B	1,60% ret C	0,60% ret A	1,20% ret D	1,30% ret B
RR	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72
Peel Bristol [N/25 mm]	1,963	0,563	0,166	NA	2,35	2,262

Tabella 14: valori di peel ottenuti dal peel test a 90° eseguito sui gel della famiglia B-gruppo1 e della famiglia B-gruppo2

5.2.4 Tack test

Dall'analisi dei risultati ottenuti dalle prove di tack, riportati nella *Tabella 15*, risultano valori del lavoro di adesione correlabili con quelli ottenuti dalle prove di peel, come per i gel della famiglia A. Per la famiglia B-gruppo1 si osserva il lavoro di adesione maggiore per il gel **B1**, mentre per la famiglia B-gruppo2 il valore più alto è stato ottenuto per il gel **B4**. In questo caso, è stata effettuata la misura su quest'ultimo gel; tuttavia, il campione non si è distaccato dal piatto superiore del reometro entro la distanza massima di separazione prevista nella prova, pari a 50 mm. Di conseguenza, come evidenziato nella *figura 46*, non è stato possibile ottenere un'area finita della curva forza-allungamento e determinare un valore attendibile del lavoro di adesione, che sarebbe verosimilmente risultato maggiore qualora fosse stato raggiunto il completo distacco del campione. I gel **B2** e **B3** mostrano un lavoro di adesione molto basso, in accordo con i valori di peel ottenuti e per la stessa motivazione illustrata precedentemente nel paragrafo 5.2.3.

Famiglia B-gruppo1				Famiglia B-gruppo2		
Gel	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Note	1,30% ret A	2,80% ret B	1,60% ret C	0,60% ret A	1,20% ret D	1,30% ret B
RR	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72
Lavoro di adesione [mJ]	71,66	22,11	18,27	137,09	88,90	85,21

Tabella 15: valori del lavoro di adesione ottenuti dal tack test sui gel delle famiglie B-gruppo1 e B-gruppo2

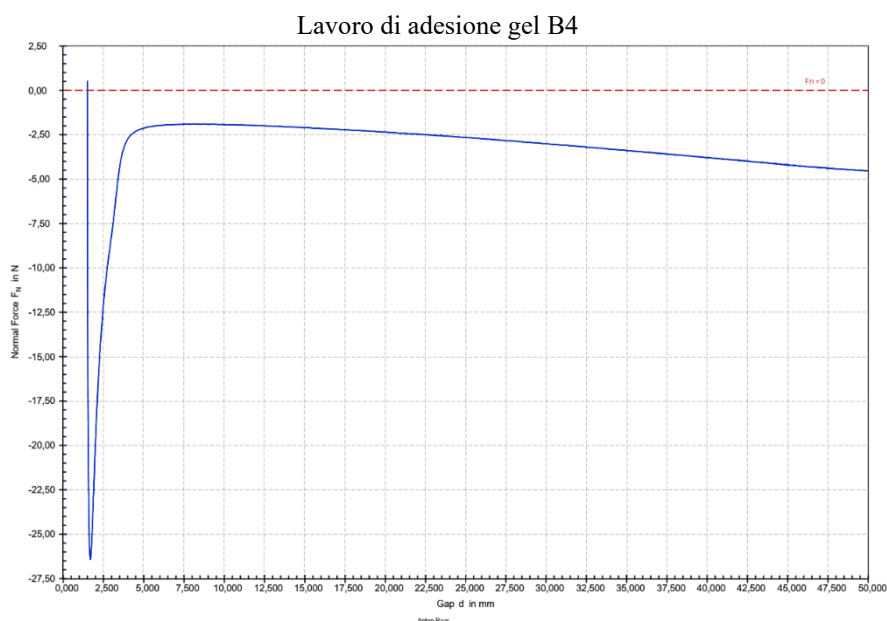


Figura 46: andamento della curva forza-allungamento ottenuta nel tack test per il gel B4

5.3 Famiglia C

Di seguito vengono riportati e discussi i dati ottenuti dalle prove effettuate sui gel appartenenti alla famiglia C, formulati con l'obiettivo di andare a studiare l'influenza del chain extender sul comportamento del sistema reticolante.

5.3.1 Cone penetration

L'ultima famiglia di gel è stata sviluppata per valutare l'effetto della lunghezza del chain extender sulla struttura del reticolo e sulle proprietà meccaniche del materiale. A tal fine sono stati confrontati un chain extender a bassa viscosità (6 cP) e uno a viscosità più elevata (1000 cP). In accordo con quanto discusso in precedenza, il chain extender più corto favorisce la formazione di una rete maggiormente compatta e caratterizzata da una più elevata densità di reticolazione, determinando un aumento della durezza del gel. Viceversa, il chain extender da 1000 cP introduce segmenti polimerici più lunghi tra i punti di collegamento della rete, riducendone la compattezza e aumentando la mobilità delle catene. Ne consegue una diminuzione della resistenza alla deformazione, confermata dai più elevati valori di cone penetration (*Tabella 16*).

Famiglia C		
Gel	C1	C2
Note	2,00% CE 1	19,00% CE 2
RR	0,72	0,72
Cone penetration [1/10 mm]	110	150

Tabella 16: valori ottenuti dal test di cone penetration sui gel della famiglia C

5.3.2 Caratterizzazione reologica

Dall'analisi dei risultati ottenuti, riportati nella *Tabella 17*, si osserva come i due gel appartenenti alla famiglia C diano valori di G' alle basse frequenze molto diversi tra loro. In particolare, il gel **C2** mostra un valore di G' elevato, correlato ad un aumento della densità di reticolazione che porta ad avere una bassa bagnabilità del substrato e, di conseguenza, valori di forza di adesione e lavoro di adesione molto bassi. Per il gel **C1** invece è stato ottenuto un G' più basso, con una minore densità di reticolazione che permette di avere valori di adesione leggermente più alti, in accordo con i risultati ottenuti per i gel delle altre famiglie analizzate.

L'analisi dei dati reologici di questa famiglia evidenzia una differenza apparentemente contraddittoria tra i valori di G' alle basse frequenze e il tipo di chain extender impiegato: la

formulazione C2, che utilizza il CE 2 a catena più lunga, mostra un G' a 0,003 rad/s nettamente superiore rispetto alla C1, formulata invece con un chain extender molto più corto.

Questa contraddizione è tuttavia solo apparente: la spiegazione emerge considerando la stechiometria molare effettiva dei gruppi funzionali e la diversa funzionalità dei reagenti.

Nel gel C2, il CE 2 presenta un contenuto di Si-H molto basso; per mantenere costante il rapporto di reazione globale, la quantità di reticolante B è stata quindi aumentata dal 2,8% al 4,0%. Questo modifica in modo significativo la stechiometria delle due formulazioni: nel gel C1 il rapporto tra Si-H proveniente dal reticolante e Si-H proveniente dal chain extender è circa 1:1, mentre nel gel C2 sale a circa 3,8:1. La maggiore quota di gruppi Si-H forniti dal reticolante, capaci di generare nodi elasticamente attivi con funzionalità pari o superiore a 3, aumenta quindi la densità di reticolazione del gel C2 rispetto al gel C1.

Dal grafico del frequency sweep del gel C2, illustrato in *figura 47*, si osserva che le curve di G' e G'' non hanno un andamento parallelo per l'intero intervallo di frequenze analizzato, ma il modulo elastico (G') inizia a dominare nettamente su quello viscoso (G''), diventando quasi indipendente dalla frequenza alle basse frequenze, tipico di un materiale ben oltre il gel point, con un comportamento molto simile a quello di un solido viscoelastico o una gomma, come osservato per i gel della famiglia B.

Famiglia C		
Gel	C1	C2
Note	2,00% CE 1	19,00% CE 2
G' [Pa] @ 0,003 rad/s	4625	17076
$\tan \delta$	0,0329	0,0275
G residuo [Pa]	-	16165

Tabella 17: *parametri reologici ottenuti dalla caratterizzazione dei gel della famiglia C*

Frequency sweep gel C2

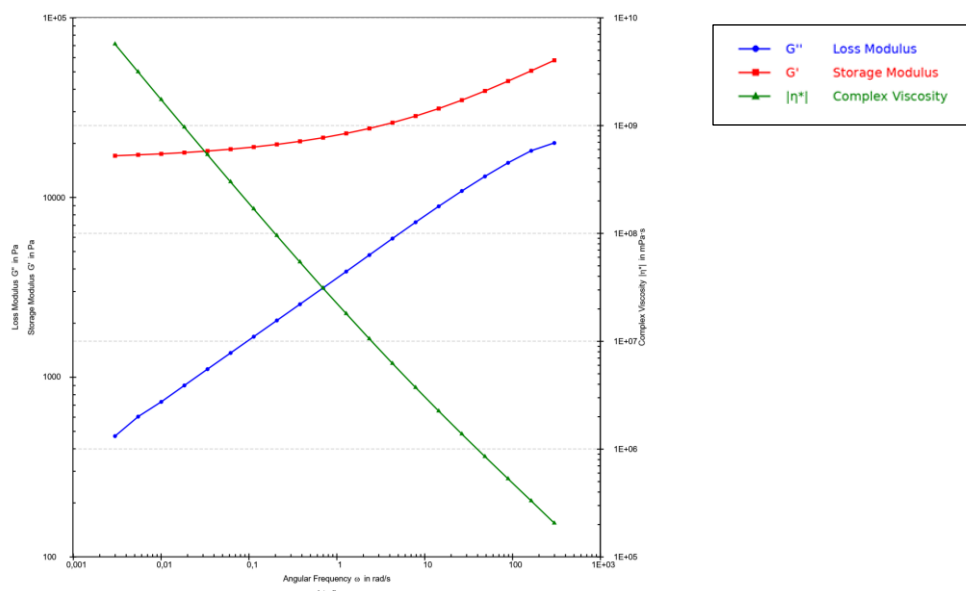


Figura 47: andamento di G' e G'' ottenuto dal test di frequency sweep per il gel C2

Dalla prova di rilassamento delle tensioni effettuata sul gel C2, si ottiene un valore di G residuo molto elevato, in accordo con la sua elevata densità di reticolazione dimostrata con il test di frequency sweep. Il materiale risulta quindi essere caratterizzato da un reticolo molto strutturato, in grado di immagazzinare elasticamente gran parte della deformazione che gli viene applicata durante il test e mostrando quindi una ridotta capacità di dissipare energia. La curva di $G(t)$ in funzione del tempo su scala doppio logaritmica ottenuta (figura 48), non mostra un andamento lineare auto-similare tipico dei gel appena al di sopra del punto critico di gel, ma arriva rapidamente ad un plateau, mostrando una marcata componente elastica permanente tipica dei solidi viscoelastici.

Relaxation test gel C2

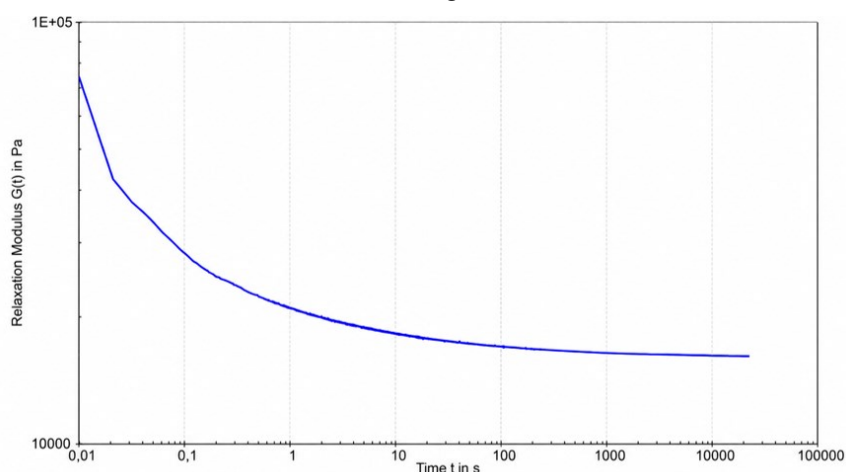


Figura 48: andamento di $G(t)$ in funzione del tempo in scala doppio logaritmica ottenuto dalla prova di rilassamento delle tensioni per il gel C2

5.3.3 Peel test a 90°

Dai risultati ottenuti dal peel test a 90°, riportati nella *Tabella 18*, emerge come le prestazioni adesive non siano determinate unicamente dalla morbidezza del gel.

Sebbene il gel formulato con il chain extender da 1000 cP presenti una durezza inferiore, tale riduzione non si traduce in un aumento delle proprietà adesive. Al contrario, il gel contenente il chain extender a bassa viscosità mostra valori di peel leggermente superiori, in accordo con la minore densità di reticolazione, suggerendo che la maggiore rigidità del gel, a sostanziale parità di $\tan \delta$, agevola il distacco del gel dal substrato, influenzando negativamente sui valori di peel registrati.

Famiglia C		
Gel	C1	C2
Note	2,00% CE 1	19,00% CE 2
RR	0,72	0,72
Peel Bristol [N/25 mm]	0,563	0,192

Tabella 18: valori di peel ottenuti dal peel test a 90° eseguito sui gel della famiglia C

5.3.4 Tack test

Sulla base dei dati ottenuti dal tack test, presentati nella *Tabella 19*, si osserva che i valori del lavoro di adesione sono in linea con quelli ottenuti per la forza di adesione, come accade per le altre due famiglie di gel oggetto di studio. Anche in questo caso, infatti, è possibile notare come l'energia necessaria al distacco dalla superficie di contatto per il **gel C2** sia inferiore rispetto all'altro gel della stessa famiglia.

Famiglia C		
Gel	C1	C2
Note	2,00% CE 1	19,00% CE 2
RR	0,72	0,72
Lavoro di adesione [mJ]	22,11	13,53

Tabella 19: valori del lavoro di adesione ottenuti dal tack test sui gel della famiglia C

CAPITOLO VI: CONCLUSIONI

L'obiettivo del presente lavoro di tesi è stato lo sviluppo e la caratterizzazione di gel siliconici destinati ad applicazioni nei cerotti per il trattamento delle cicatrici, con particolare attenzione all'influenza della composizione formulativa sulle proprietà reologiche ed adesive del materiale. A tal fine sono state formulate tre differenti famiglie di gel siliconici, nelle quali sono stati variati il contenuto di resina, la tipologia di reticolante e la natura del chain extender, valutandone gli effetti mediante prove di cone penetration, caratterizzazione reologica, peel test a 90° e tack test.

I risultati ottenuti hanno evidenziato una forte correlazione tra struttura del network polimerico e prestazioni finali del materiale. In particolare, la durezza del gel è risultata strettamente dipendente dalla densità di reticolazione e dall'architettura della rete tridimensionale. L'introduzione di componenti in grado di ridurre l'efficienza della reticolazione o di generare segmenti polimerici maggiormente mobili ha portato alla formazione di gel più morbidi, caratterizzati da valori più elevati di cone penetration. Al contrario, formulazioni in grado di promuovere una rete più compatta e una maggiore connettività tra le catene polimeriche hanno determinato un incremento della durezza del materiale e la diminuzione delle proprietà adesive.

Per quanto riguarda la famiglia A, è stato osservato che la resina MQ metil-terminata contribuisce ad aumentare la morbidezza del gel e a migliorare le proprietà adesive rispetto alle formulazioni prive di resina. Tuttavia, un incremento della sua concentrazione oltre il valore presente nella formulazione standard non determina benefici significativi in termini di adesione. È stato inoltre dimostrato che l'aumento della quantità di reticolante può portare alla formazione di catene pendenti e ad una riduzione dell'effettiva connettività del reticolo, generando materiali più deformabili e caratterizzati dai più elevati valori di peel e lavoro di adesione tra i campioni esaminati.

Lo studio della famiglia B ha evidenziato il ruolo determinante della tipologia di reticolante. In particolare, il reticolante A, caratterizzato dalla presenza di gruppi Si-H sia terminali sia distribuiti lungo la catena polimerica, ha permesso di ottenere i gel più morbidi e con le migliori prestazioni adesive. Tale comportamento suggerisce che una struttura reticolante capace di combinare fenomeni di estensione di catena e reticolazione favorisca la formazione di network più flessibili e maggiormente in grado di adattarsi alla superficie del substrato. Al contrario, reticolanti che promuovono reti più compatte e rigide hanno determinato una significativa diminuzione sia del peel sia del lavoro di adesione. Particolarmente significativo è risultato il

comportamento del gel B4, che ha mostrato un livello di adesione talmente elevato da non consentire una misura attendibile del peel sul substrato utilizzato.

Infine, i risultati ottenuti per la famiglia C hanno evidenziato che l'impiego di un chain extender caratterizzato da una catena più lunga non ha determinato la prevista riduzione della densità di reticolazione del network siliconico. Al contrario, le analisi reologiche hanno mostrato un incremento del modulo elastico di accumulo (G'), suggerendo la formazione di una struttura apparentemente più rigida dal punto di vista viscoelastico. Tuttavia, tale comportamento non trova riscontro nei risultati del test di cone penetration, che hanno evidenziato una minore durezza del materiale, né nelle prove di adesione, nelle quali non sono stati osservati miglioramenti delle prestazioni adesive. Questa apparente discrepanza potrebbe essere ricondotta alle differenze nella distribuzione dei gruppi Si-H reattivi tra i sistemi studiati. Poiché il mantenimento dello stesso rapporto di reazione ha richiesto quantità differenti di reticolante e di chain extender, non è stato possibile mantenere lo stesso rapporto di mmol/g tra Si-H terminali e in catena. Pertanto, l'effetto osservato potrebbe derivare dalla concomitante influenza della struttura del reticolante sulla formazione del network tridimensionale, piuttosto che dalla sola variazione della lunghezza del chain extender.

Il lavoro di adesione dei gel siliconici è il risultato di due contributi principali: un contributo termodinamico, associato alle interazioni intermolecolari che si instaurano all'interfaccia tra adesivo e substrato, e un contributo dissipativo, legato all'energia assorbita dal materiale durante il processo di distacco mediante deformazione del network polimerico. Quest'ultimo rappresenta generalmente la componente predominante e influenza in misura significativa il comportamento adesivo del sistema.

Nel complesso, i risultati ottenuti evidenziano che la sola riduzione della durezza non è sufficiente a garantire un incremento delle prestazioni adesive. L'adesione dei gel siliconici dipende infatti da un equilibrio tra la capacità del materiale di adattarsi alle asperità superficiali del substrato e la resistenza coesiva della rete reticolata. Una maggiore mobilità delle catene polimeriche può favorire il contatto intimo con la superficie e aumentare l'area di contatto effettiva; tuttavia, se accompagnata da una riduzione eccessiva della coesione interna, può compromettere la capacità del materiale di sostenere e dissipare gli sforzi applicati durante il distacco. Viceversa, una rete troppo rigida limita il bagnamento del substrato e la formazione di un contatto efficace all'interfaccia. Le migliori proprietà adesive si ottengono pertanto in presenza di un adeguato bilanciamento tra deformabilità del materiale e integrità strutturale della rete polimerica.

In conclusione, lo studio ha permesso di individuare alcune strategie formulative efficaci per l'ottimizzazione dei gel siliconici destinati ad applicazioni biomedicali e, in particolare, ai cerotti per il trattamento delle cicatrici. I risultati ottenuti costituiscono una base utile per ulteriori sviluppi formulativi finalizzati all'ottenimento di materiali caratterizzati da un miglior compromesso tra morbidezza, stabilità meccanica e adesività. Futuri approfondimenti potranno riguardare l'ottimizzazione del rapporto di reazione, lo studio combinato di differenti tipologie di resine e reticolanti e la valutazione delle prestazioni su substrati maggiormente rappresentativi della cute umana, al fine di favorire il trasferimento delle formulazioni sviluppate verso applicazioni industriali e cliniche.

Bibliografia

- [1] M., Anne, et al. 'Polymer Gel Rheology and Adhesion'. Rheology, InTech, 7 Mar. 2012. Crossref, <https://doi.org/10.5772/36975>
- [2] Kulawik-Pióro, A.; Miastkowska, M. 'Polymeric Gels and Their Application in the Treatment of Psoriasis Vulgaris: A Review'. Int. J. Mol. Sci. 2021, 22, 5124. <https://doi.org/10.3390/ijms22105124>
- [3] Jim Curtis, Stephanie D. Steichen, 1.3.2B - Silicones, Editor(s): William R. Wagner, Shelly E. Sakiyama-Elbert, Guigen Zhang, Michael J. Yaszemski, Biomaterials Science (Fourth Edition), Academic Press, 2020, Pages 109-123, ISBN 9780128161371, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816137-1.00011-8>.
- [4] Zare, Mina & Rezvani Ghomi, Erfan & Venkatraman, Praburaj & Ramakrishna, Seeram. (2021). Silicone-based biomaterials for biomedical applications: Antimicrobial strategies and 3D printing technologies. Journal of Applied Polymer Science. 138. <https://doi.org/10.1002/app.50969>.
- [5] Montemayor, C.. (2011). Exploring the performance of silicone gels at high and low temperature. IPC APEX EXPO Technical Conference 2011. 1. 212-236.
- [6] Lewis, Larry & Stein, Judith & Gao, Yan & Colborn, Robert & Hutchins, Gudrun. (1997). Platinum Catalysts Used in the Silicones Industry: Their Synthesis and Activity in Hydrosilylation. Platinum Metals Review. 41. 66-75. 10.1595/003214097X4126675.
- [7] Sun, Fang & Hu, Yanli & Du, Hongguang. (2012). Synthesis and characterization of MQ silicone resins. Journal of Applied Polymer Science. 125. <https://doi.org/10.1002/app.35194>.
- [8] Yu, L., Enemark-Rasmussen, K., Madsen, F.B. *et al.* Effects of crosslinker role reversal on the properties of hydrosilylation-cured silicone elastomers. *npj Soft Matter* **2**, 12 (2026). <https://doi.org/10.1038/s44431-026-00023-y>
- [9] Chruściel, J.J. Most Important Biomedical and Pharmaceutical Applications of Silicones. *Materials* 2025, 18, 2561. <https://doi.org/10.3390/ma18112561>
- [10] Picout, David & Ross-Murphy, Simon. (2003). Rheology of Biopolymer Solutions and Gels. *TheScientificWorldJournal*. 3. 105-21. Doi: 10.1100/tsw.2003.15.
- [11] Alberto Burghignoli, *Lezioni di meccanica delle terre*, Roma, Edizioni Scientifiche Associate, 1985, Capitolo VI

- [12] Xiaoqiang Zhou, Daoyuan Yu, Olga Barrera, Chapter Three - Mechanics constitutive models for viscoelastic solid materials: Development and a critical review, Editor(s): Stéphane P.A. Bordas, *Advances in Applied Mechanics*, Elsevier, Volume 56, 2023, Pages 189-321, <https://doi.org/10.1016/bs.aams.2022.09.003>.
- [13] Paola Loreti, Daniela Sforza, Controllability for the Burgers model, *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, Volume 531, Issue 2, Part 2, 2024, 127836, ISSN 0022-247X, <https://doi.org/10.1016/j.jmaa.2023.127836>.
- [14] Kulkarni, P., Ahmed, K.A., Shirsand, S.B. *et al.* Transdermal Patches: Design, Evaluation, and Potential Applications in Modern Therapeutics. *Biomedical Materials & Devices* **4**, 1609–1627 (2026). <https://doi.org/10.1007/s44174-025-00359-5>
- [15] Ventrelli, L., Marsilio Strambini, L. and Barillaro, G. (2015), Microneedles for Transdermal Biosensing: Current Picture and Future Direction. *Adv. Healthcare Mater.*, 4: 2606-2640. <https://doi.org/10.1002/adhm.201500450>
- [16] Luc Téot, Thomas A. Mustoe, Esther Middelkoop, Gerd G. Gauglitz, *Textbook on Scar Management*, Springer Cham, 2020, <https://doi.org/10.1007/978-3-030-44766-3>
- [17] Ogawa R. Keloid and Hypertrophic Scars Are the Result of Chronic Inflammation in the Reticular Dermis. *Int J Mol Sci.* 2017 Mar 10;18(3):606. doi: 10.3390/ijms18030606.
- [18] Alster, T.S., Tanzi, E.L. Hypertrophic Scars and Keloids. *Am J Clin Dermatol* **4**, 235–243 (2003). <https://doi.org/10.2165/00128071-200304040-00003>
- [19] Bleasdale B, Finnegan S, Murray K, Kelly S, Percival SL. The Use of Silicone Adhesives for Scar Reduction. *Adv Wound Care (New Rochelle)*. 2015 Jul 1;4(7):422-430. doi: 10.1089/wound.2015.0625.
- [20] Mukherjee T, Chopra S, Aggarwal A, Garg V, Dadwal H, Sharma P. Surgical scar revision using silicone gel sheet as an adjunct. *Natl J Maxillofac Surg* 2021;12:36-41. DOI: 10.4103/njms.NJMS_106_20
- [21] Tran, Benjamin & Wu, Jashin & Ratner, Desiree & Han, George. (2020). Topical Scar Treatment Products for Wounds: A Systematic Review. *Dermatologic surgery: official publication for American Society for Dermatologic Surgery* [et al.]. 46. Doi:10.1097/DSS.0000000000002712.
- [22] Antosik, A.K., Bednarczyk, P. & Czech, Z. Aging of silicone pressure-sensitive adhesives. *Polym. Bull.* **75**, 1141–1147 (2018). <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2083-2>

[23] J. Schallau II, A.-L. Girboux, and X. Thomas, "Review of silicone adhesives in healthcare applications," DuPont Healthcare Solutions, 2022.

[24] Ping Wang, Xinyue Luo, Huijie Chen, Qian Feng, Huijuan Song, The prevalence, incidence and risk factors of medical adhesive-related skin injury in adult inpatients: A systematic review and meta-analysis, *Journal of Tissue Viability*, Volume 33, Issue 4, 2024, Pages 960-967, <https://doi.org/10.1016/j.jtv.2024.10.007>.