

Anouk Aruanno

## BIOMATERIALI

### [1 - 9 Marzo 2020] MATERIALI POLIMERICI DI SINTESI

- **A catena (per addizione)**: l'intera molecola del monomero diventa polimero, il monomero principale è in catena.
  - ottengo i **Polimeri vinilici** in cui trovo il monomero iniziale ripetuto n volte nella catena polimerica → quando è presente un doppio legame  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  nel monomero
    - PE (Polietilene) → LDPE, HDPE, UHMWPE...
    - PP (Polipropilene) → diverse configurazioni a seconda della posizione del  $-\text{CH}_3$  (atattico, isotattico...) - influenza cristallinità (più è regolare, più è cristallino). È idrofobo (perché  $-\text{CH}_3$  è idrofobo) e può essere ossidato facilmente.
    - PVC (Polivinilcloruro) → Cloro può formare HCl, è rigido (quindi deve essere plasticizzato tramite plasticizzanti, tossici) ⇒ non può essere impiantato, usato per tubi ecc...
    - PST (Polistirene) → Totalmente amorfo (x il benzene), è rigido e viene usato per piastre di coltura.
    - PTFE (politetrafluoretilene) → Teflon (idrofobo a causa del F) o Goretex (espanso)
    - PAN (Poliacrilonitrile) → usato come base di partenza per fare le fibre di carbonio
    - PVP (polivinilpirrolidone) → (vedi Superpolimeri)
  - **Polimeri Acrilici** → presenza di un gruppo Estere ( $-\text{COOR}'$ )
    - $\text{R}' = -\text{H}$  → Poliacrilati
    - $\text{R}' = -\text{CH}_3$  → Polimetacrilati
    - $\text{R}' = -\text{CH}_3$ ,  $\text{R} = -\text{CH}_3$  → Polimetilmetacrilati (PMMA)
- **A stadi (per condensazione)**: si ottiene la catena macromolecolare con la perdita di molecole (acqua,  $\text{CO}_2$ ), ho perciò prodotti di scarto e non ritrovo esattamente il monomero iniziale. Coinvolge monomeri bifunzionali, una parte dei monomeri viene persa con prod di acqua o gas

Es: Dialcol + Diacido → Poliestere +  $\text{H}_2\text{O}$ 

- Poliammidi
- Poliuretani
- Siliconi (base Si, inorganici)

POLIMERIZZAZIONE A CATENA	POLIMERIZZAZIONE A STADI
Polietilene (PE)	<b>POLIESTERI</b> (polietilentereftalato, PET, poliesteri biodegradabili)
Polipropilene (PP)	<b>POLIAMMIDI</b> (es: Nylon, Kevlar)
Polistirene (PS, PST)	Policarbonato (PC)
Polivinilcloruro (PVC)	<b>POLIURETANI</b>
<b>Politetrafluoroetilene (PTFE)</b>	
<b>Polimetilmetacrilato (PMMA)</b>	<b>SILICONI</b>
<u>Poliacrilonitrile (PAN)</u>	

Poliammidi, Kevlar è uno dei tecnopolimeri con alte caratteristiche meccaniche.

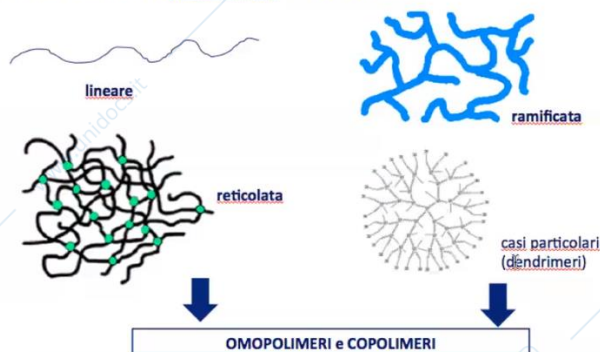
Poliuretani per le specifiche e perché li useremo per parlare dei sibs con comportamento elastomerico ma con maggiore stabilità nel corpo umano rispetto ai poliuretani.

Siliconi in particolare il PDMS che è quello con cui si fanno dispositivi biomedicali, tubi protesici per chirurgia estetica etc.

I Polimeri possono essere organizzati nello spazio in diversi modi.

Tipi di **Configurazione**: è il modo in cui le unità monomeriche sono concatenate (come le catene interagiscono tra di loro e si dispongono nello spazio). 3 tipi di configurazioni: **lineare** (nella catena ho legami covalenti, mentre tra le catene ho interazioni deboli), **ramificata** (occupano più spazio a causa delle reticolazioni), **reticolata** (ho un'unica grande macromolecola con legami forti), e altri casi particolari es. **dentritica** (dendrimeri).

- modo in cui le unità monomeriche sono concatenate



I materiali polimerici lineari o ramificati sono termoplastici.

Quelli con struttura reticolata (soprattutto con tanti nodi di reticolazioni) sono i termoindurenti. Di questi non potremo recuperare il materiale e la sua forma.

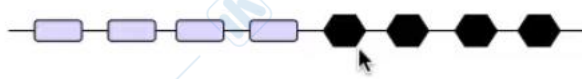
Se abbiamo tante catene lineari o una ramificata il comportamento cosa cambia? Il fatto che queste ramificazioni impediscano lo scorrimento tra le catene, e le char di deformabilità saranno diverse.

I nodi di reticolazione impediscono il movimento: conferiscono maggiori caratteristiche meccaniche superiori ma allungamento inferiori a quelli ramificati o lineari.

Quando posso avere queste strutture? Omopolimeri o Copolimeri (alternati, a blocchi, random...).

- **Omopolimeri**: formati da un solo tipo di monomero. Possono essere lineari, ramificati o reticolati.

- **Copolimeri:** formati da due o più tipi di monomeri (in questo modo posso ottenere caratteristiche migliori di quelle ottenibili con gli omopolimeri) e possono essere alternati, a blocchi, casuale, ad innesto o ad innesto reticolato. Il copolimero mi permette di avere diverse caratteristiche nello stesso composto, sia meccaniche che fisiche del mio materiale. In particolare, quelli che ci interessano sono i copolimeri a blocco.



**Copolimero a blocchi**  
block copolymer

Nel globale del mio materiale avrò delle zone A e delle zone B, sfrutto questa cosa per avere caratteristiche particolari.

Questo è particolarmente utile per quanto riguarda gli Smart polymers.

Le catene ramificate come si organizzano nello spazio?

La **fase amorfa** è random quella **cristallina** è ben organizzata nello spazio 3d.

La cristallinità la posso definire io in base ad alcune lavorazioni che svolgo sul materiale o trattamenti termici sul materiale.

Se raffreddo velocemente, le catene non hanno tempo di organizzarsi per bene nello spazio avrò materia amorfa se raffreddo lentamente ottengo materia cristallina perché le catene hanno tempo di organizzarsi.

Estrudere e stirare una fibra da cristallinità alla materia dato che le catene stirate si allineano.

Materia cristallina opporrà più resistenza.

I difetti non permettono di avere il 100% di cristallinità nel mio materiale, ma posso avere materiali 100% amorfi. La **cristallinità** nei polimeri non è mai completa: vi è la presenza contemporanea di regioni cristalline e regioni amorfe, questo gioca sulle caratteristiche meccaniche del materiale infatti, quando faccio una prova meccanica, agisco prima sulla parte amorfa (mi dà maggiore deformabilità) e poi su quella cristallina (agisco sulla rigidità e sullo sforzo a rottura).

Un materiale amorfo è più deformabile di uno cristallino.

La **cristallinità** non è una caratteristica intrinseca del materiale ma dipende dalla storia termica e meccanica del campione. Le lavorazioni meccaniche (laminazione, stiramento ed estrusione) tendono a orientare le catene parallelamente le une alle altre, favorendo così la formazione di cristallinità (soprattutto nel caso di lunghe catene lineari); per esempio nell'ottenimento di fibre ho l'estrusione più lo stiramento (allungamento delle catene nella direzione dell'asse di stiro, perciò avrò più cristallinità), se avessi solo l'estrusione il materiale potrebbe tornare nella configurazione di massimo equilibrio che può anche non essere cristallina.

**Cristallinità:** lamelle organizzate...

- Polimeri cristallini (PP isotattico, HDPE, UHMWPE, Nylon, Kevlar, Poliesteri PET PLLA PGA...)
- Polimeri amorfi (PMMA, PST, PC...)
- Per  $T < T_m$  i **Polimeri cristallini** sono **rigidi e tenaci**, mentre per  $T > T_m$  sono **plastici e flessibili**.
- Per  $T < T_g$  i **Polimeri amorfi** presentano caratteristiche di fragilità
- Polimeri cristallini sono più densi e quindi con una maggior resistenza meccanica, durezza, rigidità, resistenza al creep e stabilità - A parità di configurazione la cristallinità dipende dalla storia termica e meccanica del materiale (laminazione, stiramento ed estrusione aumentano cristallinità)

### Transizioni termiche

La parte amorfa ha due tipi di transizioni termiche:

**Transizione vetrosa ( $T_g$ )**, caratteristica delle zone amorfiche; passaggio dallo stato solido vetroso (materiale rigido, per  $T < T_g$ , e fragile, le macromolecole non possono muoversi) allo stato solido gommoso (materiale più flessibile, per  $T > T_g$ , le catene possono muoversi e arrangiarsi tra di loro). È una transizione isofasica (non c'è cambiamento di stato).

**Rammollimento ( $T \gg T_g$ )**: passaggio dallo stato solido amorfo (gomma) allo stato liquido viscoso. La parte cristallina ha solo la temperatura di fusione ( $T_m$ ) che rappresenta il passaggio dallo stato solido ordinato cristallino allo stato fuso (liquido viscoso).

#### Parte amorfa

- **Transizione vetrosa ( $T_g$ )**  
= caratteristica delle zone amorfiche; passaggio dallo stato solido vetroso allo stato solido gommoso  
Transizione **isofasica**
- **Rammollimento ( $T \gg T_g$ )**  
= passaggio dallo stato solido amorfo (gomma) allo stato liquido viscoso

#### Parte cristallina

- **Fusione ( $T_m$ )**  
= passaggio dallo stato solido ordinato cristallino allo stato fuso (liquido viscoso)

#### (A) Materiale tutto amorfo:

La curva A rappresenta la curva di un materiale amorfo, e notiamo come cambia il modulo elastico in funzione della temperatura.

Sotto la  $T_g$ , ha un comportamento vetroso, le catene non possono muoversi sono in uno stato vetroso bloccate, hanno un alto modulo, quando applico la sollecitazione vado ad agire sui legami covalenti.

→ per  $T < T_g$  ho un alto modulo elastico (materiale rigido e fragile)

Alto modulo a bassa temperatura, quando iniziano a muoversi le catene il materiale passa da **solido vetroso** a **solido gommoso**.

$T_g$  è un intervallo perché il mio materiale non passa istantaneamente da vetroso a gommoso, ci vuole del tempo. Inizia e poi tutte le catene sono libere di muoversi ad un certo punto.

→ per  $T > T_g$  ho un calo del modulo elastico (più flessibile)

Ho un passaggio di fase da gommoso a liquido nel rammollimento.

→ per  $T \gg T_g$  ( $T > T_m$ ) ho il completo calo del modulo elastico (rammollimento).

#### (B) Materiale semi-cristallino:

Le curve B e B' rappresentano le curve dei materiali amorfo-cristallini; si ha un calo iniziale del modulo più basso (perciò ho una percentuale di fase amorfa bassa), a seconda di quanta fase amorfa ho, ho un comportamento diverso delle due curve e materiali diversi (e ho poca fase amorfa il rammollimento influenzerà meno).

Perciò dipende da qual è la percentuale di cristallinità e parte amorfa, mettiamo altamente cristallino (98-99%).

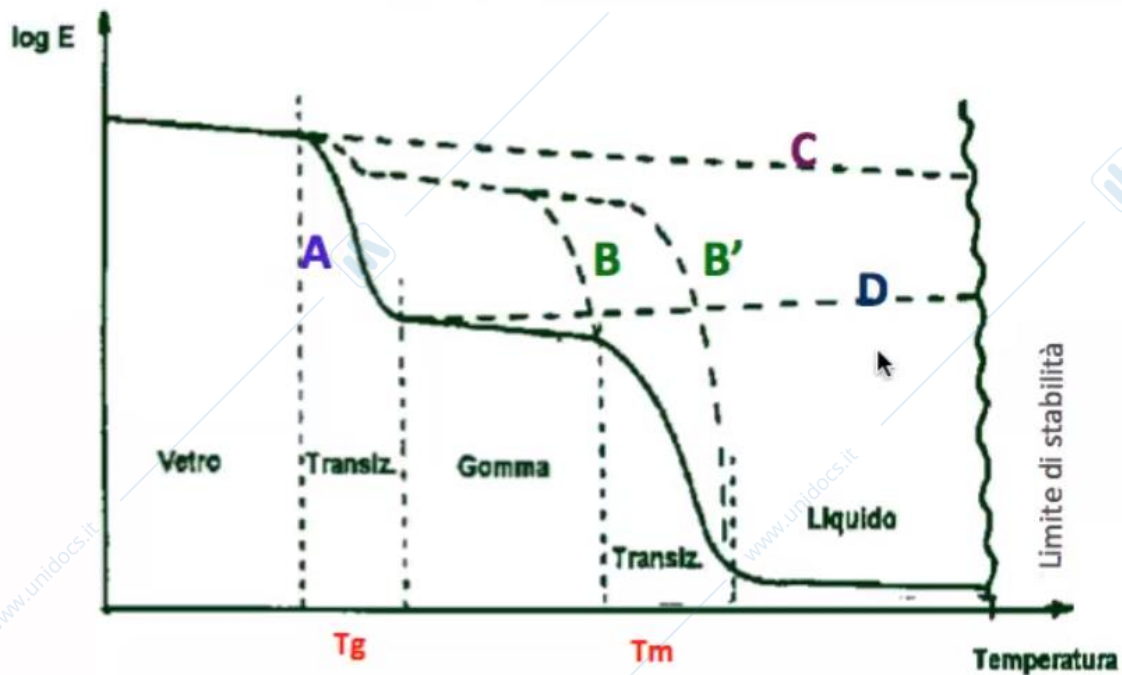
Ha un modulo elevato perché ci sono catene compatte, perciò intervengo sui legami forti tra le molecole e non su quelli deboli.

Maggiore è la componente amorfa, ho uno sbalzo del modulo maggiore in transizione vetrosa e t rammollimento.

Catene fisse e quindi avranno un alto modulo E perché sono bloccate in quella posizione ed agisco sui legami covalenti presenti sulla catena macromolecolare, raggiungo Tg e E diminuisce e poi diminuisce ancora e diminuendo E perdo char meccaniche all'aumentare della temperatura. Ad un certo punto in  $T=T_g$  tutte le catene si muovono.

(c) Materiali totalmente cristallino:

La curva C è quella rappresentativa di un polimero fortemente reticolato, infatti ho un comportamento più o meno lineare (poco influenzato dalla temperatura) dove il modulo elastico rimane più o meno lo stesso (ho un'unica macromolecola che non si può muovere tanto nello spazio). Il materiale non cambia proprietà al variare della temperatura quindi il modulo è costante al crescere della temperatura fino a quando raggiunge la temperatura di limite di stabilità.



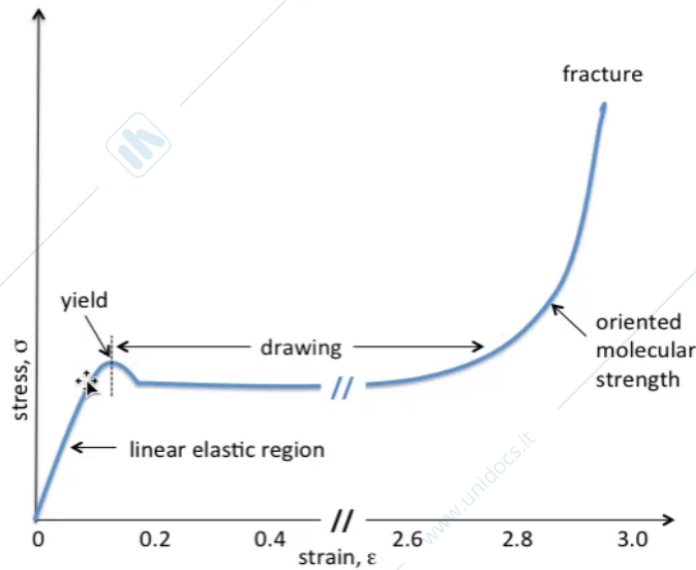
**A = polimero lineare totalmente amorfo, B e B' = polimeri amorfo-cristallini, C = polimero fortemente reticolato, D = polimero debolmente reticolato**

La curva D è quella caratteristica di un polimero debolmente reticolato dove le catene sono parzialmente libere nello spazio, ho perciò una transizione vetro – gomma (diminuzione del modulo elastico), si ha poi un leggero innalzamento del modulo aumentando la temperatura perché l'energia fornita dalla temperatura fa aumentare la reticolazione.

**PROPRIETA' MECCANICHE A TRAZIONE:**

Questo grafico ci fa capire le proprietà meccaniche a trazione dei polimeri.

Materiale termoplastico: ( $T > T_g$ )



Nel primo tratto della curva ho un comportamento elastico da cui posso ricavare E.

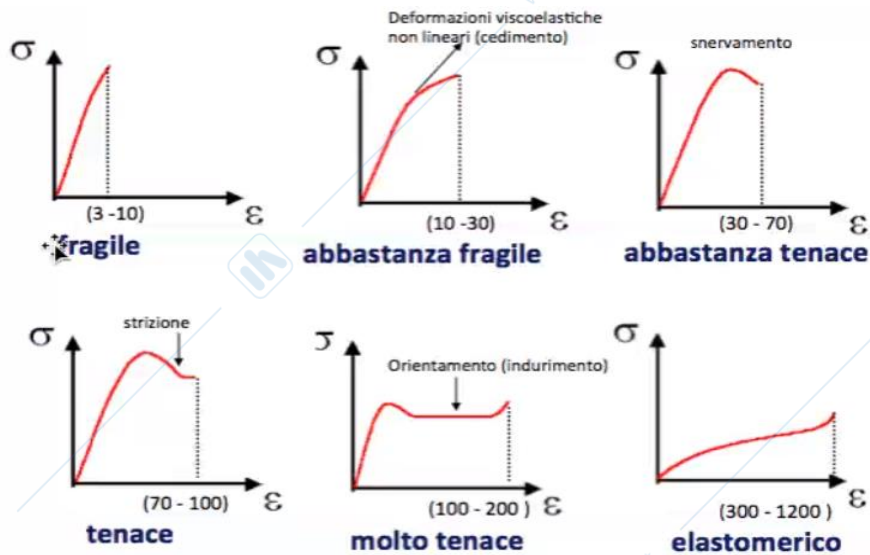
Punto di **snervamento (yield)**: inizia la deformazione plastica in cui posso ricavare sforzo e deformazione di snervamento. In un punto del tratto utile del campione, diminuisce la sua sezione resistente quindi lo sforzo diminuisce

Il **tratto lineare (drawing)**: la diminuzione uniforme della sezione resistente. Non rimane fissa in un punto ma si muove nel tratto utile e il mio materiale si deforma diminuendo la sua sezione resistente perché le catene macromolecolari possono muoversi e si dispongono sull'asse di carico distribuendosi, tendono ad allinearsi. Nel drawing lavoro sui legami deboli tra le catene. Nel drawing non aumenta lo sforzo perché l'energia che fornisco al campione viene utilizzata per uniformare il tratto.

L'ultimo punto della curva mi dà invece i valori di sforzo e deformazione a rottura.

Per i materiali termoplastici un aumento della temperatura comporta una riduzione della viscosità, mentre una riduzione della temperatura congela la struttura; ho perciò una transizione di carattere fisico-reversibile.

Per i materiali termoindurenti, invece, un aumento di temperatura comporta un indurimento del materiali poiché l'energia termica favorisce la formazione di legami covalenti tra le catene; la reticolazione perciò blocca la mobilità molecolare e il polimero non fluisce. Se si ha un materiale polimerico a fibre orientate si ha una maggiore resistenza meccanica in direzione delle fibre (poiché ho già fibre orientate e perciò vado ad agire sui legami forti) e minore resistenza meccanica in direzione perpendicolare alla direzione delle fibre; questo è importante per capire in che direzione testare il materiale, capire come orientare il materiale rispetto alla direzione del carico quando viene impiantato in vivo.



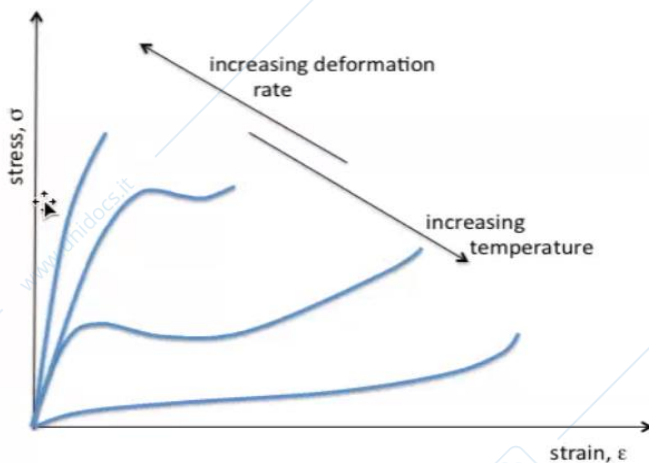
Il comportamento meccanico dipende dalla  $T$ .

Queste curve spiegano come posso avere diversi comportamenti dei materiali polimerici e scelgo il materiale più opportuno per una determinata applicazione.

Nelle 3 curve sotto non ho snervamento, deformazione plastica permanente.

Se tolgo lo sforzo il materiale torna alla forma iniziale.

Il grafico mostra l'effetto della temperatura e della velocità di sollecitazione sui polimeri.



Alta velocità di deformazione (o bassa temperatura): sollecito le molecole in tempi veloci ed agisco direttamente sui legami forti, senza darle il tempo di sistemarsi. Ottengo un materiale più rigido (elastico).

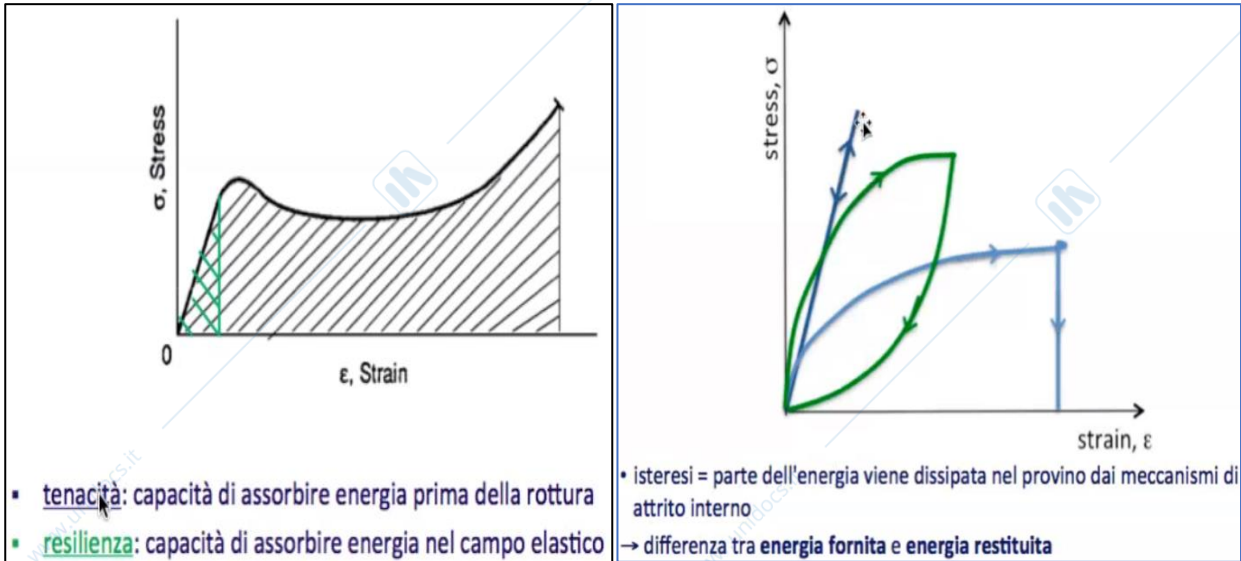
Bassa velocità di deformazione (o alta temperatura): do il tempo alle catene di allinearsi e perciò avrò un materiale più deformabile (viscoso).

**Tenacità**: capacità di assorbire energia prima della rottura.

**Resilienza**: capacità di assorbire energia nel campo elastico.

- Materiale perfettamente elastico: la curva di trazione (o compressione) sforzo-deformazione è reversibile e l'energia assorbita durante il carico è interamente restituita quando questo viene tolto (non ho isteresi).
- Materiale viscoelastico: ho un'isteresi rappresentante la differenza tra energia fornita ed energia restituita, infatti una parte dell'energia viene dissipata nel provino dai meccanismi

di attrito interno. Per un viscoelastico reale ho sempre una deformazione residua che può essere recuperata nel tempo o essere permanente.



La linea blu è il materiale elastico che è in grado di recuperare subito la sua forma.

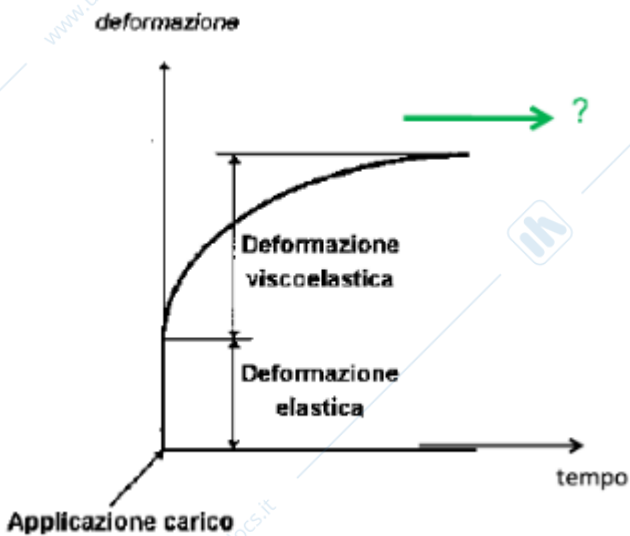
Azzurro materiale viscoso non è in grado di recuperare la forma ma la mantiene.

Verde materiali viscoelastici, ha un'area di isteresi, parte dell'energia fornita si perde per colpa dell'attrito interno che rallentano il recupero della forma, questo anello ci interessa perché in base all'ampiezza posso definire un materiale più o meno viscoso.

Nella realtà il viscoelastico non recupera totalmente la forma ma hanno una **deformazione residua**.

Ragiono quindi sulla scelta del materiale in base a quello di cui ho bisogno.

Per valutare il comportamento viscoelastico posso eseguire due tipi di prove: **prova di creep** e **prova di relaxation**.



Prova di creep in cui ho una risposta istantanea della parte elastica del materiale, mentre la parte viscosa entra in un secondo tempo.

Se dopo un po' scarico lo sforzo applicato ho una prova di recovery, in cui posso arrivare a zero, se recupero tutta la deformazione, oppure avere una deformazione residua  $\epsilon_R$ .

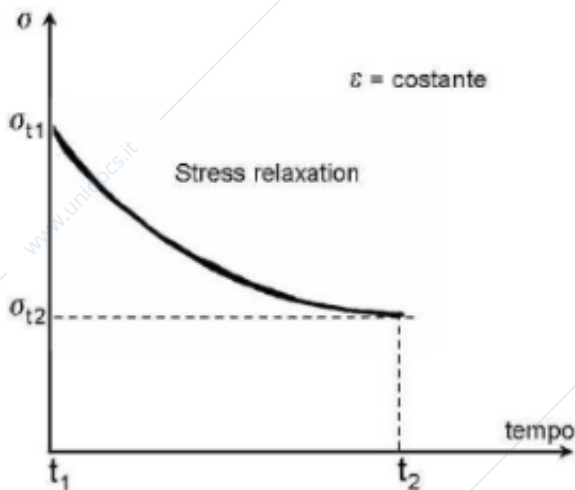
### Creep recovery

Ho un materiale sottoposto ad un **carico costante nel tempo**.

Ho un primo tratto elastico e poi viscoso, entrambi dipenderanno da quanto è la componente elastica e quanto quella viscosa.

Il comportamento a creep quindi dipende dal materiale.

La prova di creep finisce in  $t_1$ , poi faccio il recovery e il materiale va a riprendere la sua forma nel tempo.



Prova di stress relaxation (rilassamento dello sforzo) lo sforzo decresce nel tempo perché le macromolecole tendono a rilassarsi nel tempo. Se al tempo  $t_2$  scarico il materiale (prova di recovery) ho sempre un tratto dove recupero la parte elastica, ed un tratto dove recupero la parte viscosa. Bisogna ricordarsi che le prove di recovery vengono fatte per le deformazioni e non per gli sforzi.

### Stress relaxation

Mantenere la **deformazione costante e studio lo sforzo nel tempo**.

Applico la deformazione e lo sforzo cresce e poi diminuisce nel tempo perché si ha un fenomeno di rilassamento delle catene macromolecolari.

Le catene si adattano allo sforzo e mantengono un equilibrio mantenendo uno sforzo inferiore e un'energia inferiore rispetto a quella iniziale.

In  $t_1$  posso togliere la deformazione, lo sforzo va a zero e rimane a zero fino a  $t_2$ .

La deformazione invece come si recupera?

Il mio provino recupera la deformazione più o meno nel tempo con un tratto elastico e un tratto che tiene conto anche della parte viscosa.

Quando faccio questo tipo di prova ho un grafico con sforzo-tempo e uno deformazione-tempo che ovviamente nel primo tratto è costante perché la impongo costante e mi interessa vedere come poi recupera la deformazione.

Le **proprietà meccaniche** dei materiali polimerici dipendono da: peso molecolare, ramificazioni, reticolazione, cristallinità, additivi (plasticizzanti, riempitivi...), processo di lavorazione e storia termica.

### Proprietà meccaniche:

- Tenacità e resilienza
- Tipi di fratture -> fragile, duttile, intermedia
- Diagrammi stress-strain (in funzione di Temperatura e shear rate)
- Fatica...
- Elasticità, viscoelasticità (creep + stress relaxation), isteresi
- Resistenza all'abrasione (basso attrito, bassa velocità di usura)

- Permeabilità a gas e liquidi (alta permeabilità a  $O_2$  e  $CO_2$  (bassa permeabilità a  $H_2O$  e viceversa...))
- Comportamento dinamico-meccanico (DMA)

## METODI DI CARATTERIZZAZIONE

### Analisi morfologiche

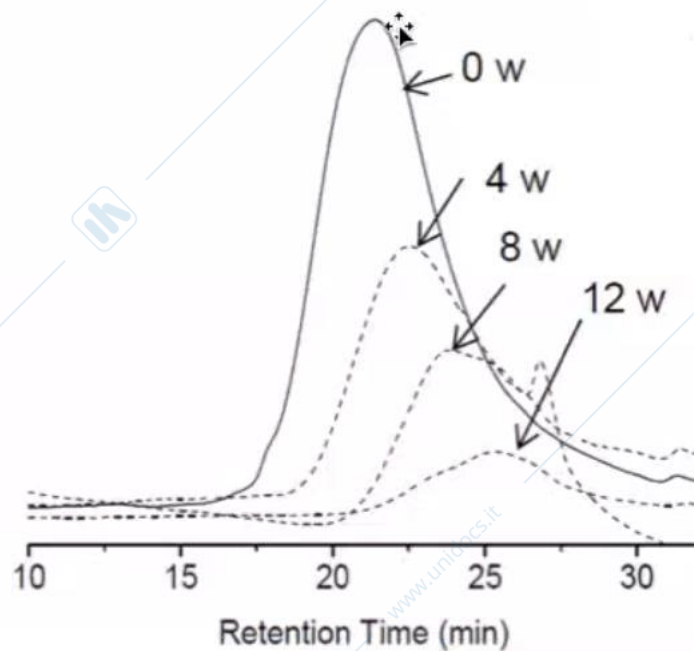
#### Microscopia:

- **ottico** (per prove istologiche), mi fornisce informazioni complementari e non sostitutive dell'esame a occhio nudo. Utilizzo delle radiazioni elettromagnetiche nel campo visibile per ottenere immagini ingrandite di oggetti, dispositivi, della struttura dei materiali e delle strutture biologiche.  
Ho la luce che può arrivare da sopra o da sotto (luce trasmessa) e illuminare il campione. Questo microscopio ci serve per vedere le cellule (non tanto gli scaffold), se le coloro le vedo con il fascio luminoso dall'alto. Se invece non sono colorate ho bisogno di vederle con il fascio luminoso che arriva da sotto (se il mio campione non è trasparente la luce non passa, è un limite). Posso colorare alcune parti delle cellule per mettere in luce alcune strutture, e queste le vedo molto semplicemente con un microscopio ottico, questo mi serve perché con gli scaffold posso fare delle caratterizzazioni in vivo e in vitro, posso colorare i tessuti circostanti allo scaffold per vedere se il tessuto che si è formato è quello atteso. Il microscopio ottimo mi serve per vedere le cellule post impianto in vivo.
- **ottico stereo** (due sistemi di lenti separate, lenti di ingrandimento), in questo tipo di microscopio ho due monoculari separati, ciascuno con il proprio set di lenti, è come se guardassi da un binocolo, questo vuol dire che in questo caso vedo la tridimensionalità del mio oggetto, riesco a vedere il volume del mio scaffold, cosa che con il microscopio ottico non posso fare. Riesco ad avere un'idea di come è fatto lo scaffold nel suo globale, con degli ingrandimenti fino a x50. È una tecnica molto semplice e poco costosa. Nell'immagine vedo un esempio di strutture ottenute per gas foaming (schiume poliuretatiche), tra le 3 cambia la percentuale di acqua, variando la percentuale di acqua, la quale serve come agente porogeno che agisce con il disocianato per formare  $CO_2$ , che ci sono pori più o meno grandi. Riesco quindi ad avere un'idea quantitativa del mio scaffold. Un altro esempio può essere l'analisi qualitativa di microsferi, questo microscopio mi permette infatti di vedere se le microsferi hanno dimensioni simili. Ci sono dei software di analisi di immagini che mi danno come output analisi di questo tipo, acquisisco l'immagine e mi danno le dimensioni delle microsferi. In questo modo avrò una distribuzione delle dimensioni delle mio microsferi. La scala riportata in basso a destra nelle immagini acquisite è importante (scale bar), riesco a vedere qualitativamente quanto sono grandi le microsferi.
- **SEM** (elettronico a scansione, non viene utilizzata la luce ma un fascio elettronico. Posso averlo con elettroni secondari MORFOLOGIA o backscattered COMPOSIZIONE MATERIALI MA NON ELEMENTI PRESENTI

è un microscopio a scansione elettronica. Viene usato per esaminare le caratteristiche fisiche con dimensioni tra i micron e i nanometri. Rispetto ai microscopi ottici cambia che invece della radiazione luminosa ho un fascio elettronico (2-30 KeV), il fascio non è fisso, ma viene eseguita una scansione, viene cioè fatto passare sul campione in una zona rettangolare, riga per riga, in sequenza. In questo caso il campione deve essere reso conduttivo, lo rivesto quindi con un sottilissimo strato d'oro, questo non cambia la morfologia del mio campione. Nel caso in cui ci sono le cellule non posso prendere il campione con le cellule e depositare l'oro e osservarlo. Le strutture biologiche vanno prima fissate, uso degli agenti, ad esempio la glutaraldeide, che forma dei ponti di reticolazione tra le catene di collagene presenti, bloccando le componenti biologiche in quello stato. A questo punto il campione può essere trattato e osservato.

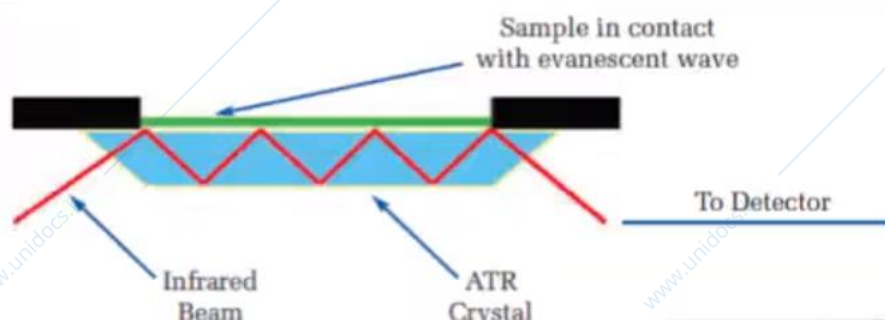
### Caratterizzazione chimico fisica (pesi molecolari)

- Indagini sulla struttura del materiale: analisi dei pesi molecolari
- sono prove di massa (bulk) per andare a vedere le proprietà termiche e l'analisi dei pesi molecolari. Le proprietà termiche non mi servono una volta ottenuto lo scaffold, ma mi possono servire nel caso debba fare una prova di ottenimento dello scaffold con una tecnica di AM, quindi potrei fare una prova di questo tipo per vedere dove si trovano la temperatura di fusione e rammollimento. Le prove di variazione del peso molecolare possono servire per vedere qual è la diminuzione del peso molecolare durante la prova di degradazione, queste prove quindi ha senso farle sullo scaffold. Posso fare queste prove anche una volta espantati i materiali dopo uno studio in vivo, vado a vedere se effettivamente il peso del mio materiale è rimasto stabile e vedere quanto è degradato. Le prove in vitro di degradazione posso minimare, ma non sono l'ambiente biologico. Queste prove non mi servono nel caso in cui il processo di degradazione non implica l'uso di alta temperatura e a seguito di prove cellulari in vitro.
- **Analisi cromatografica** (prima catene più grandi peso maggiore e poi quelle più piccole, faccio una curva di taratura in cui nella macchina metto polimeri monodispersi, con catene tutte uguali e trovo qual è il tempo a cui esce quel materiale e trovo la lunghezza in funzione dei tempi di uscita, il polimero deve essere sciolto in un opportuno solvente, con i termoindurenti non posso farlo, ma ci interesserebbe? No, perché non ha senso perché è reticolato e quindi non ho catene con una particolare lunghezza perché è tutta una stessa maglia) il campione da analizzare, generalmente in soluzione, viene fatto passare attraverso un riempimento (fase stazionaria) con diversa affinità con i riempimenti della miscela da analizzare. La soluzione da analizzare viene trasportata attraverso la colonna mediante il flusso continuo di un opportuno solvente (eluente o fase mobile). Il mio materiale non è monodisperso, per questo parliamo di peso molecolare medio, vedo la distribuzione dei pesi molecolari. Ponendo in grafico la concentrazione di ciascun componente in funzione del tempo si ottiene un cromatogramma, che mi indica la distribuzione dei pesi molecolari. Questa tecnica può servire per vedere se il mio materiale si sta degradando. Nel grafico vedo che le distribuzioni del peso molecolare si abbassano e si spostano, il fatto che si abbassa vuol dire che il materiale si sta degradando e ho una quantità inferiore di catene macromolecolari. Il picco tende a spostarsi verso destra e questo vuol dire che il peso molecolare tende a diminuire e si sposta verso pesi molecolari più bassi, se le catene sono più piccole possono fare molti più percorsi all'interno della mia macchina e quindi ci mettono più tempo ad uscire.



Il materiale si è degradato e ha perso peso molecolare.

- **Analisi spettroscopiche**, un fascio colpisce il mio materiale e una parte riflessa che mi da info sulla struttura chimica del nostro materiale: *Analisi infrarossa* a noi interessa questa zona  $4000-200\text{ cm}^{-1}$  cioè la zona che identifica il modo di vibrazione nei materiali polimerici. Quello che esce è uno spettro con picchi che identifica il moto di vibrazione dei nostri legami e ci danno informazioni sulla struttura e quando il materiale viene espantato se questo si è degradato e come, se è cambiata la sua struttura molecolare. Posso fare un'analisi qualitativa oppure quantitativa, quantificando le aree sottese ai picchi e le altezze dei picchi. ATR, il raggio in parte assorbito dal campione viene riflesso al detector che lo analizza. Fornisce una rappresentazione astratta che deve essere interpretata in base a modelli o assunzioni. Ho un fascio incidente e una parte delle radiazioni vengono assorbite e una parte riemesse, vado quindi a studiare il fascio che ho come output. A seconda del segnale emerso e della sonda che mi permette di analizzare la specie emessa ho diverse tecniche spettroscopiche. Quella più comune è quella a infrarosso, ho uno spettro che viene acquisito mediante spettroscopia infrarossa, i picchi sono correlati alla chimica del materiale, con una reazione infrarossa vado a colpire i legami preseti nel mio materiale polimerico.



**Degradazione:** cambiamenti strutturali per effetti chimici, termici, ambientali e meccanici. Le materie plastiche cristalline resistono meglio a degradazione.

- **Ossidazione:** formazione di radicali liberi (perossido  $\text{POO}\bullet$ ). Scissione di catene o reticolazioni -> deterioramento proprietà chimico-fisiche e meccaniche

- **Fotodegradazione:** radicali liberi generati dall'interazione con luce UV o altro

- **Attacco Enzimatico:** enzimi inducono idrolisi e ossidazione

- **Attacco chimico:** interno al materiale, porta a rigonfiamento, rammollimento e diminuzione resistenza meccanica.

Polimeri polari -> rigonfiano in acqua e altri solventi polari (-OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>...)

Polimeri non polari -> resistono ai solventi polari ma degradano in solventi non polari

- Il calore favorisce il meccanismo degradativo

- Il PP è molto suscettibile a degradazione a causa del carbonio terziario, forma gruppi Aldeidi (-CHO) e Carbossilici (-COOH)

**Sterilizzazione:** mezzi chimici e fisici

- **Autoclave:** Calore + vapore creano problemi per ossidazione termica e idrolisi. Agisce per denaturazione termica e ossidativa delle proteine. Bisogna stare attenti a  $T_m$  e  $T_g$  dei polimeri.

- **EtO:** Agisce per alchilazione dei gruppi amminici delle membrane e degli acidi nucleici. Reazioni anche col materiale => necessaria areazione per eliminare residui assorbiti dal polimero (tossici)

- **Radiazioni ionizzanti ( $\beta$  o  $\gamma$ ):** agiscono ionizzando gli acidi nucleici, portando alla morte le cellule batteriche. Degradazione idrolitica + reticolazione nei polimeri => effetti sia negativi che positivi (UHMWPE reticolato...)