

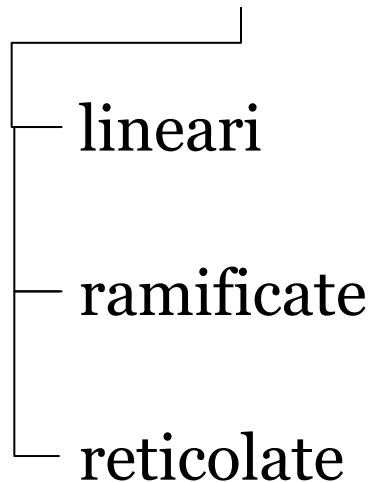
# **BIOMATERIALI POLIMERICI**

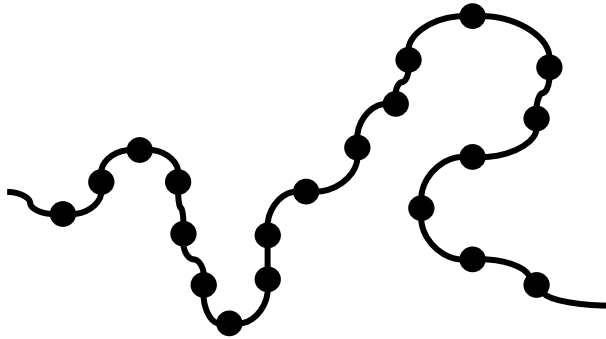
## **Prima parte**

# Materiali polimerici

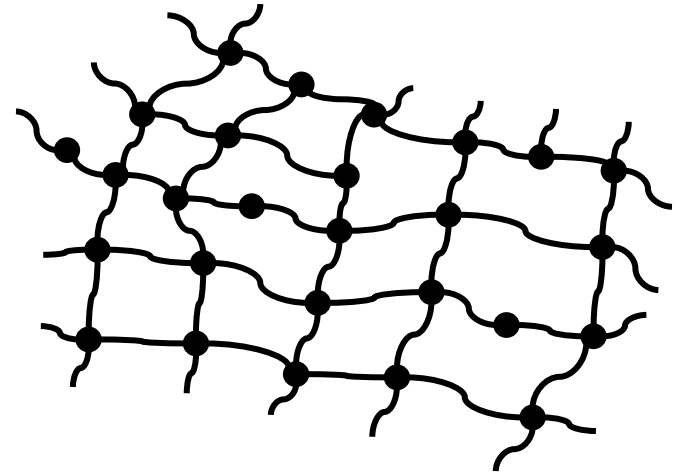
Sono costituiti da molecole ad elevato peso molecolare, generalmente organiche, dette **macromolecole**

Le macromolecole si originano dal concatenamento di un gran numero di piccole unità, dette **monomeri**, fino a formare lunghissime catene che possono essere:

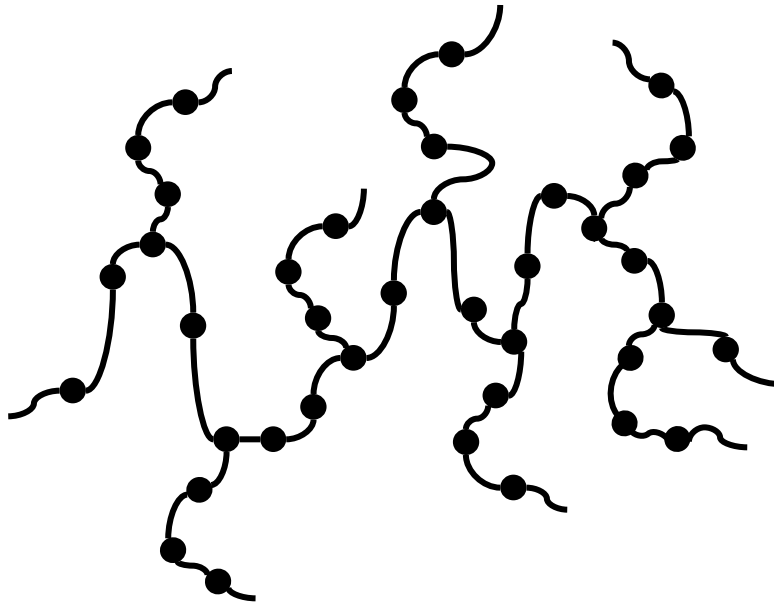




Polimero **lineare**



Polimero **reticolato**

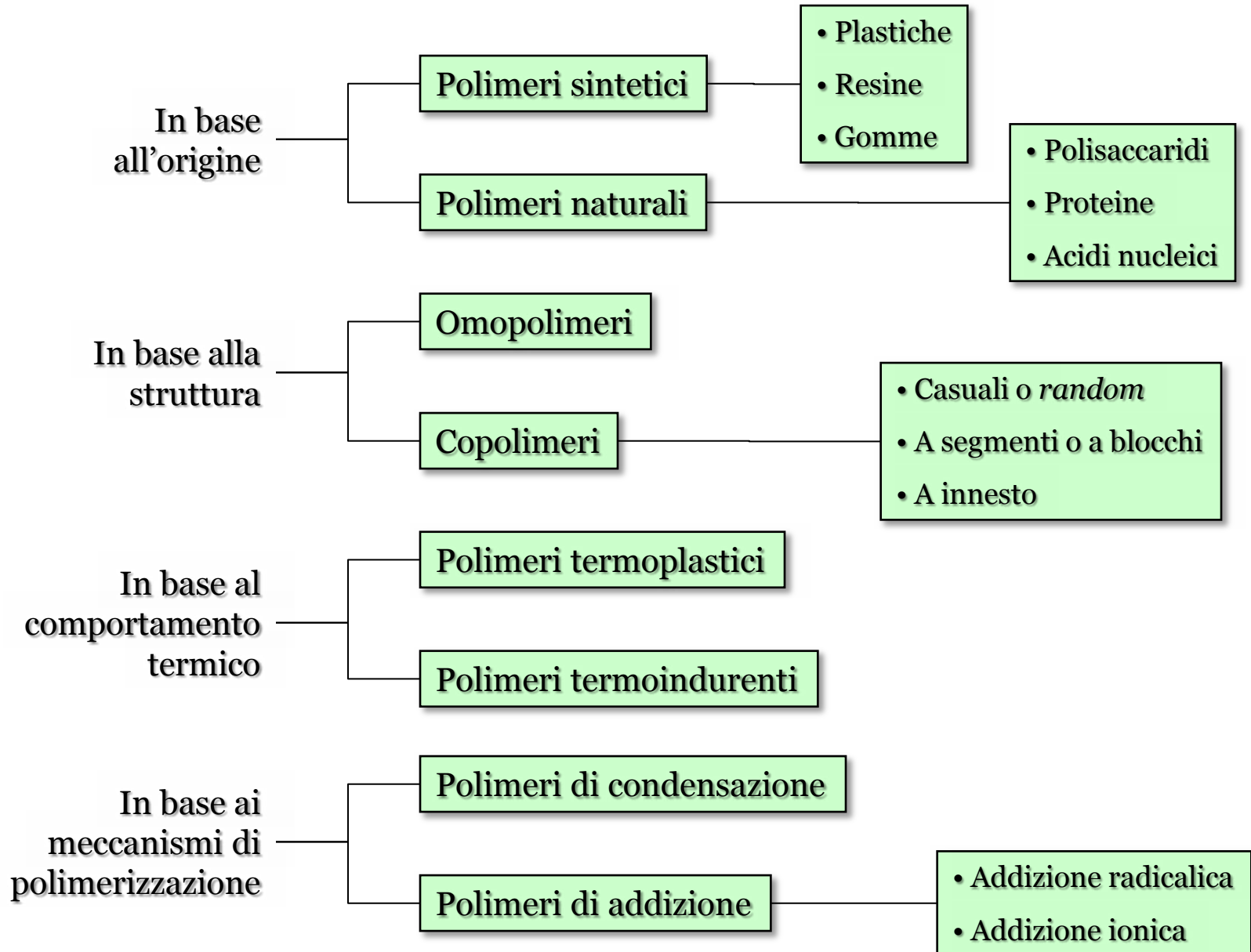


Polimero **ramificato**

I materiali polimerici, sia per le loro intrinseche proprietà che per la somiglianza con i polimeri naturali, trovano un vasto campo di applicazioni come biomateriali

Possono essere prodotti sotto forma di fibre, tessuti, film, barre e liquidi viscosi

# Classificazione dei polimeri





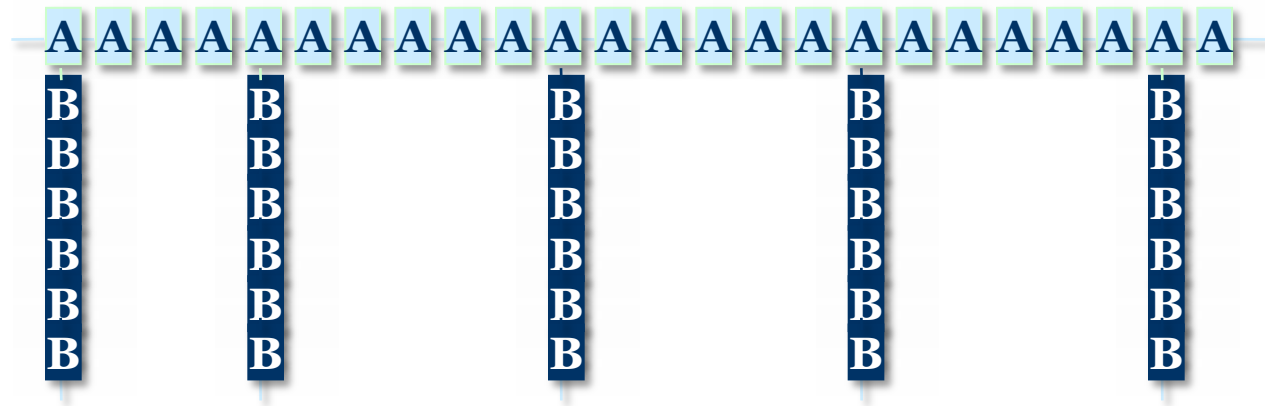
Copolimero casuale o random



Copolimero alternato



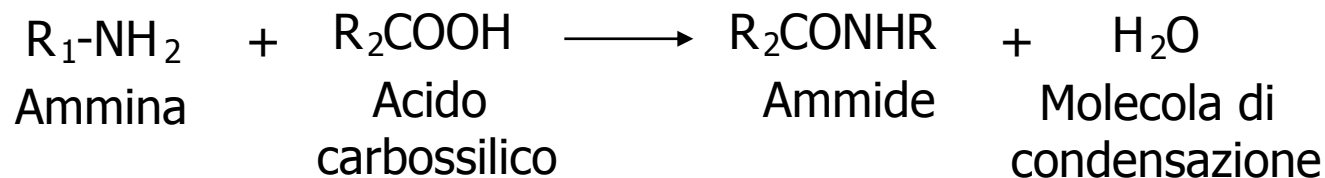
Copolimero a segmenti o a blocchi



Copolimero a innesto

## Meccanismi di polimerizzazione: polimerizzazione per condensazione

La catena polimerica si ottiene per condensazione di unità monomeriche e con conseguente perdita di piccole molecole, come acqua o alcoli:

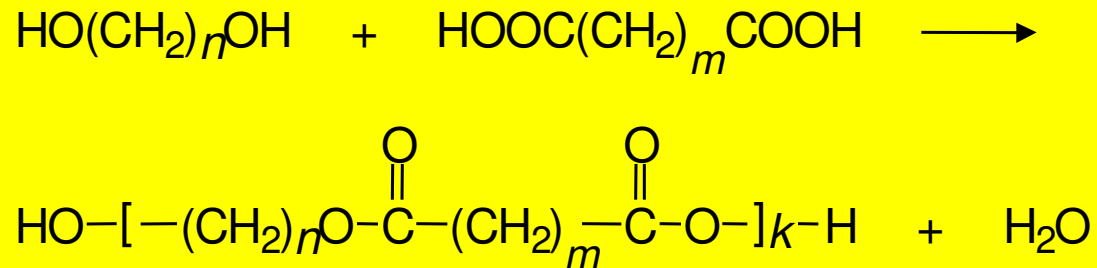
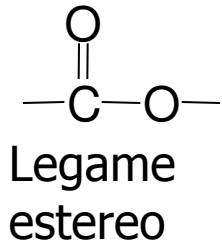


Appartengono ai polimeri di condensazione:

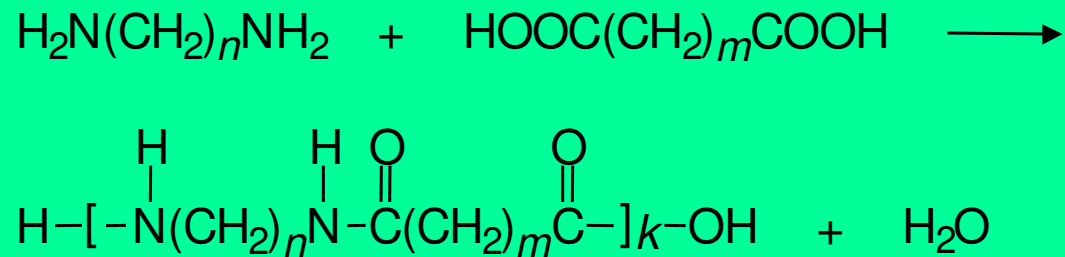
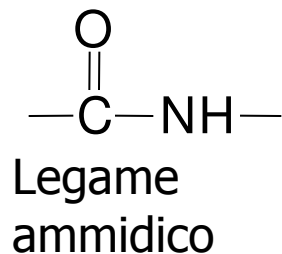
- ❑ le poliammidi (nylon)
- ❑ le proteine (enzimi, citocromo, emoglobina, mioglobina, collagene, elastina, ecc.)
- ❑ i polisaccaridi (amido, cellulosa, acido ialuronico, condroitina, condroitin solfato)
- ❑ i poliesteri (Dacron)



## Polimeri di condensazione



Poliestere



Poliammide

## **Svantaggi dei polimeri di condensazione**

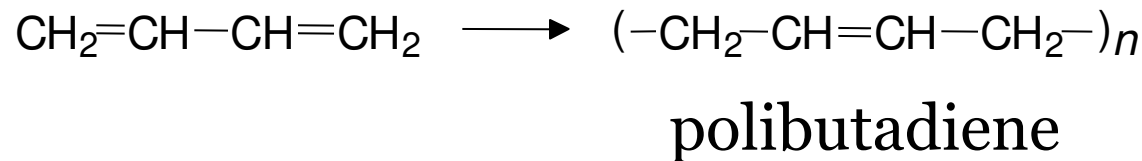
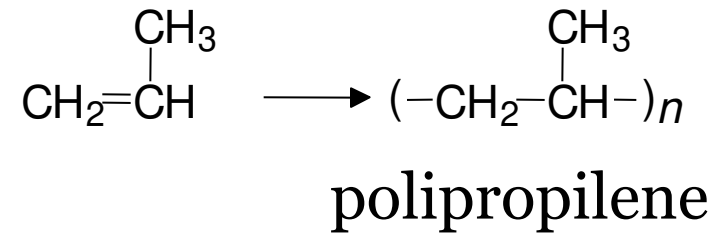
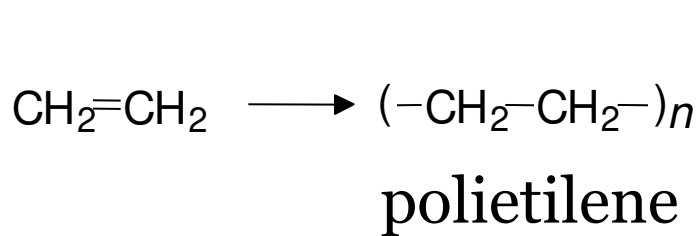
Sono dovuti alla difficoltà di ottenere prodotti di elevato peso molecolare poiché tutte le reazioni sono di equilibrio e quindi, oltre un determinato limite, non si possono inserire ulteriori monomeri sulla medesima catena

La distribuzione del peso molecolare risulta piuttosto ampia e ciò rende scadenti le proprietà fisiche del materiale; a questo inconveniente fa eccezione il nylon che, fornendo catene sufficientemente lunghe, possiede proprietà fisiche molto buone

## Polimerizzazione per addizione

La catena si ottiene per addizione di **monomeri insaturi** attraverso meccanismi radicalici o ionici di diverso tipo (cationico, anionico, di coordinazione)

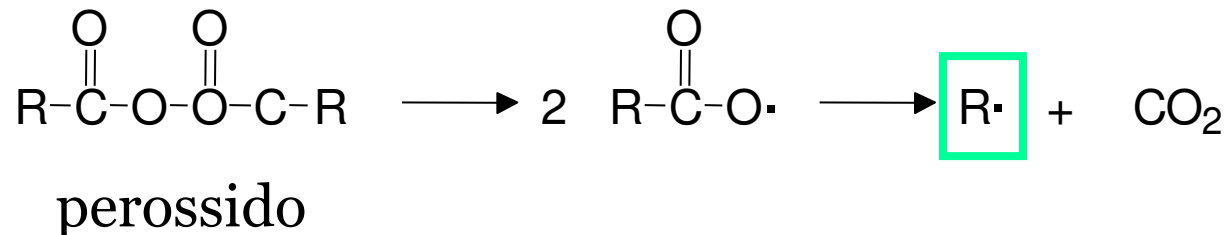
Tipici esempi di polimeri di questo tipo sono:



## Meccanismo di polimerizzazione per addizione radicalica

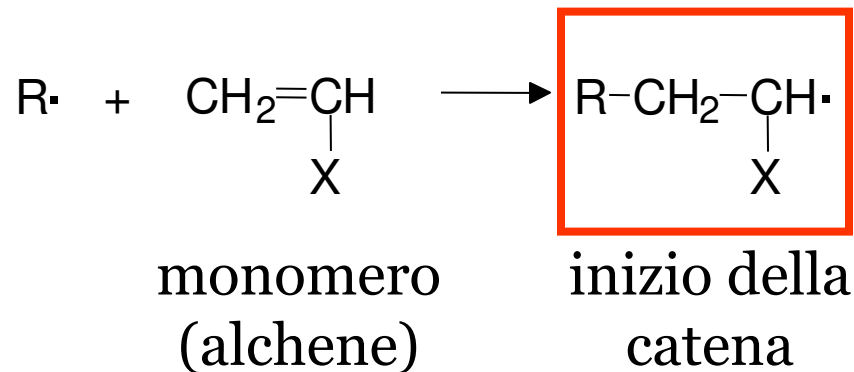
È suddivisibile in tre fasi distinte: la fase di **inizio**, quella di **propagazione** e quella di **terminazione**

Nello fase di inizio, si forma un radicale libero per rottura omolitica di un legame dell'iniziatore di reazione, generalmente costituito da un perossido o da un azocomposto

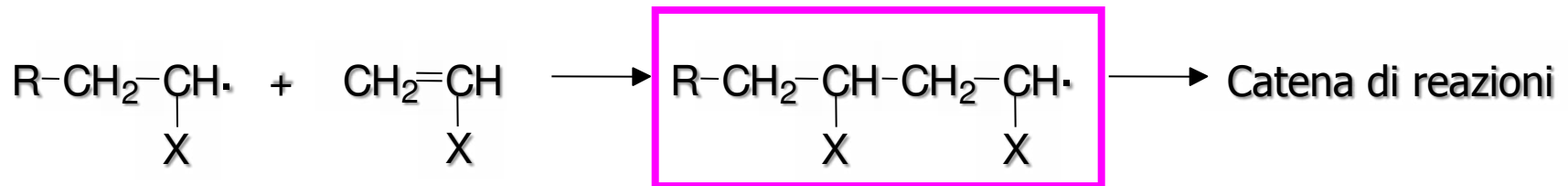


La successiva fase di propagazione può essere suddivisa in due parti: l'**addizione** ed il **transfer**

Nella fase di addizione il radicale originatosi dall'iniziatore si addiziona ad una molecola di monomero, rappresentata da un alchene, per formare un secondo radicale libero, che diventa così l'inizio di una catena in crescita:

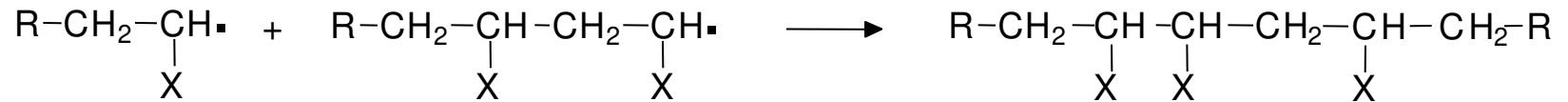


Nella fase di transfer, il radicale del carbonio reagisce con una nuova molecola di monomero generando un altro radicale:

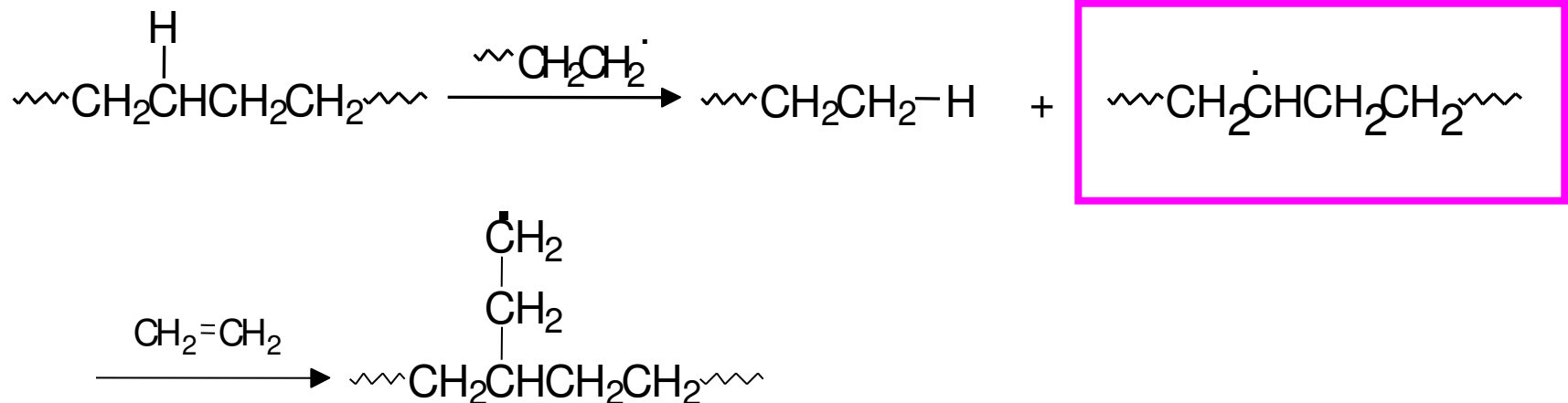


Questa fase si ripete producendo l'inserimento di molte molecole di monomero che conducono a catene di polimero sempre più lunghe

Nell'ultima fase detta di terminazione, due radicali reagiscono tra loro dando luogo alla terminazione della catena:



Una caratteristica della polimerizzazione radicalica è di portare alla formazione di catene molto ramificate; infatti, il radicale libero della catena in crescita nella reazione di propagazione può reagire con una molecola polimerica già formata con trasferimento di un atomo di idrogeno dal polimero al radicale:

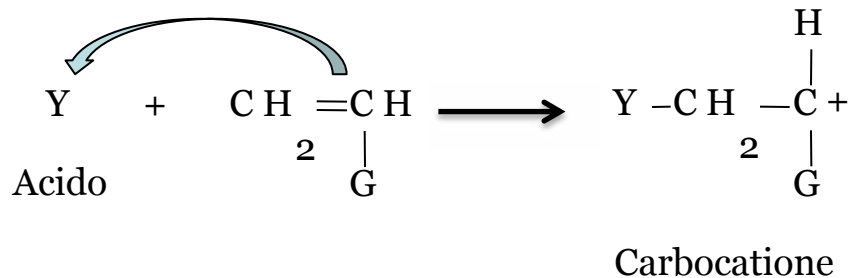




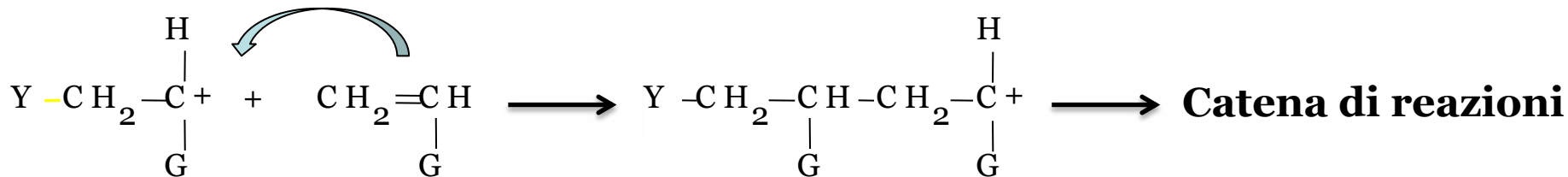
Si ottiene così un nuovo radicale, in cui l'elettrone spaiato non è localizzato all'interno della catena, dove per reazione con un monomero inizia una ramificazione

Anche la polimerizzazione per addizione ionica procede secondo un meccanismo caratterizzato da un stadio di inizio ed uno di propagazione

Nel caso della **polimerizzazione cationica**, l'iniziatore è un acido, come l'acido solforico,  $\text{AlCl}_3$  o  $\text{BF}_3$  in presenza di tracce d'acqua.

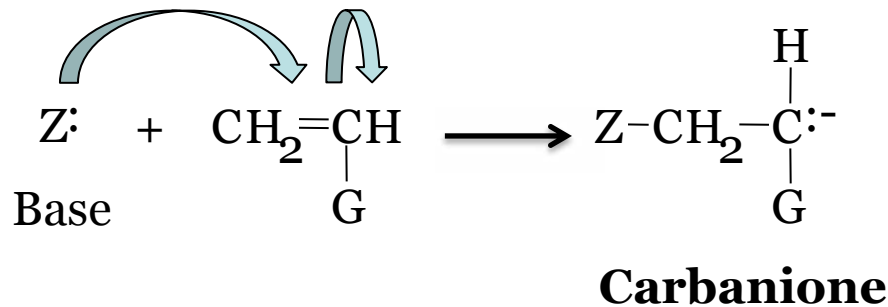


### Stadio d'inizio

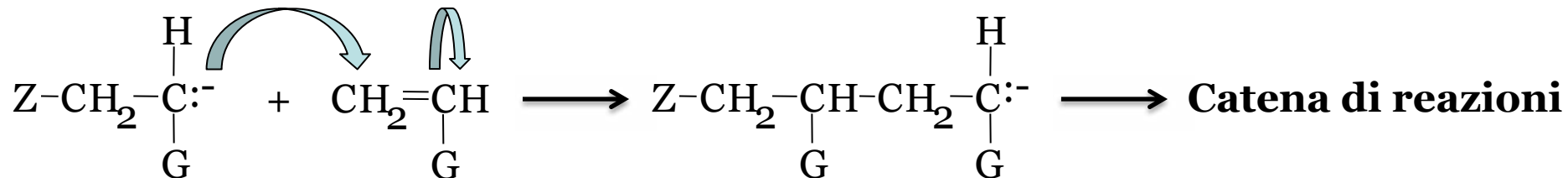


### Stadio di propagazione

Nel caso della **polimerizzazione anionica** l'iniziatore è una base, come  $\text{LiNH}_2$  o composti organometallici quali il *n*-butillitio:



**Stadio d'inizio**



**Stadio di propagazione**

## **Polimerizzazione di coordinazione**

Avviene impiegando un particolare tipo di catalizzatori: i catalizzatori di Natta-Ziegler, scoperti da Giulio Natta e Karl Ziegler e all'inizio degli anni '60

Essi sono costituiti da un sale di un metallo di transizione, in genere tricloruro di titanio, e da un metallo alchile, come l'alluminotrietile

Il catalizzatore effettivo è un complesso del titanio che ha legato un gruppo etilico

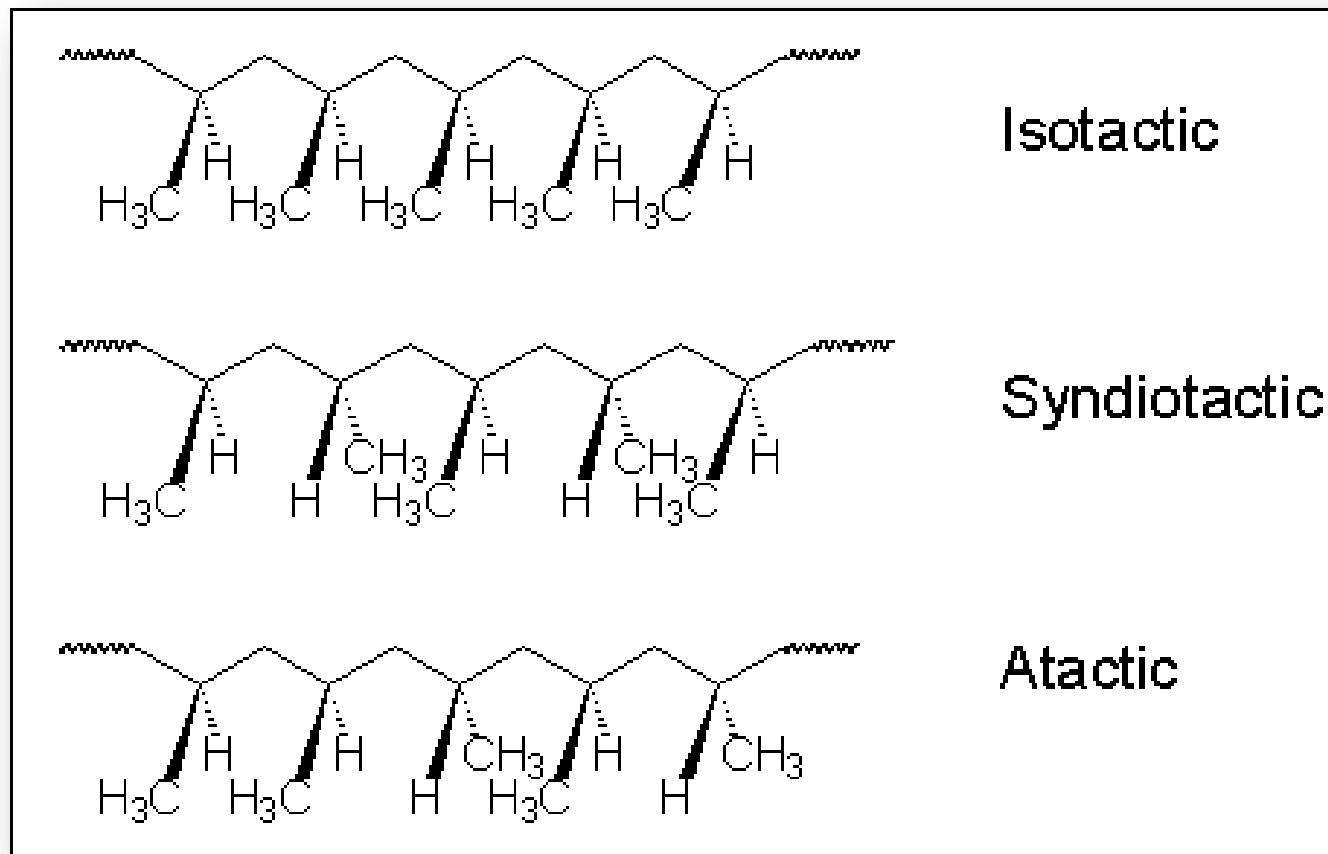
La polimerizzazione di coordinazione con catalizzatori di Natta-Ziegler:

- ❑ porta alla sintesi di catene lineari
- ❑ permette il controllo stereochimico del processo in presenza di alcheni asimmetrici

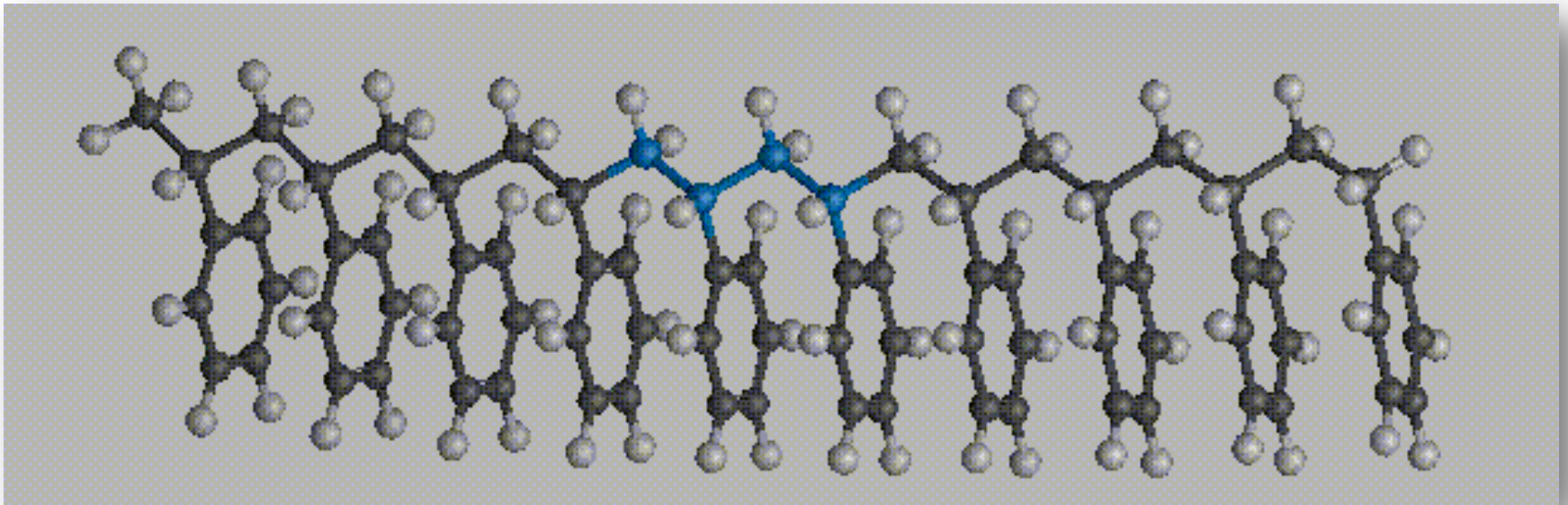
Queste caratteristiche peculiari rappresentano due importanti vantaggi sulla polimerizzazione radicalica

I polimeri lineari, rispetto a quelli ramificati, formano infatti materiali con elevata cristallinità, alto punto di fusione, maggiore densità e resistenza meccanica

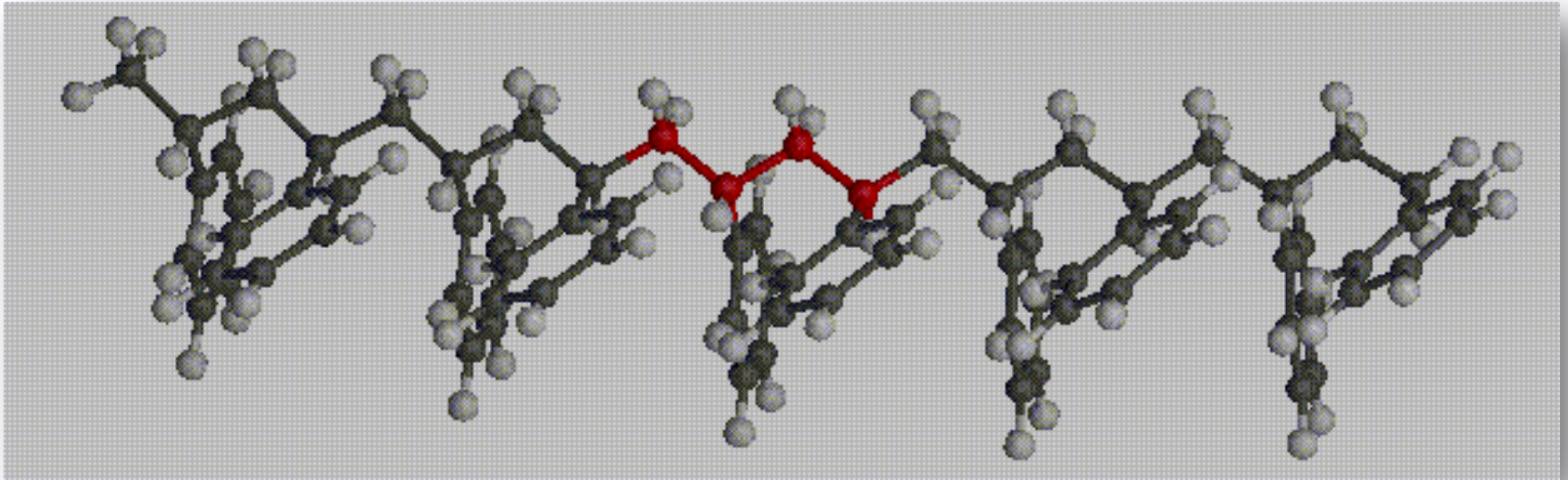
Nel caso della polimerizzazione di un alchene sostituito, come il propilene, il controllo stereochimico conduce alla sintesi di catene che sono o **isotattiche**, o **sindiotattiche**, o **atattiche**



In un **polimero isotattico** i gruppi sostituenti (gruppi metilici nel caso del polipropilene) si trovano tutti dalla stessa parte della catena:

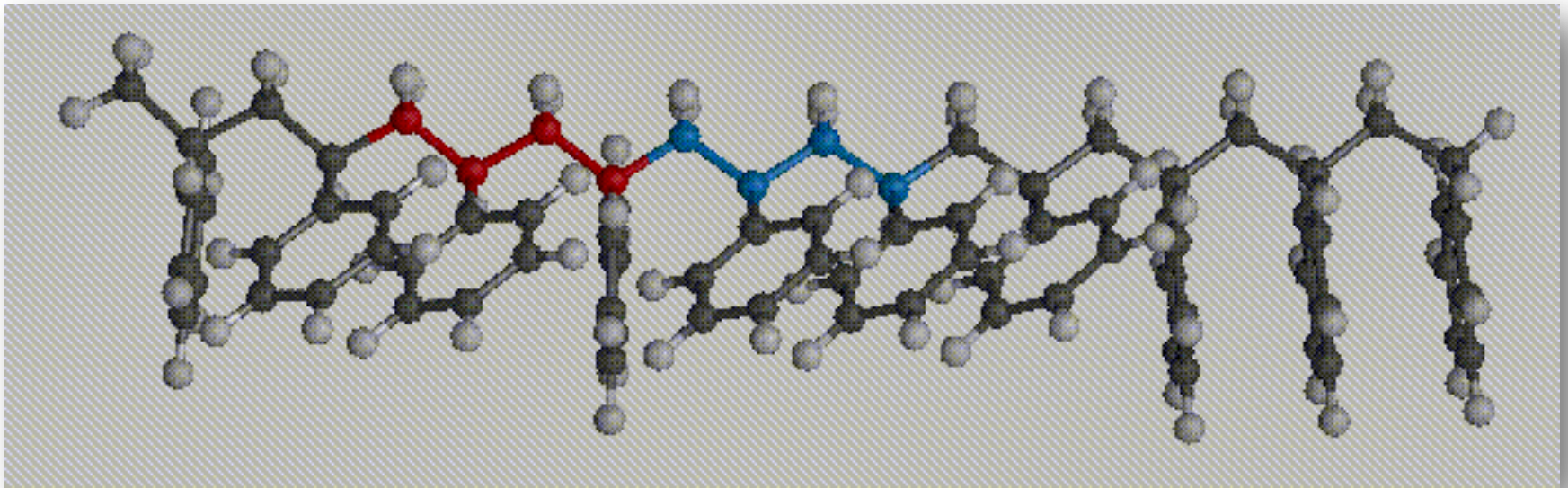


In uno **sindiotattico** essi si trovano alternati dall'una e dall'altra parte:





Infine, in un polimero **atattico**, l'orientamento dei gruppi sostituenti è casuale:



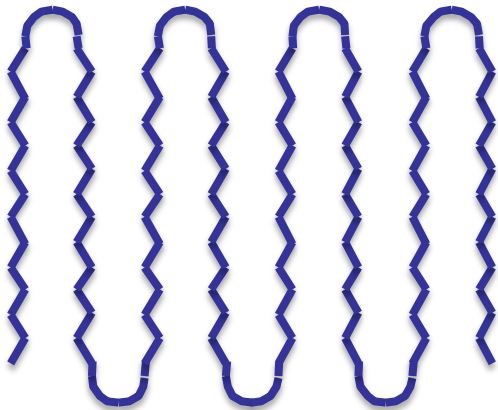
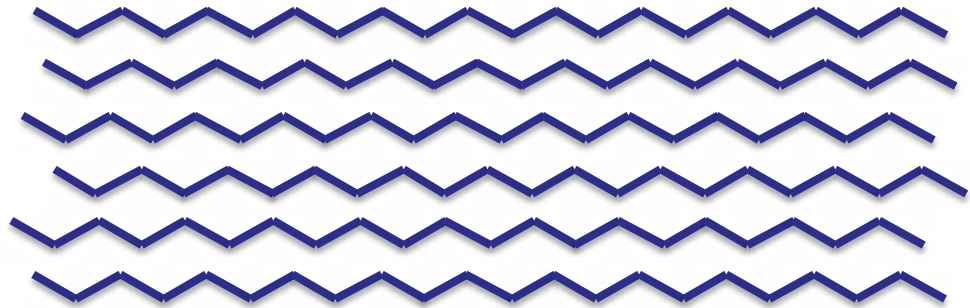
## Stato fisico di un polimero

Dipende strettamente dalla **posizione** e dalla **mobilità** delle catene che lo costituiscono

Due aspetti caratterizzano ogni singolo filamento:

- ❑ la struttura della catena, se essa cioè è lineare (catena estesa), o ripiegata (folded chain), o a gomitolo
- ❑ il tipo di interazioni esistenti tra le diverse catene, che possono essere forze di Van der Waals, dipolo-dipolo, ioniche, legami ad idrogeno, ecc

Catena estesa  
(polimero fibroso)



Catena ripiegata “folded chain”  
(polimero cristallino)

Nei polimeri, la caratteristica che condiziona in maniera maggiore le proprietà allo stato solido è la dimensione delle molecole

Infatti, nel processo di passaggio dallo stato liquido a quello solido:

- ❑ la viscosità di un materiale polimerico aumenta
- ❑ le macromolecole, a causa delle loro dimensioni, hanno difficoltà a muoversi e a sistemarsi con una regolarità tale da formare un cristallo

Di conseguenza:

- ❑ le lunghe catene si “ingarbugliano” e le situazioni limite, corrispondenti al perfetto stato cristallino e allo stato completamente amorfo, non possono essere raggiunte dai polimeri se non in casi rari e particolari;
- ❑ al variare della temperatura, i polimeri passano dallo stato vetroso allo stato semifluido

## **Fibre**

Sono materiali polimerici lunghi, sottili e filiformi

Esempi tipici sono rappresentati dalle fibre naturali come cotone, lana, seta, etc.

Caratteristica peculiare delle fibre è la notevole resistenza all'estensione e allo stiramento nella direzione della fibra stessa

A livello molecolare, le fibre sono costituite da **catene polimeriche lunghe e lineari, che giacciono allineate in direzione della fibra stessa**

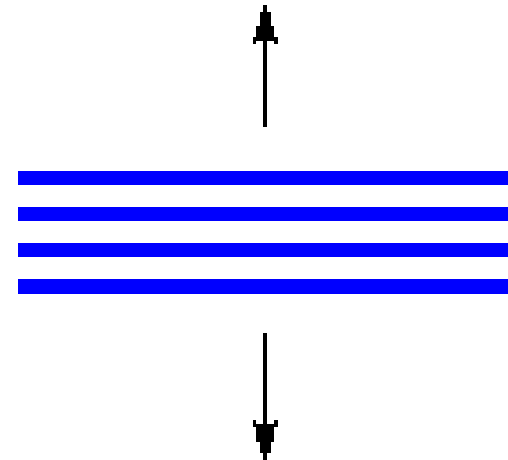
Pertanto:

- ❑ la resistenza di una fibra allo stiramento è data dalla forza dei legami covalenti della catena del polimero
- ❑ la stabilità della struttura dipende dalle forze di attrazione intermolecolari (legami ad idrogeno, forze dipolo-dipolo, forze di Van der Waals) che impediscono alle catene estese di ripiegarsi

Elevata resistenza  
all'estensione in  
direzione della fibra  
stessa



Scarsa resistenza  
all'estensione in direzione  
perpendicolare alla fibra  
stessa





## **Principali polimeri fibrosi**

Poliammidi (nylon, kevlar)

Polietilene (HDPE, UHMWPE)

Polipropilene isotattico

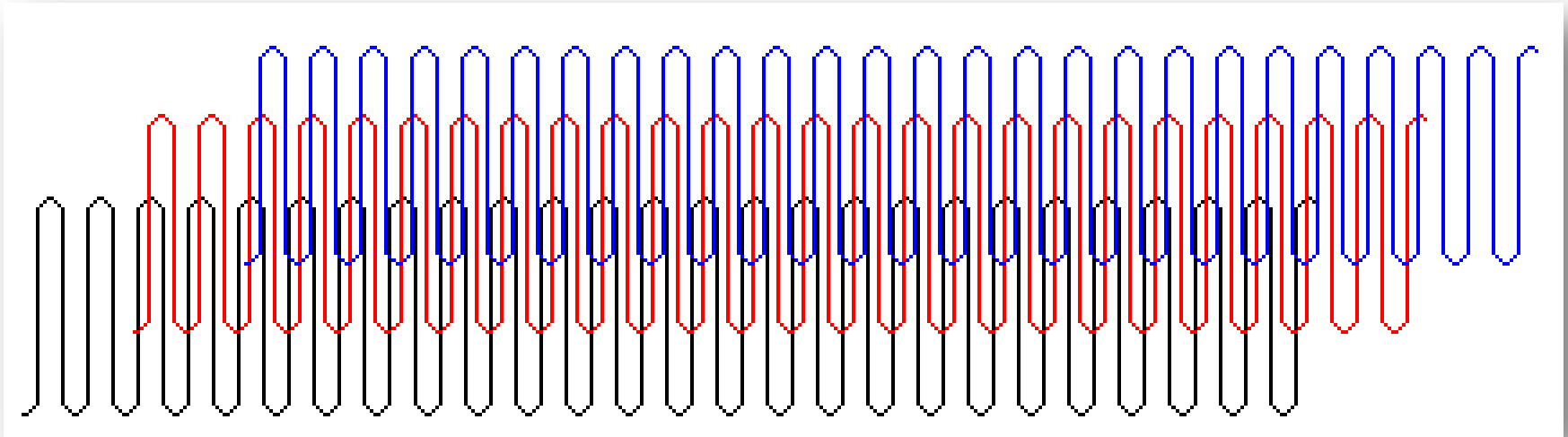
Poliesteri (poli-etilenetereftalato)

Poliacrilonitrile

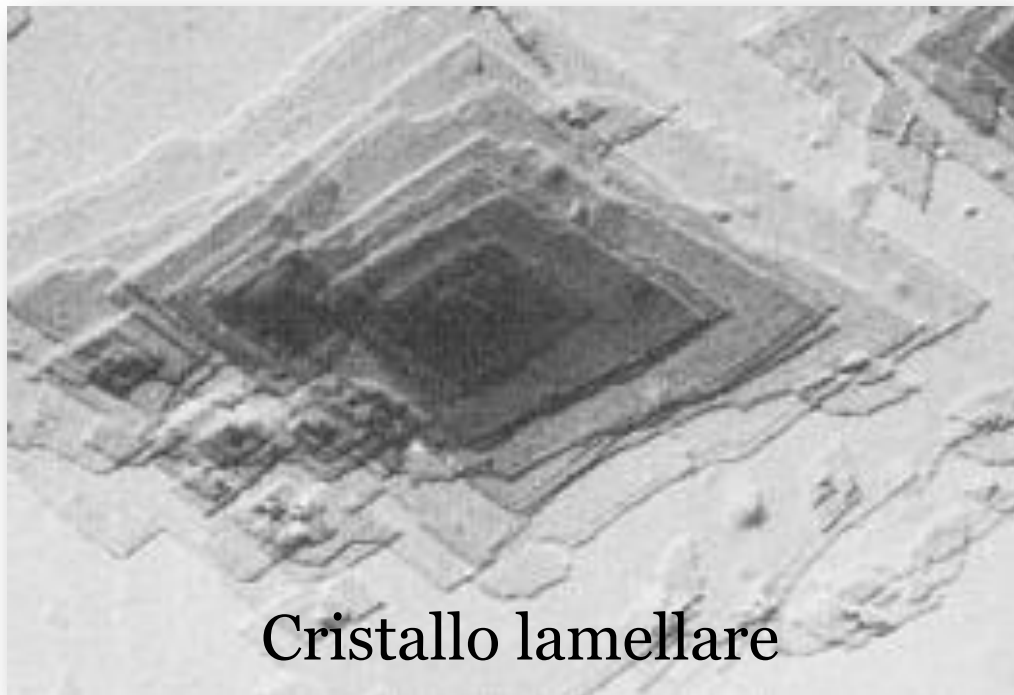
Cellulosa

Poliuretani

## Polimeri cristallini: struttura lamellare



I polimeri regolari possono formare dei cristalli lamellari di 10-20 nm di spessore nei quali le catene parallele sono perpendicolari alla faccia dei cristalli



Cristallo lamellare

## **Alcuni polimeri altamente cristallini**

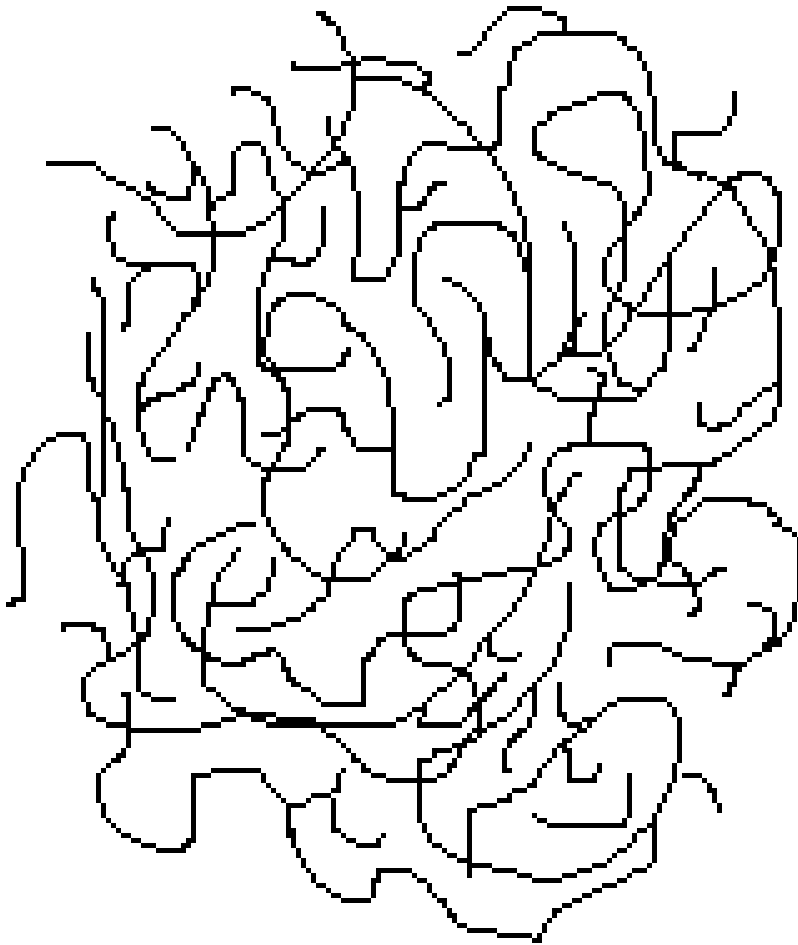
Polistirene sindiotattico

Nylon

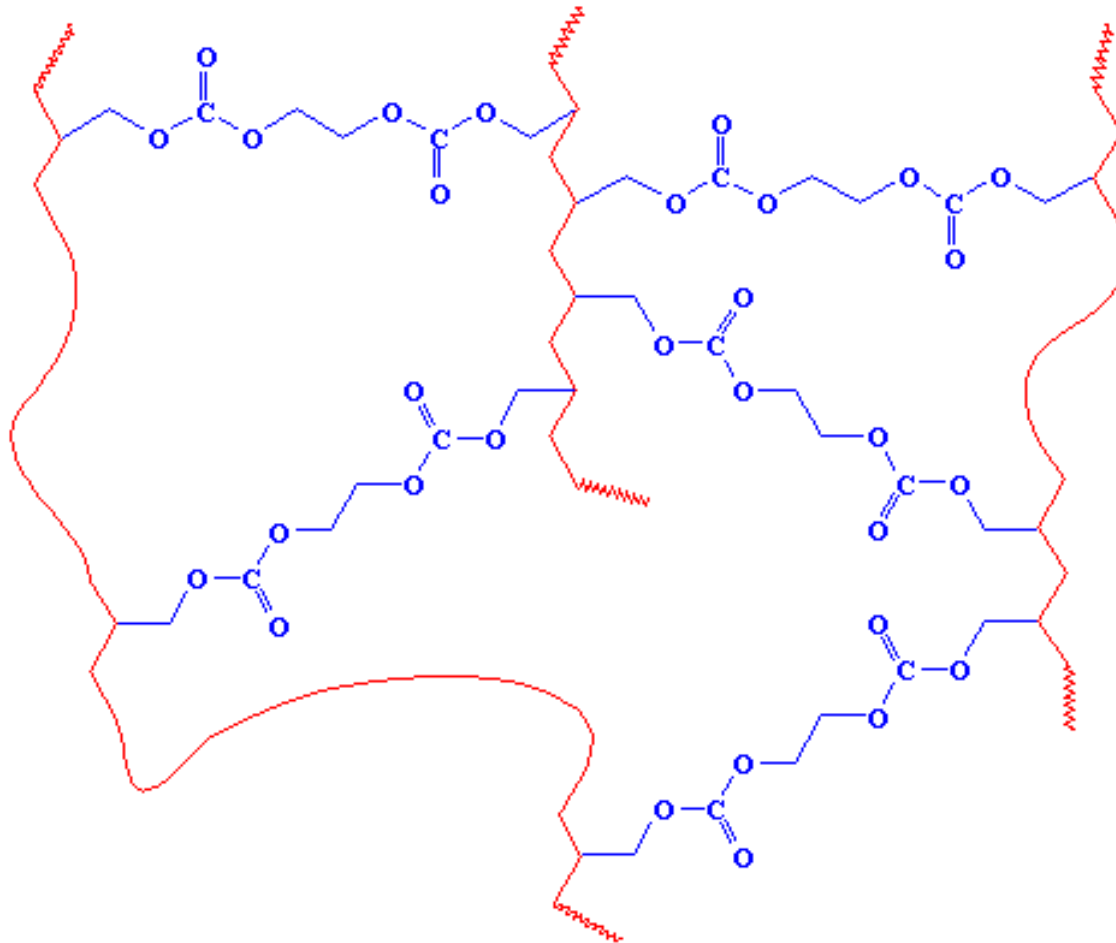
Kevlar

Polichetoni

## Polimeri amorfi



Catene polimeriche con ramificazioni o gruppi laterali disposti irregolarmente non sono in grado di impaccarsi con ordine sufficiente a formare un cristallo



Esempio di polimero amorfo reticolato:  
policarbonato

## **Alcuni polimeri altamente amorfi**

Poli-metilmetacrilato

Polistirene atattico

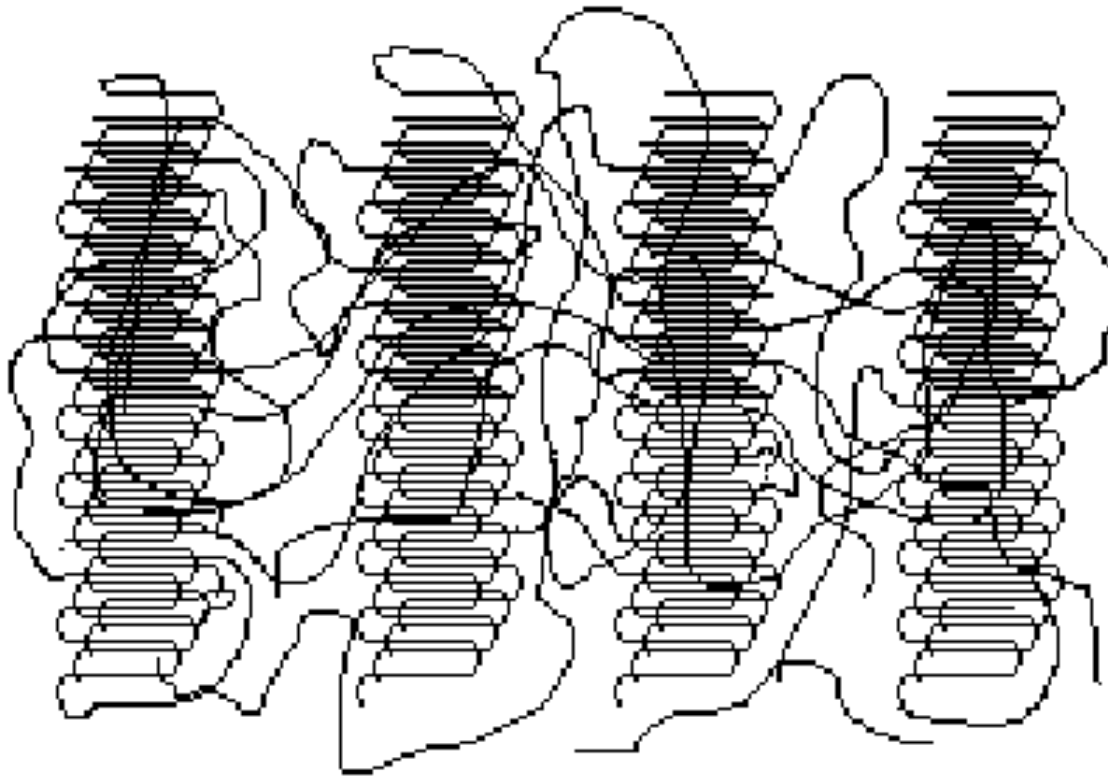
Policarbonati

Poli-isoprene

Poli-butadiene

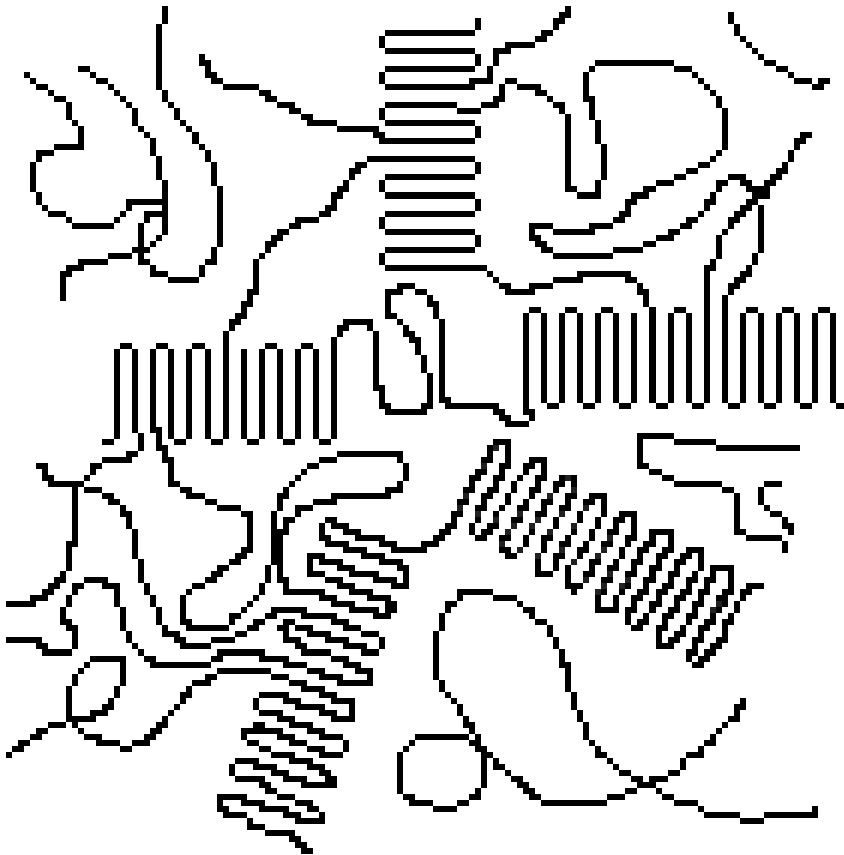
## Polimeri semi-cristallini

Assumono strutture nelle quali sono presenti zone cristalline (lamellari), dette **cristalliti**, inserite in **zone amorfe**





## Polimeri semi-cristallini



**Sferulite:** le regioni lamellari si sviluppano nelle tre direzioni

## **Grado di cristallinità di un polimero**

**È definito come la percentuale in peso della sostanza allo stato cristallino rispetto al peso totale**

**Il grado di cristallinità dipende:**

- dalla struttura delle molecole componenti
- dalla “storia” meccanica e termica della sostanza

In generale, il grado di cristallinità:

- ❑ è molto elevato nei polimeri a struttura lineare non ramificata

- ❑ diminuisce drasticamente in presenza di monomeri fortemente asimmetrici, fortemente ramificati, o con frequenti legami trasversali (reticolati)

**Un elevato grado di cristallinità determina un maggiore impaccamento delle catene** con conseguente aumento della densità, rigidezza, durezza, resistenza all'attrito, all'usura, all'aggressione ambientale e al creep, cioè ad una lenta e progressiva deformazione di un materiale sottoposto ad uno stress costante

## Elastomeri

Come le fibre, sono formati da molecole lunghe e sottili: esse sono però allineate solo quando il materiale è stirato; a differenza delle fibre, un elastomero sottoposto ad una forza subisce una deformazione per poi tornare alla sua forma originale, una volta cessata l'azione della forza stessa

Infatti, le catene di cui è composto, finito lo stiramento, non restano estese, ma si ripiegano nella loro conformazione casuale originale

Tale comportamento è dovuto alla mancanza nelle molecole di gruppi fortemente polari o adatti a formare legami ad idrogeno

## Proprietà fisiche dei polimeri

Le proprietà fisiche dei polimeri dipendono da molti fattori, tra i quali:

- il **grado di polimerizzazione**
- il **peso molecolare** e relativa **distribuzione**
- la **temperatura**
- l'**arrangiamento delle catene**
- la **composizione chimica**

## **Grado di polimerizzazione (DP)**

È uno dei parametri più importanti per determinare le proprietà fisiche di un polimero

È definito come il numero d'unità monomeriche (Mer) per catena lineare di polimero

La relazione tra peso molecolare della catena (MP) e grado di polimerizzazione è la seguente:

$$M_P = DP \times M_{Mer}$$

dove  $M_{Mer}$  è il peso molecolare del monomero

## Peso molecolare medio

Ciascuna catena può avere un numero più o meno grande di unità monomeriche a seconda delle condizioni di polimerizzazione; pertanto per i polimeri vengono definiti due pesi molecolari medi:

- il **peso molecolare medio numerale  $M_N$**

$$M_N = \frac{\sum_{i=1}^n X_i M_i}{\sum_{i=1}^n X_i}$$

dove  $X_i$  è il numero di molecole di peso molecolare  $M_i$

**il peso molecolare medio ponderale** risulta:

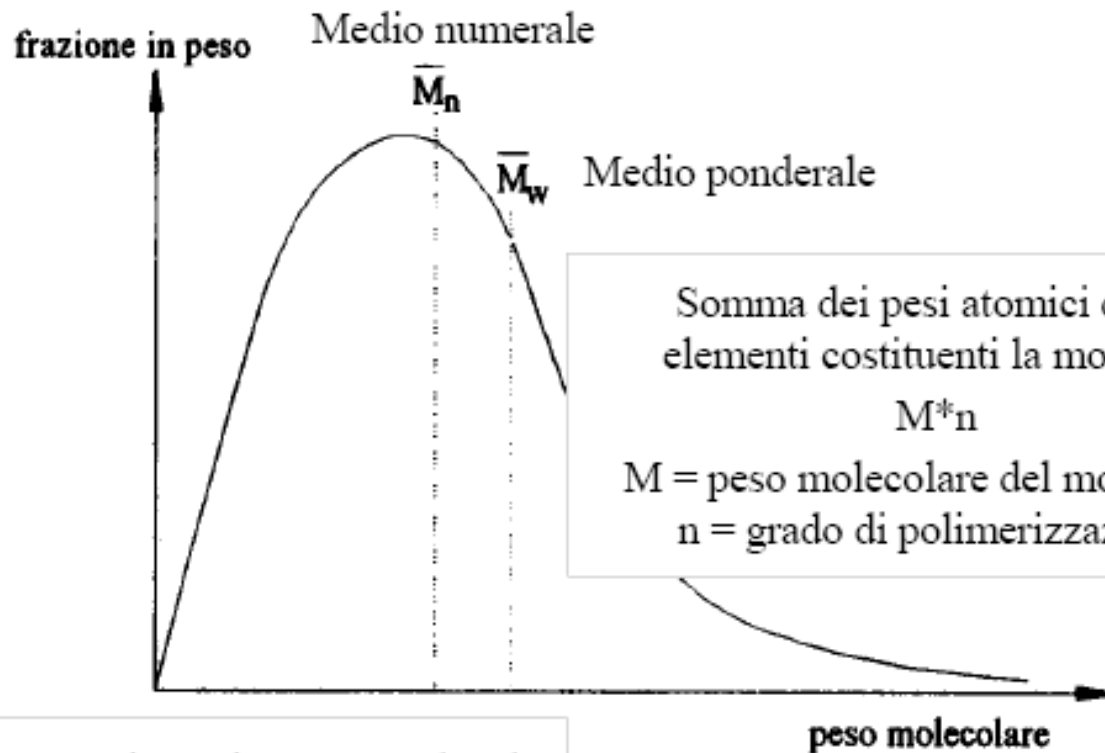
$$M_W = \frac{\sum_{i=1}^n w_i M_i}{\sum_{i=1}^n w_i} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i M_i^2}{\sum_{i=1}^n x_i M_i}$$

dove  $w_i$  è il peso delle molecole di peso molecolare  $M_i$

Risulta pertanto che  $M_W > M_N$



# Peso molecolare



Somma dei pesi atomici degli  
elementi costituenti la molecola

$$M^*n$$

$M$  = peso molecolare del monomero  
 $n$  = grado di polimerizzazione

Il polimero contiene più macromolecole  
a diverso grado di polimerizzazione

## **Indice di polidispersione**

È dato dal rapporto  $M_W/M_N$

Indica **l'uniformità di distribuzione dei pesi molecolari** in un determinato polimero

Quando le catene hanno tutte la medesima lunghezza **l'indice di polidispersione è uguale ad 1**, ed il polimero, che ha un peso molecolare ben definito, si definisce **monodisperso**

Generalmente i polimeri commerciali hanno un indice di polidispersione compreso tra 1,5 e 2,5

Le proprietà fisiche e meccaniche di un polimero dipendono sia dal grado di polimerizzazione che dall'indice di dispersione

I polimeri vengono pertanto classificati secondo il loro grado di polimerizzazione DP in:

- ☐ oligomeri ( $2 < DP < 10$ )
- ☐ bassi polimeri ( $10 < DP < 100$ )
- ☐ medi polimeri ( $100 < DP < 1000$ )
- ☐ alti polimeri ( $DP > 1000$ )

Nel caso di un polimero lineare, l'aumento del DP provoca l'innalzamento della **temperatura di rammollimento ( $T_r$ )** con conseguente miglioramento delle proprietà meccaniche del materiale

L'aumento della lunghezza delle catene, infatti, aumenta sia i vincoli che legano tra di loro le catene stesse, sia quelli che si oppongono allo scorrimento di queste quando il materiale è sottoposto ad una tensione

## Proprietà del polietilene in funzione del grado di polimerizzazione DP

| DP   | M     | T <sub>r</sub> (° C) | Aspetto fisico    |
|------|-------|----------------------|-------------------|
| 70   | 1000  | 37,5                 | oleoso            |
| 280  | 4000  | 93                   | ceroso            |
| 500  | 7000  | 98                   | solido malleabile |
| 850  | 12000 | 104                  | solido rigido     |
| 1500 | 21000 | 110                  | solido rigido     |
| 2700 | 38000 | 112                  | solido rigido     |

M, peso molecolare; T<sub>r</sub>, temperatura di rammollimento.

Le caratteristiche di un polimero dipendono strettamente dal grado di uniformità dei pesi molecolari, cioè dall'indice di dispersione: è evidente che si deve cercare di ottenere polimeri il meno polidispersi possibile

Le molecole più corte, infatti, agiscono da **plasticizzanti** e, in definitiva, abbassano la temperatura di fusione e di transizione vetrosa e quindi la rigidità del polimero

Questo effetto è dovuto al fatto che le piccole molecole hanno una certa facilità di movimento che intralcia l'efficiente impaccamento nel cristallo formato dalle catene più lunghe

## **Effetto della temperatura**

I polimeri subiscono sostanziali variazioni delle loro proprietà in funzione della temperatura

I materiali cristallini alla temperatura di fusione passano dallo stato solido allo stato liquido

Il passaggio è più complicato nel caso dei materiali amorfi o non cristallini a causa della ridotta mobilità delle molecole costituenti

I materiali polimerici amorfi, all'aumentare della temperatura, presentano due transizioni che avvengono in corrispondenza di due **intervalli** di temperatura, cioè nell'intorno delle temperature dette rispettivamente

□ di **transizione vetrosa** ( $T_g$ )

□ di **rammollimento** ( $T_r$ )

La transizione vetrosa  $T_g$  costituisce il passaggio da una situazione in cui il polimero è relativamente rigido (stato vetroso) ad una situazione di notevole malleabilità, costituita dallo stato detto gommoso; il rammollimento rappresenta invece la transizione dallo stato gommoso a quello liquido



Nel caso di un polimero parzialmente cristallino, la transizione vetrosa modifica poco le proprietà meccaniche del materiale

Esse, invece, peggiorano decisamente quando il polimero fonde ( **$T_m$ , temperatura di fusione**)

Nel caso di un polimero reticolato tridimensionale non esistono le transizioni vetrosa e di rammollimento

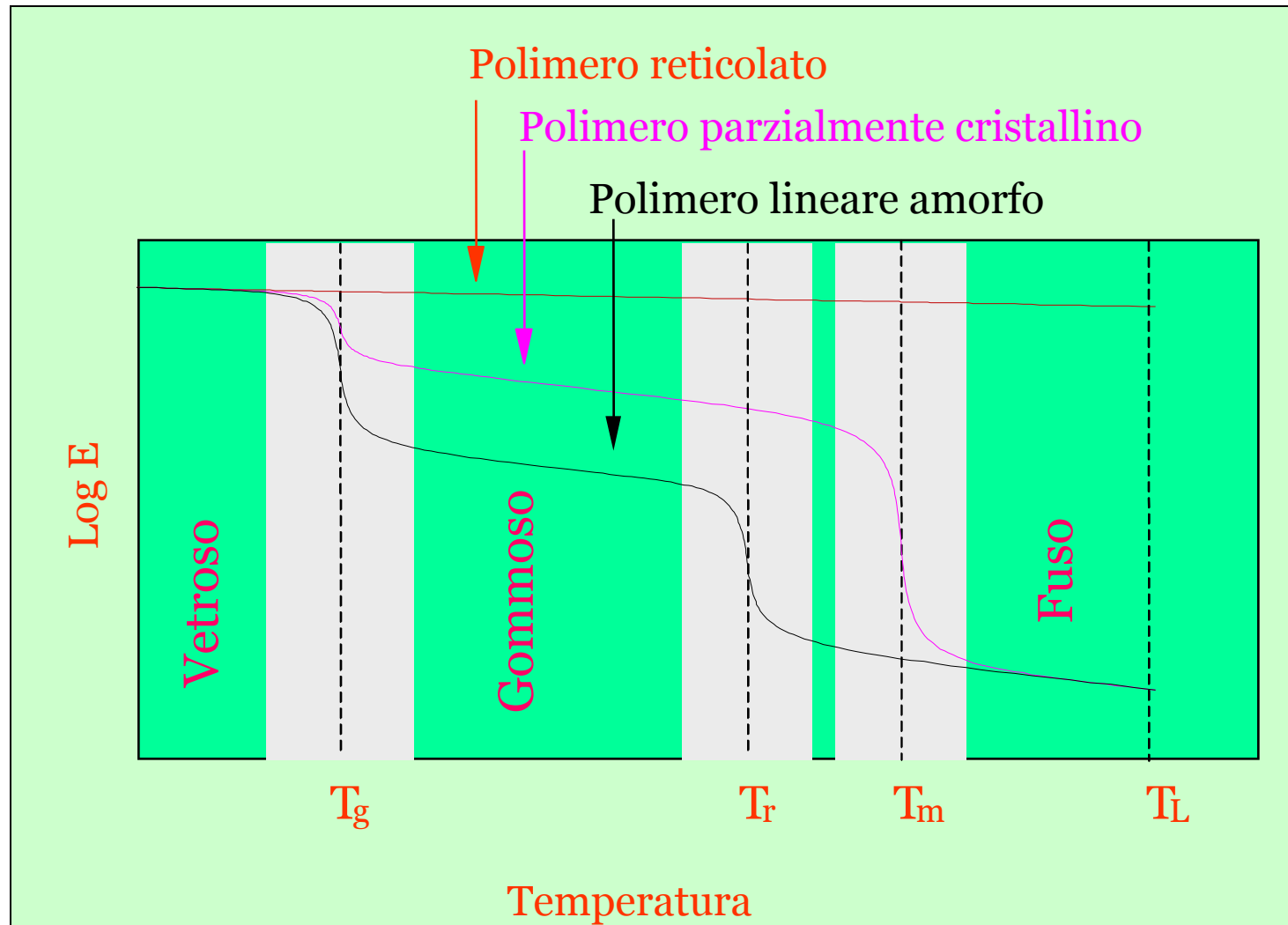
Per questo tipo di materiali, infatti, non si osservano significative variazioni di proprietà all'aumentare della temperatura, ovviamente sino al limite di stabilità chimica

Per tutti i tipi di materiali polimerici esiste, infatti, la **temperatura limite di stabilità chimica** ( $T_L$ ) oltre la quale il polimero subisce trasformazioni irreversibili e/o degradazioni

## **I comportamenti appena descritti stanno alla base della classificazione dei polimeri in termoplastici e termoindurenti**

I termoplastici, costituiti da catene lineari o ramificate, hanno  $T_g$  e  $T_r$  ben definite, e sono modellabili plasticamente nell'intervallo tra le due temperature di transizione

I termoindurenti, invece, formati da catene reticolate, dopo un determinato stadio del processo di ottenimento non sono più modellabili: il riscaldamento di questi materiali provoca il loro ulteriore **indurimento**, dato che, durante la lavorazione e la formatura del polimero nello stampo, il calore applicato provoca la reticolazione tra le catene



The temperature dependence of mechanical properties is illustrated in Figure 5-19 which shows that the polymer exhibits brittle behavior at low temperature but ductile at high temperature. Similarly, at high strain rates the polymer is brittle while at low rates it is ductile. This is due to the viscoelastic nature of polymer properties (Section 2.2). The stress–relaxation modulus can be written in terms of temperature and time:

$$E_r(t, T) = \frac{\sigma(t, T)}{\epsilon(0)} \quad (5-31)$$

where  $\sigma(t, T)$  is the stress which is a function of time and temperature and  $\epsilon(0)$  is the constant tensile strain applied at time zero. Figure 5-20 shows the temperature dependence of  $E_r$  for polystyrene. Note that introducing cross-links and crystallinity results in a more stable polymer at higher temperatures.

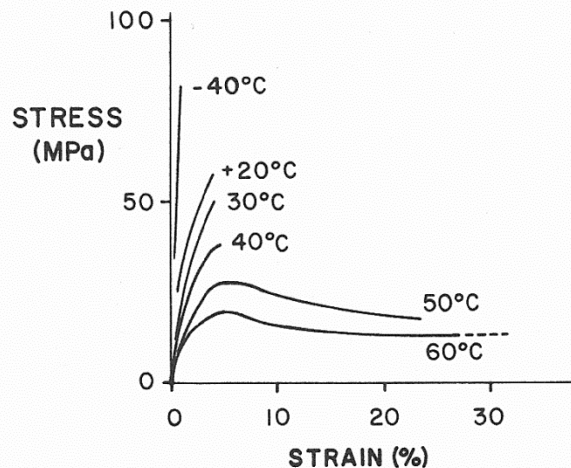


Figure 5-19. Stress–strain curves of polymethyl methacrylate at various temperatures. (From Ref. 7.)

Tratto da JB Park, Biomaterials Science and Engineering, Plenum Press 1990

## STRENGTH AND STRENGTHENING MECHANISMS

107

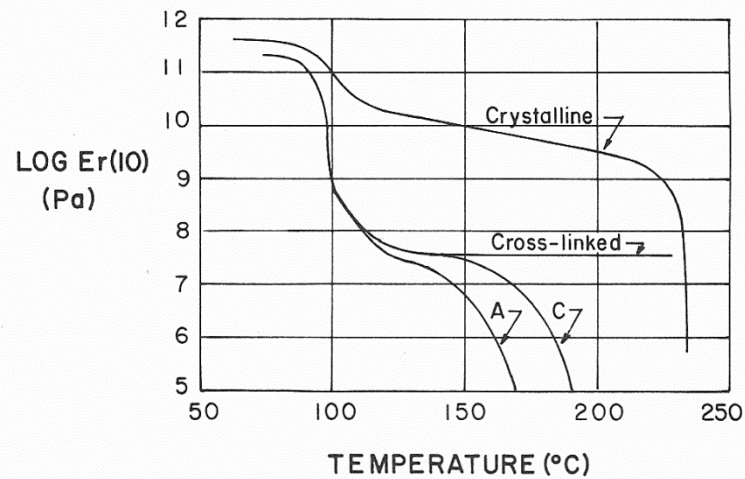
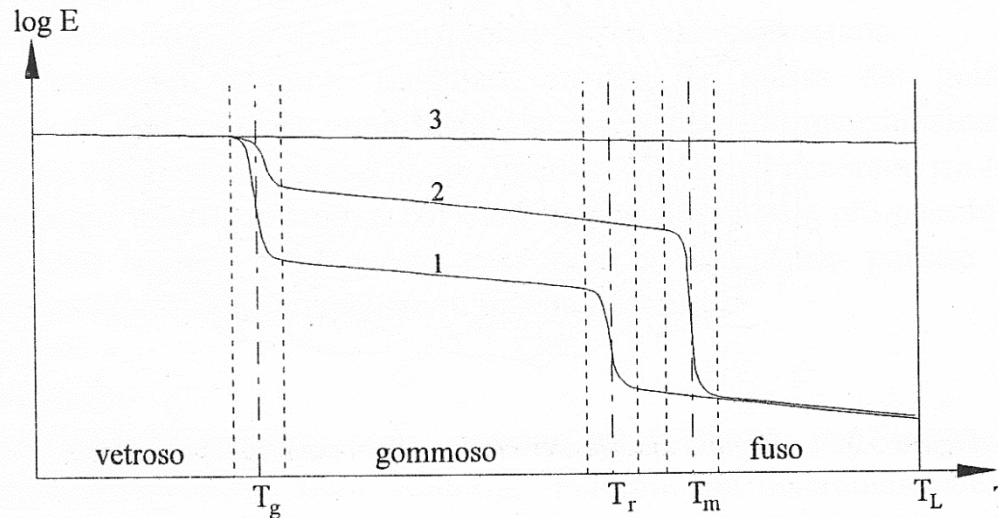


Figure 5-20.  $E_r(10)$  versus temperature for crystalline isotactic polystyrene, cross-linked, and lightly cross-linked (A and C) polystyrene. (From Ref. 8.)

Tratto da JB Park, Biomaterials Science and Engineering, Plenum Press 1990

temperatura limite di stabilità chimica ( $T_L$ ), il polimero si degrada in quanto si rompono i legami chimici e quindi si è in presenza di un altro materiale.



*Figura 5.6 Andamento del modulo di elasticità in funzione della temperatura per un polimero lineare amorfo (1), parzialmente cristallino (2) e reticolato (3).  $T_g$  = temperatura di transizione vetrosa;  $T_r$  = temperatura di rammollimento;  $T_m$  = temperatura di fusione;  $T_L$  = temperatura limite di stabilità chimica del materiale. La  $T_r$  può essere minore, uguale o maggiore della  $T_m$  in quanto dipende dal tipo di polimero.*

Tratto da R Pietrabissa, Biomateriali per Protesi e Organi Artificiali, Patron 1996