5

Tecniche di caratterizz. superficiale

SPETTROSCOPIA
- spettros. elettronica (XPS)
- SIMS
- S IR
- FT-IT e ATR
- AFM
- Angolo di contatto
- Potenziale zeta

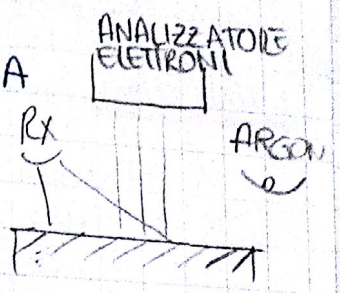
MODIFICA SUPERFICIALE
- Radiazioni (Radiation Grafting)
- Plasma Termico
- PVD } Vapor Deposition
- CVD }
- LANGMUIR BLODGETT
- SAM
- MICROCONTACT PRINTING

Scanned by CamScanner

SPETTROSCOPIA campione irradiato da radiazioni ionizzanti distribuzione di energia e- emessi dal

si basa sulla valutazione dei fotoelettroni emessi dal campione quando irraggiato con radiaz. che lo ionizzano e lo portano alla emissione di un fotone.

SE LA SORGENTE è: RX → XPS → ESCA
UV → PES
e⁻ II → AUGER



ESCA
si lavora in VUOTO SPINTO e si ha
* ANALIZZATORE di ELETTRONI
* SORGENTE RX
* CANNONE DI ARGON indisp. x incidere sulla sup. del materiale prima del bombard. rx
↳ Rimuovere primissimo strato atomi con ammesse contaminazioni.
↳ Fa analisi lungo il profilo per erodere la superficie creando da profili.

ANALIZZATORE E → condensatore con 2 pareti. I fotoelettroni colpiscono il cond. in f. ne della loro energia cinetica ma solo quelli monoenergetici raggiungono il rilevatore.

ZONA DI ANALISI molto piccola → la camera del campione è collegata con 1 microscopio che permette di osservare con precisione in quale zona si sto lavorando.
• 3/4 analisi in ≠ zone del campione per verificare una generale chimica del materiale
↳ Infine si ottiene uno spettro dei vari elementi
→ analisi dei picchi permette di valutare il TIPO e la % di elementi presenti

→ ~~[illegible]~~ espandendo la zona ~ 290-300 eV (EN. LEGAM) possiamo osservare gli stati di valenza e i legami chimici che l'elemento possiede.

ESEMPI DI UTILIZZO ESCA
• Valutazioni bioattività del vetro
• studio materiali antibatterici contenenti Argento
• modifiche sup. e grafteggio enzimatico.

VANTAGGI
* Rapido
* Alto contenuto info
* Basso rischio danni al campione
* NO prep. preventiva

SVANTAGGI

x strumento costoso
x Necessità di componenti NON volatili perché si lavora ad alto vuoto.

SPETTROMETRIA DI MASSA
SISM → VUOTO SPINTO
Basata sul bombardamento con una radiazione molto forte (~ 20-30keV). L'obiettivo è di frammentare la superficie del materiale in frammenti ionici, estraendo quelli MONOVALENTI (II ordine). Questi, dato che si lavora con rad. molto energetiche, causano la rottura violenta dei legami e formano ioni generalmente non esistono in natura. Per avere un'efficienza migliore si usa una lente per focalizzare il raggio sul materiale in modo da frammentarlo.
↳ FRAMMENTI: Analizzati mediante uno SPETTROMETRO DI MASSA: misuro $\frac{massa}{carica}$ degli ioni III ordine così identifico l'elemento.

→ la maggior parte dei composti produce fig. di frammentazione uniche e caratteristiche che identificano il composto.

Allontanandosi dalla collisione → frammenti sempre più grandi che vengono rilevati.
VANTAGGI
* molto sensibile
* studio superfici con $1 nm^2 < A < 1 \mu m^2$
* Applicabile a tutti gli elementi (anche quelli leggeri) (H)

Scanned by CamScanner

→ SISM DINAMICA → analisi lungo un profilo solitamente film sottile (~ μm). Vengono usate quantità molto elevate di ioni primari (quelli che bombardano) → EROSIONE superficie con velocità apprezzabile

SPETTR. IR (INFRAROSSA)

* ENERGIA MOLTO MINORE Rispetto a RX
* λ MOLTO MAGGIORE RX

PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO:

LEGAME COVALENTE

IR: quando colpisce 2 atomi legati insieme da 1 legame covalente NON ROMPE il legame ma lo ECCITA. → Si lavora sull'ENERGIA di LEGAME passando dallo stato fondamentale a quello eccitato. Quando la radiazione IR viene interrotta il legame torna allo stato originario.

In funzione FORZA DI LEGAME, ATOMI COINVOLTI → diversi gr. funzionali assorbono energia di 1 rad. IR a diverse freq. caratt.
Si colpisce una sup. con diverse λ e si vede quali vengono assorbite e quali NO → DETECTANDO la radiazione trasmessa otteniamo 1 SPETTRO IN TRASMITTANZA O SPETTRO IN ASSORBANZA.
In base alle caratteristiche degli atomi coinvolti (legame, rigidezza...) si identificano i vari gr. funzionali.

SPETTROMETRO IR:

SORGENTE: lampada rad. IR → produce onde Termiche
↳ LUCE POLICROMATA pa TESTARE ≠ λ
Il raggio di luce impatta con 2 SPECCHI → dividono la radiaz. in 2 parti uguali
1 viene fatta passare attraverso 1 MOTORINO che NON ASSORBE λ
1 viene fatta passare sul campione
Il segnale poi arriva al: MONOCROMATORE
↓
Separa le diverse λ ottenendo → assorbimento lungo tutte le λ prese singolarm.

Scanned by CamScanner

PICCHI
- VERSO IL BASSO: Non si sta assorbendo nulla → TRASMITTANZA
- VERSO L'ALTO: si assorbe → ASSORBANZA

↳ PROFONDI tanto + è maggiore la capacità di assorbire alle ≠ λ.
↳ ogni picco corrisponde ad 1 gr. funzionale.

SPETTROFOTOMETRO FT-IR e ATR

FT-IR organizzazione dello strumento differente dall'IR

SORGENTE: LASER → produce un fascio riflesso stello

↓

SPLITTER

sistema di specchi usato per dividere la radiazione in 2 raggi uguali

1 raggio viene splitterato ed inviato ad uno specchio FISSO e una volta riflesso torna indietro (A)

l'altro rag. viene splitterato e mandato ad uno specchio MOBILE che trasla lungo un asse (B)
↳ ONDA riflessa diversamente nel TEMPO e in punti differenti.

Anche questo raggio una volta riflesso torna indietro e si ricombina con quello proveniente dallo specchio fisso. Quando si ricombinano → SOMMA delle due onde avrà intensità del raggio dipendente

- Differenza tra A e B
- Tempo.

"Raggio "somma" sarà fatto passare sul campione che assorbirà solo alcune onde.
→ si misura la radiazione in uscita → APODIZZAZIONE
→ si calcola la TdF per passare dal dominio del tempo a quello delle freq. → ottenendo così lo spettro che ci fa vedere quali fr. sono state assorbite dal materiale.

MIGLIORAMENTO DI 5 VOLTE rispetto all'IR.

Scanned by CamScanner

DIFFERENTE:
* SORGENTE
* MODALITÀ DI SPLITTAGGIO
(* onde ottenute)

ATR studiati i primi strati atomici cercando di amplificare le rad. che arrivano sulle molecole assorbite in superficie.

Dato un campione → su di esso viene posizionato un cristallo che deve riflettere in modo perfetto la radiazione che va ad incidere sul campione aumentando così l'intensità dell'irraggiamento.

AFM → MICROSCOPIA
studia la topografia di una superficie. Tramite questa tecnica si crea un'immagine che è la reale RICOSTRUZIONE della SUPERFICIE mediante mappe di colore: COLORE + INTENSO piano superficiale; COLORE + CHIARO maggiore distanza dalla superficie.

PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO: atomi in sup. sono RETTIFICI si prende una punta con diametro ~ nm contenente 1/2 atomi, gli strati ext di questi atomi quando a contatto con la sup. reagiscono e se si avvicinano troppo si instaura una forza repulsiva.

DISPOSITIVO:
* CANTILEVER → PUNTA (sup. piramide ~5 μm² e diametro ~ nm)
↳ sotto l'azione delle f. repulsive si muove e si flette allontanandosi dalla sup. fino a che non a sta più interazione

→ LASER rileva la deflessione del cantilever MISURANDO le variazioni degli angoli di deflessione è possibile ricostruire la sup. del materiale ottenendo una mappa topografica

Può funzionare in 2 modi:
* mantenere COSTANTE distanza tra cantilever e punta valutando la VIBRAZIONE
* mantiene COSTANTE la deflessione del cantilever.

RADIATION GRAFTING

Irradiazione → raggi γ, usa radiazioni elettromagnetiche permettono di spezzare i legami chimici all'interno del materiale → si creano radicali liberi: siti preferenziali lungo i quali si può modificare la superficie
→ sup. esposta con le specie che si vogliono attaccare chimicamente → reazione della superficie così avviene la modifica.

Lavorando su TEMPO e TEMPERATURA è possibile ottenere le diverse spessori del rivestimento.
↳ si riesce a creare velocemente siti reattivi sul polimero.
Pretrattamento permette di rendere la modifica superficiale più rapida, continua ed efficace.

PLASMA TERMICO → può essere usato per RIVESTIRE POLIMERI sensibili alla T

Principio di funzionamento: gas presenti nell'aria (atomi o mol) contengono specie cariche sia positivamente che negativamente (e^-). Accelerandole tramite campo elettrico provocato → dall'applicazione di una ddp queste urtano tra loro → scaricano l'energia acquisita durante il movimento
→ provocano FENOMENI DI DISSOCIAZIONE a catena
gli URTI → aumento ↑ della T.
↳ gas parzialmente ionizz. ma NEUTRO

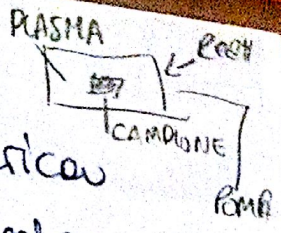
DIVERSI TIPI DI PLASMA → legati alla densità di carica e cammino libero.

• FREDDO
- POCHE CARICHE
- percorso maggiore delle specie prima di urtarsi tra loro

• PLASMA TERMICO
- TANTE CARICHE
- percorso breve prima di urtarsi

DISPOSITIVO:

* REATTORE: viene inserito il campione
* GENERATORE RADIOFREQUENZA (RFGD): effettua la scarica
* POMPA A VUOTO: genera p. nettamente inferiore alla p. atmosferica



All'interno del reattore vengono fatte fluire le specie reattive che devono essere grafate sulla superficie sotto forma di gas
→ Viene poi generato il campo elettrico attraverso RADIOFREQUENZE.
Vengono così prodotte delle modifiche superficiali che siano riproducibili.

Hp: SUBSTRATO contatto SPECIE GASSOSE
↓ ↓
CAMPO ELETTRICO
↓
generate gruppi reattivi
xk' vengono ionizzate alcune specie

SI PUÒ VERIFICARE:

* Reticolazione del polimero
* Fenomeni di reazione superficiale → danno origine a crateri
* Grafaggio di gr. funzionali

TRASFERIMENTO Energia PLASMA → MATERIALE
↓
DISSIPAZIONE ENERGIA
Attraverso processi chimico-fisici
RISULTATO: MODIFICAZIONE UNICA della SUPERFICI.
(NO modifica massiva, solo SUPERFICIALE).

VANTAGGI

* TECNICA A SECCO
* Fornisce prodotto sterile
* Rivestimenti molto aderenti e privi di pori
* NO solventi usati

SVANTAGGI

* Chimica NON definita
* ALTI COSTI
* DIFFICILE RIPRODUZIONE

Scanned by CamScanner

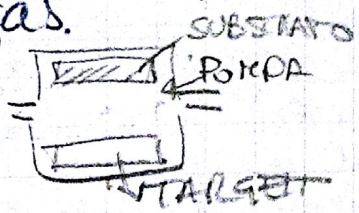
MODIFICA GORETEX: modifica al plasma come stadio PRELIMINARE per attivare la superficie.

VAPOR DEPOSITION
① PVD: Vapore condensato sullo sup.
USATI: PLASMA + CAMPO ELETTRICO X ACCELERARE.
② CVD: Reazione chimica sulla sup → causa rivestimento NON solo ad opera della fase gas.

↑ Deposizione fase vapore

PVD:

① → SPUTTERING: SOTTO VUOTO



* CAMERA DI REAZIONE
* POMPA

→ CAMPO E. generato da una DDP IMPORTANTE
↓
Accelerato sul TARGET
↳ supporto di rame (Cu) = CATODO

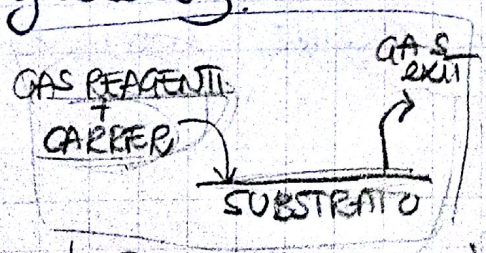
Il TARGET viene bombardato dal campo elevato che CAUSA → Asporto del materiale → genera vapore di atomi del target che si va a depositare/condensare sulla sup. mat.

TEMPI
- NO istantanei
- legati allo spessore dello strato da rivestire (~ μm)

→ deposito omogeneo

CVD:
* CAMERA DI REAZIONE a Tamb.
* SUBSTRATO → Riscaldato

Vengono usati (dentro la camera) dei GAS REAGENTI diluiti in un CARRIER (cioè componente inerte gassoso).
↓
sviluppano una reazione chimica al substrato
↓
in exit gas ≠ dal gas IN.



ES: Realizzazione rivestimento antibatterico su un tessuto sanitario.

TIPOLOGIE di CVD: Thermal CVD; Photo-assisted CVD; Plasma enhanced CVD

Scanned by CamScanner

LANGMUIR BLODGETT → Basato sulle caratteristiche ANFIFILICHE della molecola

goccia d'olio deposta su una superficie di acqua si stende fino a dare origine ad un FILM MONOMOLECOLARE.

↳ film continuo che non viene perturbato

Soddisf. queste condizioni è possibile trasferire il film su 1 substrato. → MODIFICA SUPERFICIALE

SPESSORE dipende dalla molecola anfifilica usata.

* VASCA TEFLON (mat. INERTE) contiene acqua ultra pura
→ posta su un supporto isolato da vibrazioni

* BRACCIO MECCANICO preleva il supporto
↓
immergie in acqua + sost. anfifilica per generare il film.

Barriera mobile tende a spostare il rivestimento portandolo a contatto con il substrato da rivestire e le forze di capillarità fanno aderire il rivestimento monomolecolare sul substrato.

Nel corso del tempo si è riuscito a realizzare anche dei rivestimenti multistrato arrivano a 10-12 livelli.

Per osservare i rivestimenti si usa AFM le mappe topografiche vengono realizzate in scala colore.

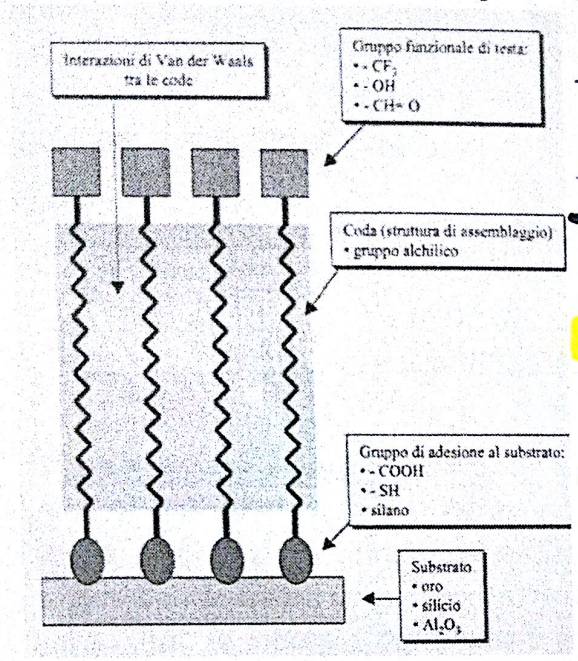
VANTAGGI
* Elevato ordine e omogeneità
* Possibilità di modificare la superficie con vasta gamma di sost. ~~a catena lipidica~~
* Possibilità di aumentare la stabilità del film con cross-linking.

Scanned by CamScanner

❖ Possibilità di aumentare la stabilità del film con cross-linking

SAM – SELF- ASSEMBLED MONOLAYER

È molto simile alla tecnica precedente, anche in questi casi si hanno dei rivestimenti monomolecolari ma sono dei rivestimenti a singolo strato, e si ottengono con una tecnica differente, si utilizzano anche questo caso molecole amfifiliche, con una testa polare ed una coda alchilica e presenta generalmente un gruppo funzionale che funge da sito di adesione per il substrato. Questi rivestimenti hanno una buona adesione poiché si crea un'attrazione tra le parti alchiliche della catena tale da formare un buon rivestimento per il substrato. A differenza però della LB, la formazione del film è di autoassemblaggio, quindi richiedono tempi molto lunghi per consentire alle molecole una deposizione il più possibile ordinata di tutte le molecole, in modo da favorire l'attrazione tra le parti alchiliche delle catene e quindi l'adesione del rivestimento. Se invece si ha una un insufficiente tempo di immersione non si otterrà un grado d'ordine elevato quindi non si avrà adesione al substrato.



I processi coinvolti in questa tecnica sono:

- **Assorbimento esotermico** sulla superficie del gruppo chimico di ancoraggio
- **Interazione di van der Walls** tra le code alchiliche che è molto forte quanto più vicine sono le code.

I tempi ideali sono intorno a qualche giorno. A questo punto il gruppo funzionale della catena può avere un gruppo funzionale che funge da sensore sul quale si può andare a graffare un gruppo funzionale sonda. Questo tipo di tecnica viene utilizzata nel campo della biosensoristica.

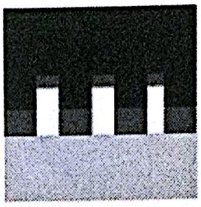
Scanned by CamScanner

MICROCONTACT PRINTING: Nanopattering delle superfici

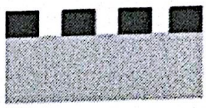
Si utilizza uno stampo in silicone sagomato, realizzato a partire da un wafer di silicio. Questo viene immerso in un inchiostro in cui sono contenute le specie biologiche da printare, viene posto in contatto con la superficie, ed essendo opportunamente sagomato ci saranno dei punti che entreranno a contatto con la superficie e delle valli che invece non entreranno a contatto, nei punti di contatto si andranno a trasferire sulla superficie le specie biologicamente attive che dovranno essere successivamente trasferite sul substrato.

PDMS stamp prepared by molding to a Si master.

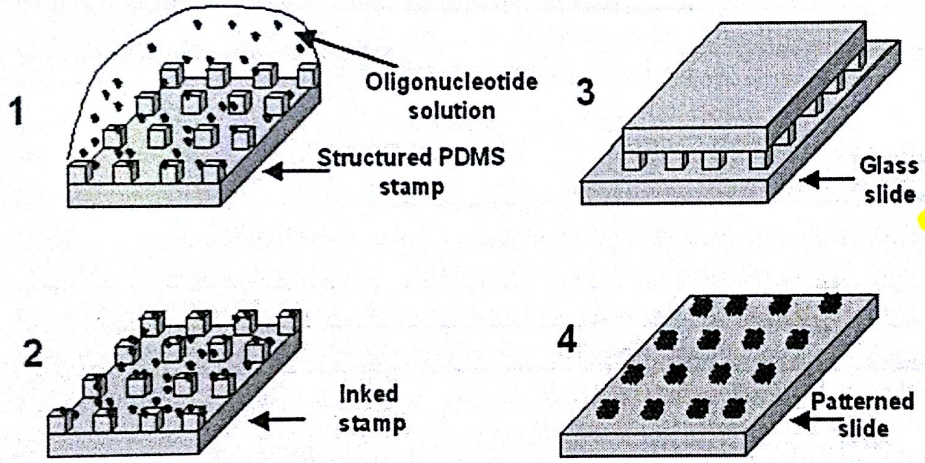
PDMS stamp



Stamp is inked and placed on substrate, usually Au.



Printed Surface



È una tecnica molto rapida, necessita di qualche secondo, ed è possibile trasferire le molecole delle specie attive sotto forma di monolayer. Possono essere ottenute strutture anche di 100 nm e lo stampo e riutilizzabile anche fino a 100 volte.

Scanned by CamScanner

DEGRADO DEI BIOMATERIALI

L'ambiente biologico è un ambiente incredibilmente aggressivo anche se è a pH neutro, presenta comunque una bassa T e un basso contenuto salino con una concentrazione di diversi ioni.

I meccanismi di degrado interessano l'interfaccia tra materiale e mezzo biologico, ma bisogna tenere conto che l'effetto di questa interazione si può manifestare in zone anche molto lontane dall'impianto, a causa del rilascio di frammenti del materiale che possono essere trasportati tramite il flusso sanguigno in altri distretti del corpo, inoltre il rilascio di ioni può andare a bersagliare degli organi specifici come per esempio i reni.

Esistono dei fenomeni fisiologici che seguono sempre l'impianto di qualsiasi materiale il cui scopo è quello di cercare di andare a riparare le ferite dovute all'impianto stesso. Si passa sempre per un processo infiammatorio che dura qualche giorno, ed è fondamentale prima di poter passare ad un successivo stadio di riparazione per riavere la funzionalità e la rigenerazione totale della parte danneggiata. L'infiammazione cronica invece non va nella direzione del processo riparativo.

Se i prodotti di degrado dei materiali impiantati non sono biocompatibili possono diventare tossici, quindi quando si va a studiare la biocompatibilità del materiale bisogna studiare anche i materiali di degrado e le particelle ioniche.
↳ vuol dire anche ?

Generalmente si preferisce impiantare materiali "inerti" o biattivi. Nessun materiale in realtà può essere considerato realmente ***inerte*** nei confronti dei fluidi fisiologici, viene riconosciuto come un materiale estraneo stimolando il processo infiammatorio e quindi attiva i macrofagi, inoltre porta alla formazione di una capsula fibrosa che ne modifica la funzionalità. In funzione della tipologia del materiale e del sito di impianto la capsula fibrosa può essere più o meno spessa. In alternativa si possono utilizzare i ***materiali bioattivi*** invece permettono di stimolare la risposta dell'organismo in una determinata direzione.

Quando si ha a che fare con materiali bioattivi si ha uno scambio di materia tra l'impianto e il mezzo biologico che quindi può portare ad un vero e proprio degrado del materiale che può portare ad effetti indesiderati anche in altre parti del corpo. Questo è particolarmente importante nel caso di materiali polimerici o metallici.

Importante!

- ✓ Amb. salino (corrosione e idrolisi) — ioni possono spostare l'eq. in ambiente salino innescando processi di idrolisi
- ✓ PROTEINE ADSORBITE (corsa alla sup.) — Effetti nella modifica dei equilibri superficiali
- ✓ CELLULE: ENZIMI E AGENTI OX (digestione materiale: non vengono diluiti)
- ✓ Abrasione, flessione, usura e fatica ciclica
- ✓ Rigonfiamento per adsorbimento H_2O ↑ n. ro siti aggredibili
- ✓ PRODOTTI DI DEGRADO (variaz. pH e tossicità)
- ✓ IDROLISI → specie idrofile ↑ facilità adsorbimento H_2O → ingresso specie aggressive all'interno mat.
- ✓ Cricche (calcificazione)

Da memorizzare

Scanned by CamScanner

I sali presenti nell'ambiente fisiologico hanno un effetto corrosivo sul materiali metallici e possono stimolare l'idrolisi dei materiali polimerici.

La superficie viene colonizzata inizialmente dalle proteine, nel momento in cui le cellule aderiscono alle superficie, queste secernono enzimi, agenti ossidanti, alcune tendono a digerire il materiale (macrofagi). Gli osteoclasti digeriscono il tessuto osseo, questi si attaccano con un anello di proteina, l'actina, in modo da aderire alla superficie e inizia a secernere degli enzimi, questi rimangono confinati in questa zona ed abbassano il pH 2-4 della zona di interfaccia e vengono solubilizzati i cristalli di idrossiapatite, in questo modo viene assorbito il tessuto osseo. Le varie cellule che secernono enzimi lo fanno in zone molto limitate. Le proteasi vanno a spezzare alcuni legami specifici quindi possono andare a degradare la superficie nella zona di contatto, e quindi la loro azione è molto marcata poiché non vengono diluiti.

L'idrolisi è la rottura di un legame chimico ad opera dell'acqua (***clivaggio***), ci sono dei gruppi più sensibili all'idrolisi e sono quelli che impartiscono caratteristiche di idrofilicità al materiale, ma si possono avere risposte diverse all'idrolisi; l'acqua aggredisce la superficie di un polimero cristallino ma non riesce a penetrare fino alla superficie del polimero, invece se la superficie è amorfa l'idrolisi riesce a raggiungere anche la superficie. Bisogna quindi considerare differenti fattori nel caso dell'idrolisi.

I fenomeni di biodegradazione possono comportare un'alterazione della funzionalità del materiale o ad un peggioramento della sua risposta: abrasione, sollecitazione a fatica ciclica, fenomeni di usura che rilasciano dei debreęs; la superficie varierà la sua rugosità superficiale e i frammenti che si staccano possono verificare fenomeni di diverso tipo poiché i macrofagi tentano di assorbire questi detriti molto grandi, ma non riuscendoci innescano una serie di fenomeni che possono avere fenomeni negativi sull'impianto e in siti non direttamente interessati.

Esistono dei polimeri che funzionano correttamente, sono biocompatibili, rilasciano pochi ioni, non sono sensibili al clivaggio dell'acqua, ma tuttavia assorbono grandi quantitativi d'acqua e quindi subiscono un degrado delle prestazioni a causa del rigonfiamento.

Ci possono essere anche dei fenomeni che portano a grossi fallimenti a causa della presenza di cricche che possono portare a delle calcificazioni in corrispondenza della difettosità ed è legata alla formazione di fosfato di calcio. Fosfato di calcio porta a cricche → fallimento p

La biodegradazione del materiale può avvenire su tempi molto differenti, che possono andare da pochi minuti a molti anni, generalmente nel campo degli impianti il degrado può andare da qualche mese ad anni.

DEGRADO DEI POLIMERI

Il materiale si sbriciola, si irrigidisce, si solubilizza, diventa gommoso si ha un fallimento che ha effetti più o meno elevati nell'intorno, l'effetto peggiore è quello dello sbriciolamento perché i frammenti possono andare in circolo nell'organismo. I prodotti di degrado possono essere tossici soprattutto nel caso di degrado indesiderato.

Il degrado può essere di:

- **Tipo passivo**, si testa il degrado all'esterno dal corpo umano, se una volta impiantato segue gli stessi effetti dei test in vitro, si parla di degrado puramente passivo. → analogo a quello che avrebbe normalmente
- **Tipo attivo** dovuto all'impianto del materiale in vivo a causa della fisiologia del paziente che influisce sulla variabilità del degrado.

Scanned by CamScanner

I principali meccanismi di degrado dei materiali sono:

1) • Idrolisi
2) • Degrado ossidativo
3) • Calcificazione
4) USURA
5) STERILIZZAZIONE

1) Idrolisi

- L'idrolisi è un processo di clivaggio ad opera dell'acqua, può avvenire attraverso una mediazione di acidi o di basi e può essere catalizzata in vivo dalla presenza di sali e di enzimi. Non sempre però è un fenomeno che interessa la superficie, in base alle caratteristiche del materiale l'acqua può migrare fino all'interno diventando un fenomeno massivo.

- L'idrolisi è **FACILITATA** DA:

  - **Gruppi idrofili**, viene bagnato bene dall'acqua quindi l'acqua bagna i gruppi idrolizzabili
  - **Gruppi idrolizzabili**, cioè gruppi che reagiscono facilmente con l'acqua
  - **Basso PM**, catene non molto lunghe, quindi presentano gradi di movimento maggiori
  - **Bassa cristallinità**, le molecole d'acqua fluiscono molto bene tra le zone amorfe
  - **Alta superficie specifica**,
  - **Porosità**, si ha una maggiore superficie a contatto con l'acqua
  - **Scarso cross-link**, (se sono presenti molti legami trasversali si va a stringere di molto la distanza tra le catene e quindi le molecole d'acqua non riescono a fluire bene)
  - **Bassa Tg** (temperatura di transizione), le catene sono abbastanza mobili
  - **Stress meccanico**, può allargare le maglie del materiale.

• gruppo ESTERE e gruppi AMMINICI

- È invece **IMPEDITA** DA:

  - **Gruppi idrofobi**,
  - **Alto PM**,
  - **Crosslink**,
  - **Cristallinità**,
  - **Alta Tg** (bassa mobilità catene)

1) IDROLISI
- Def.
- Elementi che facilitano
- Influenza dell'ambiente biologico
- Accelerazione iniziale dovuta a processo infiam.

Scanned by CamScanner

Nel momento in cui si rompono dei legami si avrà una macromolecola che si romperà in frammenti molecolari sempre più piccoli ed il dispositivo perderà la sua funzione strutturale.

Gruppi facilmente idrolizzabili sono il gruppo estere e i gruppi amminici.

Suscettibilità dei polimeri all'idrolisi:

- **Idrolizzabili che assorbono rapidamente H_2O** Es. acido polilattico
- **Idrolizzabili che non assorbono rapidamente H_2O** (erosione superficiale) Es. Poliesteri aromatici, poliammidi
- **NON idrolizzabili ma che assorbono H_2O** (modifica strutturale: rigonfiamento, criccatura) Es. Polimeri acrilici
- **Polimeri che NON idrolizzano e resistono all'azione dell'acqua** Es. poliolefine

- L'influenza dell'ambiente biologico sui meccanismi di degrado è molto importante, le principali cause sono:

❖ FLUIDI EXTRA-CELLULARI:

H^+, OH^-, Na^+, Cl^-, HCO_3^-, PO_4^{3-}, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, SO_4^{2-}

Proteine, lipidi ecc. ecc.

AZIONE CATALIZZANTE (di sup. o massiva fz idrofilicità)

→ Accelerano i meccanismi di idrolisi quindi fungono da catalizzatori; il meccanismo di degradazione sarà quindi più rapido in vivo.

❖ Azione enzimi (in sup. per alto PM, att.ne rugosità)

Idrolasi (proteasi per legame peptidico, esterasi, enzimi prodotti da cellule della fagocitosi)

→ Gli enzimi agiscono in superficie poiché sono più grossi rispetto alle molecole d'acqua e quindi non riescono a fluire all'interno del materiale.

❖ Variaz. locali pH (infiammazione/infezione)

❖ Movimento continuo all'interfaccia (detriti: infiammazione, rilascio enzimi)

- Un'accelerazione del meccanismo di idrolisi si può avere all'inizio dell'impianto ed è dovuta all'infiammazione che comporta una riduzione del pH. Questo fenomeno può interessare un periodo di tempo più o meno ampio che dipende dalla durata del processo infiammatorio. Se non si ha una corretta biomeccanica del materiale si ha un'usura continua sulla superficie che genera dei detriti comportando una reazione infiammatoria prolungata.

Se il materiale si idrolizza man mano che si frammentano le catene si ha una perdita strutturale del materiale legata al numero di catene che si sono frammentate. I frammenti prodotti possono essere tossici (es. acrilati) e quindi oltre alla perdita strutturale bisogna occuparsi della tossicità e della mutagenitica dei frammenti prodotti.

Scanned by CamScanner

OSSIDAZIONE

- ETEROLITICA è su un solo frammento, cariche diverse su 2 frammenti
- OMOLITICA è di legame rimangono su entrambi i fram.

CAUSE INIZIO OSSIDAZIONE

* OSSIDAZIONE DIRETTA → macrofagi.
* OSSIDAZIONE per STRESS MECCANICO
  - stress meccanico RESIDUO
  - stato Tensionale INDOTTO → ESC Azione sinergica di stress residui e presenza cellule, enzimi e fattori legati all'infiammazione.

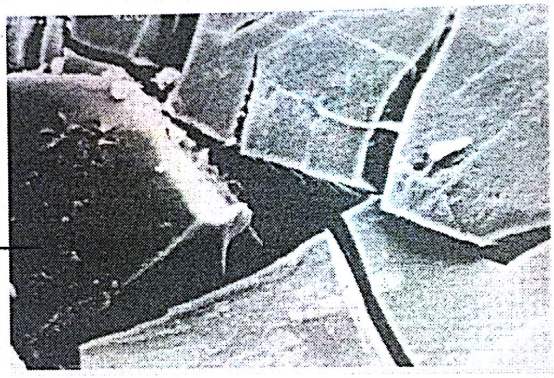
Migliorare ox del PU:

- RIVESTIRE LA SUPERFICIE ⇒ • (PU) PU microstrutt. Bifasica.
- COPOLIMERI IN SILICONE

* OX INTERNA → dovuta a ioni.
* Ox. dovuta a INTERAZIONI TRA MATERIALI
* Ox. dovuta all'AMBIENTE ESTERNO (Oftalmico, dentale)
* OX. AMBIENTE BIOLOGICO → cedimento meccanico.
  - SWELLING
    ↓
    Assorbimento H_2O e lipidi si allargano le maglie del polimero e l'additivo viene rilasciato + facilmente
  - Rilascio ADDITIVI

Gli elementi coinvolti nell'ESC quindi sono:

- Ox sup. mediata da neutrofili (PMN) e agenti ox prodotti da macrofagi
- Stress residui
- Chimica segmento soft
- Morfologia molecolare
- Presenza cellule
- Elemento biologico sconosciuto: ancora non si è capito cosa sia
- Globuli bianchi attivati (sia idrolisi che ox)



Oltre ai meccanismi di ossidazione tradizionali visti prima, ci sono dei meccanismi che coinvolgono le interazioni tra i materiali. Se la guaina del connettore del pacemaker è in polimero e all'interno è presente il filo conduttore, il metallo nel tempo tende a corrodersi rilasciando ioni. Ci sono, inoltre, dei meccanismi di ossidazione che vengono catalizzati dall'interazione con gli ioni metallici e avvengono sulle **superfici interne**. Si generano così delle cricche che non sono direzionate.

L'ossidazione legata all'ambiente esterno avviene invece in tutti quei materiali impiantati in zone che sono a cavallo tra l'ambiente interno e quello esterno (occhi, pelle e bocca); in questo caso il numero di dispositivi è abbastanza limitato. Nel caso dell'ambiente oftalmico il problema dipende dal fatto che la cornea e l'humor vitreo sono trasparenti alle radiazioni elettromagnetiche (UV-A) che possono eccitare il materiale polimerico innescando il degrado, si ha quindi la perdita delle caratteristiche ottiche (trasparenza) dei dispositivi oftalmici. Nel caso del dentale, si ha invece una perdita estetica.

L'ambiente biologico può aumentare la velocità di cedimento meccanico di un dispositivo polimerico in vari modi:

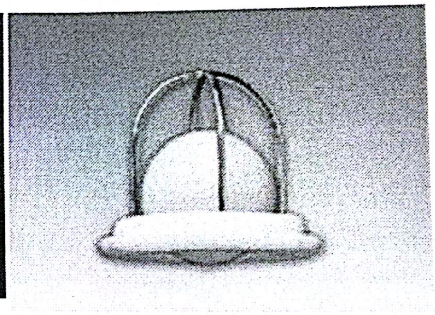
- Aumentata usura

Scanned by CamScanner

- Calcificazione

→ Possono essere plasticizzanti, stabilizzanti, riempitivi, monomero residuo

Gli additivi utilizzati per migliorare la lavorabilità del materiale non hanno proprio un'elevata biocompatibilità, il problema principale però si ha quando vengono rilasciati essendo queste molecole molto piccole. Se si ha dello swelling (assorbimento acqua o lipidi) si allargano le maglie del polimero e quindi l'additivo viene rilasciato più facilmente. Un esempio di swelling e leaching sono quelli che si sono verificati nelle valvole cardiache a palla, quelle di prima generazione avevano una gabbia in materiale polimerico ed una palla metallica, questa nel tempo si usurava e la gabbia si rigonfiava a causa dell'assorbimento dei lipidi poiché era una gomma siliconica non abbastanza reticolata, oggi invece l'anello è realizzato in materiale polimerico, la gabbia in metallo e la palla è realizzata in caucciù rivestita di silicone.



Nei polimeri vengono aggiunti diversi tipi di additivi, questi possono essere: plasticizzanti, stabilizzanti, riempitivi, monomero residuo, catalizzatori… i monomeri generalmente sono tossici.

Se si sollecita meccanicamente il polimero si può osservare che le macromolecole si orientano nella direzione di applicazione dello sforzo e si vengono a creare degli spazi vuoti. Se si va ad impiantare un materiale che viene sottoposto in vivo a grossi stress o presenta degli stati tensionali residui, gli spazi vuoti che si vengono a creare degenerano portando alla formazione di cricche che comportano una perdita delle proprietà strutturali del dispositivo. Si può cercare di impiantare dei materiali che non presentano stati tensionali residui, si esegue quindi l'annealing che è un trattamento termico che permette di rilasciare gli stati tensionali residui, questo viene eseguito in particolare sui materiali metallici, sui polimeri però trattando 30-40° si favorisce il riarrangiamento delle catene che tendono a cristallizzare; aumentando la cristallinità del polimero si ottiene una resistenza alla rottura più alta ma una deformabilità più bassa e quindi cambiano le proprietà meccaniche del materiale.

Scanned by CamScanner

Il deterioramento nel momento in cui viene rilevato generalmente è abbastanza marcato.

CALCIFICAZIONE

- DISTROFICA legata alla formazione di fosfati di Ca in seguito ad un normale metabolismo.
- METASTATICA legata ad alti livelli di Ca

Inoltre può essere:

- INTRINSECA Formazione noduli fosfato all'interno del disp.
- ESTRINSECA: Formazione noduli all'ext. del disp.

Valvole Cardiache	Graft vasc.	Lenti a cont.	Protesi apparato urinario
↓	↓	↓	↓
Ostruzione e mal funzion.	Ostruzione e irrigidimento	opacizzaz.	Incontin. e Infezioni

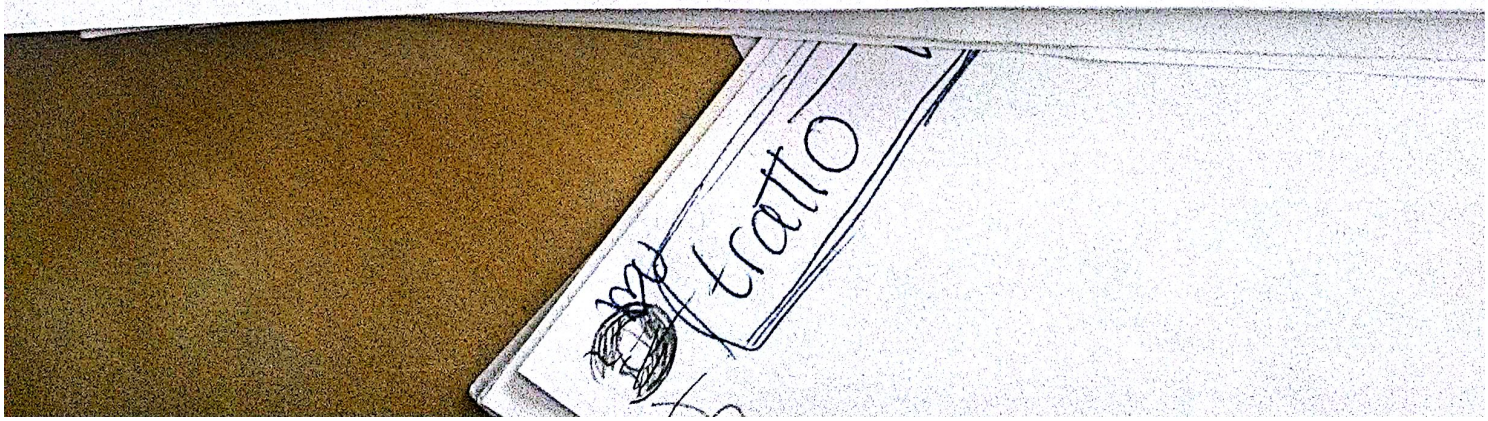
PREVENZIONE

- TERAPIA SISTEMICA: Agenti anticalcificanti
- TERAPIA LOCALE: Rilascio in loco degli agenti anticalcificanti.
- MODIFICA SUPERFICIE del materiale attraverso grafting di fosfonati e ioni Al, gallio, fosfonat. → Al^{3+} inibisce la mineral. del tessuto osseo.

↳ verifica che gli ioni restino adesi sulla superficie del materiale.

↳ Non usare un dosaggio elevato

⇒ conseg. di entrambi: andrebbero in circolo alterando il normale metabolismo del Ca.



Scanned by CamScanner

... di fosfati di calcio

STERILIZZAZIONE

Nelle protesi usato il UHMWPE: diverse caratt. tra cui:
- Polimero SEMICRISTALLINO: ZONE CRISTALLINE macromol. molto vicine tra loro e orientate, ZONE AMORFE meno vicine → maggiore diffusione di O.

PROCESSI DI STER.

* materiale con EtO (Ossido di Etilene)
* Raggi γ.

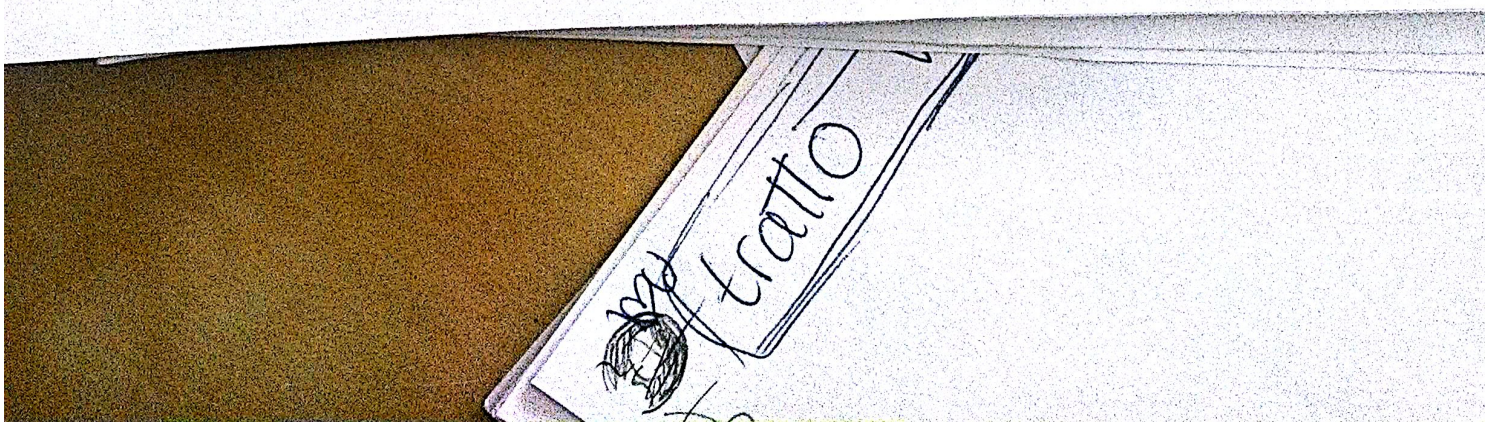
RETICOLAZIONE

↳ Per massimizzare e ottenere il legame del UHMWPE RETICOLATO si procede con l'IRRAGGIAMENTO.
Si parte dalla polvere di UHMWPE → compression moulding per ottenere la lastra → lavorando meccanicamente si ottiene la coppa → si scalda → si irraggia (γ)
*

Si formano radicali liberi in numero elevato e se 2 catene sono vicine si hanno dei siti reattivi che reagiscono tra loro e si uniscono secondo i legame chimico di maggiore stabilità. → migliori caratt. tribologiche.

*
Si scalda poiché durante l'irrag. si ottengono radicali lib che se non accop. danno origine, con l'O, al prod ossidativo. Scaldando prima il materiale si dà + mobilità in modo da riuscire a farli accoppiare e quindi disattivarli.

- Ottimo biomateriale per accoppiamenti



Scanned by CamScanner

materiale metallico, gli ioni possono essere innocui o/tossici, dipende dal tipo; bisogna inoltre studiare anche la velocità di rilascio di ioni dai materiali. / prodotti di degrado.

La corrosione può essere definita come un insieme di fenomeni chimici che comporta l'alterazione di un materiale, essa va ad influenzare le caratteristiche chimiche, fisiche e meccaniche del materiale stesso, comportando una progressiva perdita della resistenza; inoltre gli ioni rilasciati possono generare tossicità e questi possono essere trasportati dai fluidi biologici in tutto il corpo, quindi gli effetti possono verificarsi sia a livello locale che a livello sistemico. Bisogna conoscere bene i risichi a cui si va incontro e bisogna sviluppare dei procedimenti per cercare di evitare il fenomeno della corrosione o limitarlo il più possibile.

Quando si parla di corrosione si possono identificare due meccanismi differenti:

- **Corrosione chimica**, quando si ha un interazione tra elementi reattivi, generando una vera e propria reazione chimica,
- **Corrosione elettrolitica**, quando il materiale funge da elettrodo, l'elettrolita è costituito dai sali contenuti all'interno dei fluidi biologici. Questo tipo di corrosione avviene in presenza di ossigeno; la fem è data dalla presenza combinata di ossigeno disciolto in fluidi biologici, la presenza di ioni accelererà alcuni meccanismi di corrosione.

Nei processi di corrosione si possono ① o formare ioni oppure si possono formare dei composti ② che però non aderiscono bene alla superficie del metallo e quindi si staccheranno facilmente, stimolando l'azione dei macrofagi.

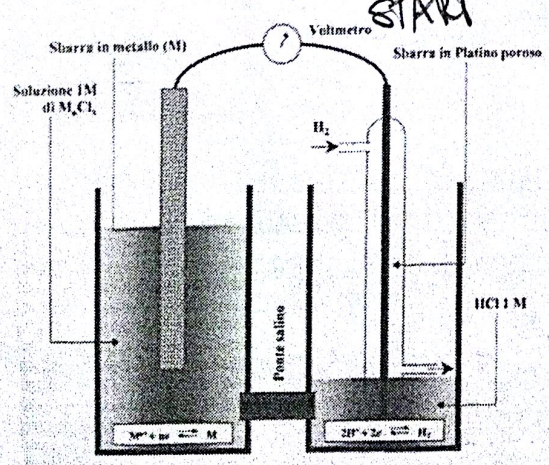
La corrosione è data da due reazioni elettrolitiche complementari, una anodica e una catodica:

$$Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e^- \text{ (OSSIDAZIONE, perdita } e^-\text{) REAZ. ANODICA}$$

$$0.5O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- \text{ (RIDUZIONE acquisto } e^-\text{) REAZ. CATODICA}$$

All'anodo si può osservare l'ossidazione del metallo che si trasforma nel suo ione conduttivo liberando degli ioni che vanno a ridursi al catodo, se i fluidi sono ricchi di ossigeno si può osservare una riduzione dell'ossigeno. Si producono così degli elettroni all'interno dell'elettrolita che vanno dall'anodo al catodo generando una corrente elettrica. Generalmente queste due reazioni sono bilanciate tra di loro ma se se ne sbilancia una delle due, il catodo viene a trovarsi in carenza di elettroni quindi l'anodo andrà ad ossidarsi più velocemente. La corrosione non avviene quindi in modo costante, ma si verificano delle variazioni locali che la innescano. Sfruttando le conoscenze che si hanno sulle caratteristiche dei vari materiali, è possibile capire quali sono le condizioni elettrodinamiche per le quali il metallo si corrode spontaneamente o meno. Si può identificare una scala che classifica la velocità di corrosione dei materiali, **scala dei potenziali di Nerst**, che

START



Identifica la velocità di corrosione.

Scanned by CamScanner

dà un'indicazione su quanto i diversi metalli sono spinti termodinamicamente a corrodersi. Per andare a definire i potenziali di Nerst si utilizzando due barrette di metallo e ciascuna viene immersa in due contenitori, ciascuno contenente una soluzione con una certa concentrazione del sale del metallo.

In funzione della chimica dei due metalli se questi non sono a contatto tra di loro si crea un doppio strato, il metallo comincia a corrodersi creando una carica negativa che tende ad attrarre cariche positive, generando così un potenziale di elettrodo e si ha una condizione di equilibrio perfetto dovuto ai piccoli spostamenti di carica. Se invece i metalli sono posti in contatto tra di loro si ha un flusso di ioni e di elettroni, quello che ha il potenziale di elettrodo superiore inizia a corrodersi per prima, uno dei due metalli agisce da anodo (sx) e l'altro agisce da catodo (dx). In questo caso si parla di **protezione catodica** (al catodo non succede nulla) e di **corrosione anodica** (l'anodo si corrode). Il flusso continua fino a quando l'anodo non si corrode totalmente.

Per capire se un metallo ha una tendenza spontanea a corrodersi lo si confronta con un elettrodo di riferimento, confrontando i vari metalli con il potenziale standard dell'H posto pari a 0 a qualsiasi temperatura. Una volta messi in contatto i due elettrodi si va a osservare se il metallo si ossida producendo elettroni che fluiscono all'elettrodo oppure se il flusso va in direzione opposta, ovvero se il metallo si riduce e quindi protetto.

In altre parole possiamo avere l'ossidazione dell'anodo (si formano ioni positivi), si generano elettroni che vanno all'elettrodo di riferimento (catodo) e portano alla riduzione degli ioni H^+ con formazione di H gassoso). Se invece il potenziale d'elettrodo del metallo è inferiore a quello dell'H avviene reazione complementare, è l'H che va ad ossidarsi ed il metallo va a ridursi e quindi non si corrode.

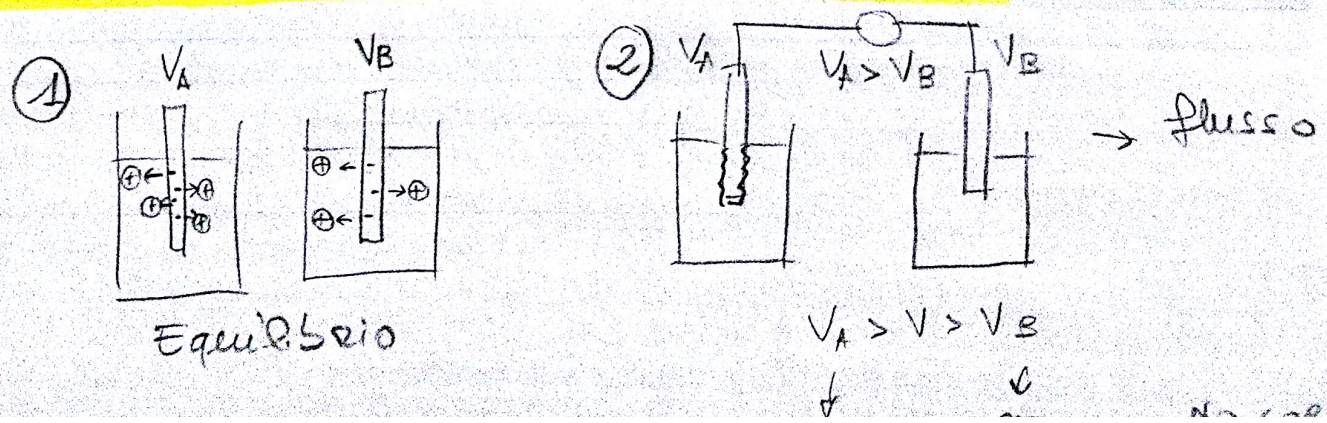
Se il potenziale d'elettrodo catodico dell'H è superiore al potenziale d'elettrodo anodico del nostro metallo la corrosione avviene. Se invece il potenziale anodico del nostro metallo è superiore a quello dell'H, il metallo risulta protetto.

RIFERIM. H

$E_c^0 - E_a^0 > 0$: **corrosione AVVIENE** $E_C > E_{Ar}$

$E_c^0 - E_a^0 < 0$: **corrosione NON avviene** $E_c < E_A$ NS. METALLO

La maggior parte degli elementi si trova al di sotto del potenziale dell'H, si salvano i metalli nobili che però sono molto costosi e spesso hanno delle caratteristiche meccaniche non ottimali. Il rame sta al di sopra dell'H ma poiché i fluidi fisiologici sono molto ricchi di ossigeno, generalmente si prende come potenziale di riferimento quello dell'ossigeno e non quello dell'H.

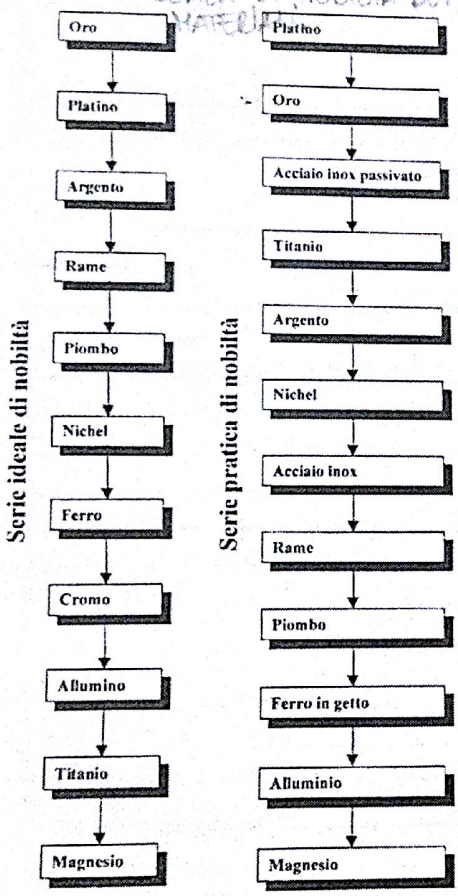


Scanned by CamScanner

INFLUENZA AMBIENTE BIOLOGICO SULLA VELOCITÀ
* Consumo prodotti di reazione da parte di specie biologiche es proteine che si legano agli ioni sbil. la reaz
* Alterazioni di pH. Es se il pH scende la reazione avviene più velocemente rid. legata alla pres. di batteri.
* Zone Ossigeno-deficienti per assembramento proteico
↳ corrosione localizzata zone presentano 1 strato di ossido tra il metallo e il fluido (funge da isolante) e zone senza ossido si corrodono
* Batteri tolgono H prodotto dalla reaz. catodica
→ accelerando la reazione di rid. all'anodo.

In ambiente biologico, pe
biologiche come le protei
scende la reazione avvier
di batteri in situ. Se tra il
corrosione poiché l'ossid
omogeneo e ci sono delle
riesce a riformarlo rapidamente, si verifica un fenomeno di **corrosione localizzata**. La presenza di batteri porta ad una riduzione dell'H prodotto andando a sbilanciare la reazione catodica, dal punto di vista della reazione però l'effetto è lo stesso, in questo caso però accelerano le reazioni di riduzioni all'anodo.

SCALA DI NOBILTÀ DEI MATERIALI



COME RALLENTARE LA CORROSIONE: Passivazione: metalli nobili, reaz anodica genera uno strato di ossido aderente.

Se si considerano i diversi metalli e li confrontiamo con l'elettrodo di H si ottiene una classifica dei materiali, il titanio è posizionato abbastanza in basso, tutti i metalli però sono tendenti all'ossidazione; alcuni tipi di ossidi sono incoerenti cioè si distaccano dalla superficie, mentre altri creano degli strati di ossido nativo molto compatti ed omogenei che non si distaccano, lo strato di ossido è uno strato ceramico che permette di rallentare la corrosione. Si ottiene così la serie pratica di nobiltà, in particolare ci interessa il legame tra Ti e ossido, il TiO_2 è uno degli strati più omogeno e aderente che esista. Si fa quindi riferimento al Ti e agli acciai inox passivati.

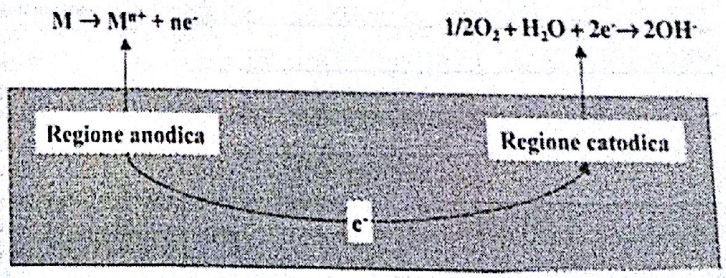
I meccanismi di corrosione possono essere di diverso tipo, causa ed effetto però sono sempre gli stessi. In particolare si parla di corrosione:

1. Generalizzata
2. Galvanica
3. In fessura
4. Vaiolatura
5. Intergranulare e intragranulare
6. Sfregamento
7. Sotto sforzo

- grave
SAPERE BENE.
+ grave

INNOCUA

1) **Corrosione Generalizzata** è il meccanismo più comune e agisce su tutta la superficie del materiale. È una corrosione che nasce in seguito a piccole ddp tra zone diverse dello stesso metallo immerso in un elettrolita, queste zone si muovono continuamente e inducono la progressiva corrosione di tutta la superficie. Si hanno delle zone che agiscono da anodo e delle zone che invece fungono da catodo; il problema principale è che la regione anodica è in continuo movimento e quindi tutta la superficie del metallo si corrode. Le velocità di fluttuazione sono molto basse, quindi la reazione è abbastanza contenuta e avviene con tempistiche molto lunghe. Se si considera una lega (CoCr) la velocità è pari a 40-60 microg/cm²anno, queste sono inferiori ad un micron all'anno. La presenza di proteine nel siero possono però accelerare la velocità di reazione da 2 a 10 volte.



Scanned by CamScanner

1) CORROSIONE GENERALIZZATA → Agisce su tutta la sup. data da piccole ddp tra zone diverse dello stesso metallo immerso in 1 elettrolita. Zone ⇒ anodo e altre zone ⇒ catodo. PROBLEMA: Anodo è in continuo movimento per questo tutta la superficie si corrode.

* VELOCITÀ FLUTTUAZIONE BASSE Es. CoCr 40-60 μg/cm² all'anno < 1 μm annuo.
* PROTEINE accelerano la corrosione da 2-10 volte.

2) CORROSIONE GALVANICA si ha
1) 2 metalli ≠ potenziale elett.chimici a contatto → situazione si evita sempre
2) IMPUREZZE
3) DISOMOGENEITÀ → leghe formate da atomi di A che fungono da reticolo primario e atomi di B che si sost. ad alcuni atomi di A. A causa di variazioni TERMICHE → zone con ≠ concentr. % di atomi dei 2 tipi. Se sol solida è più nobile → quella povera fa da catodo → CORROSIONE

* VELOCITÀ > V. CORROSIONE GENERALIZ.

È importante controllare:
→ LIVELLO DI IMPUREZZE con controlli qualità precisi
→ SEMILAVORATI durante la lavorazione ⇒ introduzione def. plastiche comportano variazione dimensionale e disomog. sup. → NECESSITÀ (FINALE) RICOTTURA.

3) CORROSIONE IN FESSURA → Dispositivi assemblati.
FESSURE → ordine dei micro/nanometri.
O_2 non entra in fessura perché troppo grande
→ INTERNO = ANODO (si carica ⊕ per presenza di ioni metallici) → ESTERNO = CATODO (ioni negativi come es: Cl⁻)
↳ Bilancia la carica interna → formaz. del CLORURO DEL METALLO → si idrata formando IDROSSIDO e ACCIDO CLORIDRICO (→ abbassa ↓pH)
↓
CORROSIONE

Scanned by CamScanner

4) COR. VAIOLATURA → probabile a pH neutro
→ Tessuti ben vascolarizzati
→ Alto rischio in presenza di fatica meccanica.

VAIOLATURE: piccole-come-bordeggiamti dette pits quando sono molto piccole si chiamano spots
→ diventano sempre + profonde, infatti non si sviluppano in superficie, arrivando alla PERFORAZIONE.

SOLUZIONE:
- RIVESTIMENTO di HAp

formazione cloruri 2 problemi:
1) abbassamento pH ↓
2) quando si forma 1 strato all'interfaccia si generano stati tensionali legati alla variazione delle molecole di $TiCl_2$. → generando ROTTURE ESPLOSIVE

5) COR. INTERGRANULARE e INTRAGRANULARE *
* LEGA MULTIFASE avviene tra i grani di fase ≠. con potenz. di elettrodo differenti → coppia galvanica → potenziale minore si corrode.

* NON LEGA MULTIFASE → LUNGO I BORDI DI GRANO zona particolarmente energica

↳ 2 grani diverse fasi → crescono con orientamenti diversi → cattivo arrangiamento atomico → molte vacanze: ↑ VACANZE ↑ ENERGIA → attrae impurezze.
* MAGGIORMENTE problema negli ACCIAI INOSSIDAB. contengono impurezze come Cr e Ni x migliorare resistenza alla corrosione.
Cr → forma strato di ossido protettivo molto aderente SE sovradosato reagisce con il carbonio generando CARBURI DI CROMO sui bordi di grano e non si avrà + formazione strato protettivo.

Scanned by CamScanner

9) CORROSIONE PER SFREGAMENTO

materiale si corrode a causa di un fluido che lambisce la superficie (strato di O_2). Tale fluido contiene particelle solide o bolle di gas che impattano la superficie. Tali microrovimenti spaccano lo strato di ossido protettivo, gli ossidi si riaffrontano e creano ulteriore film protettivo.

→ metallo si ossida, l'ossigeno si riduce e
⇒ le 2 reazioni si inseguono.

Se i fluidi portano via i prodotti della riduzione del metallo la corrosione sup. continua e l'impatto dei detriti contenuti nel fluido aumenta la velocità di corrosione. Si parla di FRETTING CORROSION.

7) CORROSIONE SOTTOSFORZO → quando il materiale è sott. sf.

Se si genera 1 fessura e il metallo è soggetto a TRAZIONE O FLESSIONE → fessura si apre → CORROSIONE perché si scaricano gli sforzi tensionali sull'apice della cricca. (STRESS CORROSION)

- FALLIMENTI PROTESICI → cricche hanno 1 andamento ad ALBERO

↓

Un esempio di fallimento protesico x corrosione sottosforzo è del filo di sutura per gabbia toracica.

Scanned by CamScanner

FALLIMENTO FILI DI SUTURA x GABBIA TORACICA

Il problema era legato al fatto che i fili si erano spostati dalla sede d'impianto.
I FATTORI CRITICI possono essere:
* Indebolimento dei wires durante pieg.
* scarsa qualità sup dopo stent.
* " " dei fili per inclusioni o danni meccanici

I fili solitamente sono realizzati in acciaio inossidabile presenta Cr, Ni, Mo per resistere ai fenomeni di corrosione.
Confrontando quelli espiantati da quelli in scatola

- FENOM. CORROS. x VAIOLATURA con formazione di pits. In questi il quantitativo di Ni era diminuito quindi è stato messo in libertà
- Pits → in bande di scorrimento in cui si era verificata una deformazione plastica

Causato da una def. meccanica del filo
Inoltre
- difetti di filatura (erano presenti inclusioni indotte dal processo di filat.)

Meccanismo di ROTTURA
↳ transgranulare: la struttura a Branchina dovuta al fenomeno sottosfazo.
CAUSA: TOSSE sollecitava in modo elevato lo stesso

DEGRADO DEI CERAMICI

Possono essere Bioattivi, Biomeri, Bioco

CARATTERISTICHE:

* molto fragili
* Non hanno deformazione plastica → va
* NO CORROSIONE
* Modulo di Young ALTO (↑)
* molto rigidi
* molto Duri → ciò amplifica le co

TENACITÀ ALLA FRATTURA (K_{IC})

↓ Zirconia > Allumina

TENACITÀ ALLA FRATTURA IN CONDIZIONI CICLICHE (SCG):
Durante una sollecitazione ciclica si osserva una crescita lenta della cricca in un grafico velocità, K si individuano:

- K_{IC} punto in cui si ha rottura → velocità di propag. è elevata quasi istantanea. Al di sopra di questo valore si è in rottura
- K_{IO} valore soglia TENACITÀ sotto il quale la cricca non si propaga
- Andamento di progressione della cricca

ALLUMINA È MENO TENACE DELLA ZIRCONIA!
↳ 2/3 volte >; in base alla microstruttura.
Tanto + sono fini i grani migliore sarà la tenacità del pezzo

MATERIALI ANOTROPICI
↳ Cambiano la loro organizzazione spaziale al variare della Temperatura, senza passare attraverso una transizione di fase subendo un riarrangiamento degli atomi in fase solida.

Elemento PURO → Trasformazioni ANOTROPICHE (zirconia)
Elemento OSSIDRICO → POLIMORFISMI

TRASFORMAZIONI ZIRCONIA

Temperatura Ambiente → 1170° : FORMA MONOCLINA
1170° → 2370° : FASE TETRAGONALE
2370° → in poi : FASE CUBICA
(anche da 2230°).

* Fase Tetragonale
  $a = b \neq c$
  Base: QUADRATA
  Angoli: Tutti di 90°
  ↳ Molto compatta

* Fase monoclina
  $a \neq b \neq c$
  Base = Romboo
  2 angoli = 90° 1 angolo ≠ → inclinato lungo z
  ↳ poco compatta.

AUMENTO TENACITÀ è legato al RAGGIO DI CURVATURA della cricca.
* CRICCA STONDATA: Minore sarà l'intensificazione degli sforzi. (→ Raggio di curvatura piccolo)
* CRICCA ACUTA: incremento esponenziale elevato e rapido che può portare ad 1 velocità rottura del pezzo (→ Raggio molto elevato)

Scanned by CamScanner

per modificare la tendenza al cambiamento di fase →

→ Condizione METASTABILE → Fase stabile ad ALTA T ad una fase stabile a basse T realizzando sol. solide drogando la zirconia con ossidi come l'ossido di ittrio. → Si mantiene una struttura tetragonale fino a T. amb anche se non termodinamicamente stabile.

Le fasi di trasformazione della zirconia sono:
1) MICROCRACKING, 2) SURFACE UPLIFT, 3) AGEING.

1) Supponiamo di avere una cricca che inizia a nucleare in un pezzo di zirconia tetragonale metastabile, questa necessita di poca energia per evolvere in condizione monoclina. La cricca nel momento in cui incontra i grani tetr. scarica tutta la sua energia.
Essi si trasformano in monoclini aumentando di volume → l'espansione aumenta la tenacità del materiale
MICROCRACKING: tramite espansione dei grani e diss. energ → della cricca riusciamo ad aumentare la tenacità.

Durante invecchiamento genera campi preferenziali → detti percolazioni

2) SURFACE UPLIFT: l'aumento di volume causa un aumento della rugosità superficiale → causa una perdita delle proprietà TRIBOLOGICHE.

3) AGEING: Più il materiale invecchia MENO sarà tenace a causa di un numero sempre maggiore di grani che si saranno trasf. in monoclini e la perdita delle prop. tribologiche → aumenta il rischio di usura.
PARAMETRI regolano Ageing:
* TEMPERATURA → + marcato intorno a 200°C
* ACQUA (o vapore acqueo) → aumenta velocità di trasf. molto importante xkè tutti i fluidi biologici contengono H_2O.

STRATEGIE per ridurre la trasformazione:
- Affinamento del struttura → grani + piccoli
- Aumento del drogaggio stabilizzante (es. ittrio)

Tali trasf. hanno inizio nelle zone di maggior disequilibrio che dipendono da:
- Grani più grossi
- Basso contenuto di drogaggio

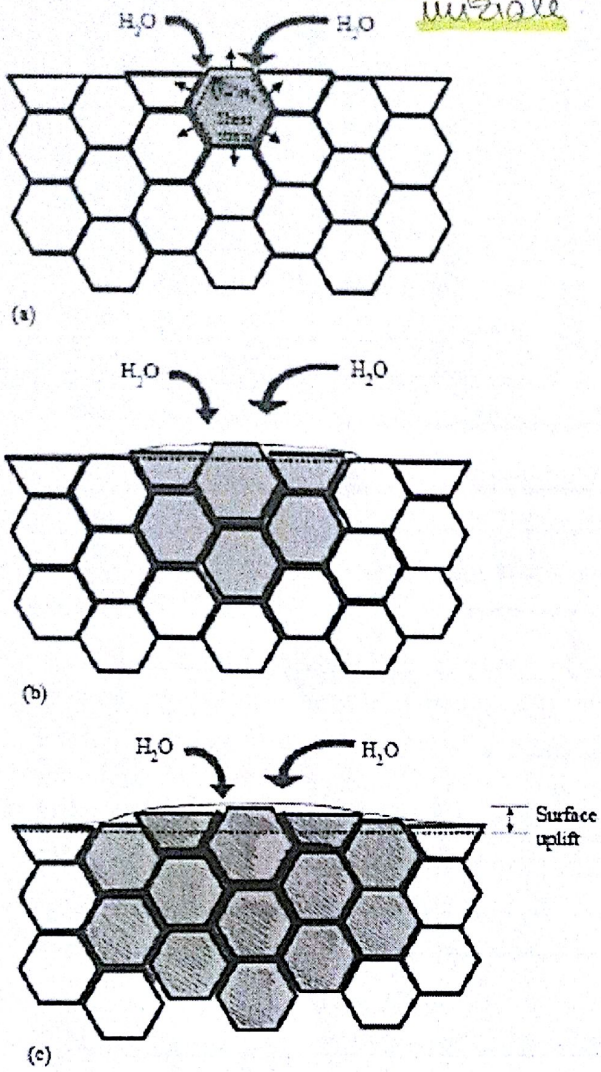
Scanned by CamScanner

innalzamento della superficie abbastanza percettibile.

AUMENTO SUPERFICIE

Immaginiamo di avere struttura come quella riportata in figura; tipicamente il piano base è il piano della struttura in cui si hanno tutti i grani cristallini tetragonali e parzialmente stabilizzati. Il grano evidenziato è a contatto con l'acqua, è quindi maggiormente sollecitato (stress residui) inoltre presenta un contenuto di ittria minore rispetto agli altri grani; proprio per questo motivo il grano si trasforma passando dalla fase tetraedrica a quella monoclina, con conseguente aumento di volume (figura a).

struttura iniziale



La trasformazione di un singolo grano non comporta un grosso aumento di volume, ma questo espandendosi tende a scaricare il proprio stato tensionale su quelli adiacenti, ma non riesce comunque ad espandersi molto verso l'interno perché comunque la zirconia è molto rigida, pertanto si espande nella direzione in cui è meno resistente quindi verso la superficie.

Oltre all'aumento di volume si verifica anche il fenomeno del microcracking (figura b), si ha quindi la formazione di alcune piccole cricche nelle zone in cui il grano cristallino si stacca da quelli adiacenti. Tuttavia si propagano poco perché ad ognuno di esse è associata una bassa energia. Queste cricche però sono a contatto con l'acqua che penetra seguendone il percorso e cominciando a fluire verso l'interno.

I grani interni erano comunque grani che prima della trasformazione del primo grano erano al riparo dall'acqua, ma è bastata la trasformazione di uno solo per creare disequilibrio in quelli vicini. Quindi questo processo va avanti e si incontra magari qualche altro grano in disequilibrio, anche questi si trasformeranno creando nuove microcricche, fornendo nuovi accessi all'acqua anche per altri grani cristallini, trasformandosi così in una reazione a catena. Ogni volta che si formano queste microcricche, si vanno a sommare con quelle precedenti per cui l'acqua comincia a fluire un po' di più perché si sta allargando il canale.

Il microcracking da un lato permette di dissipare energia ma dall'altro è un meccanismo che durante invecchiamento genera canali preferenziali che prendono il nome di **percolazione**.

Si può osservare inoltre che man mano che si trasformano i grani cristallini, si ha un innalzamento dal piano base (figura c); il grano centrale si alza di più rispetto agli altri grani, ma anche quelli adiacenti subiscono una variazione; rispetto al piano base ci si ritrova una curva e non più una retta.

Più l'ageing avanza e più il surface uplift procede fino al distaccamento del materiale, innescando poi vari meccanismi di degrado già visti per il PE. (domanda esame trasformazioni zirconia)

Scanned by CamScanner

AFM (Microscopio a Forza Atomica) → studiare modifica superficiale legata all' uplift superf. (VARIAZ. TOPOGR/mo

Con questa Tecnica NON si cattura l'immagine della realtà ma la si costruisce → Ricostruzione topografica sup. tramite mappe di colore dove: COLORE + INTENSO il piano della superficie mentre COLORE + CHIARO indica maggiore distanza dalla superf.

→ 2 TECNICHE:

1) Punta collegata ad un cantilever (braccio flessibile) si effettuano scansioni di superficie di qlk ~ μm². Distanza tra punta e superf. → sup. ha un dislivello → interazione maggiore: punta viene allontanata, cantilever si flette e tramite un raggio sparato si legge la deflessione.

2) Si misura la forza di interazione tra punta e superficie tramite meccanismo di retroazione, che sospa la punta quando la sup. ha una variazione → aumenta interazione.

LE PUNTE: PIRAMIDALI ~ 5 μm
punte di 5 nm.

Aumento Rugosità legato all' uplift (↑ volume) quando x d tanti grani si trasformano, le cricche sono diventate grandi → distacco del materiale

UPLIFT → PULLOUT.

Scanned by CamScanner

DEGRADO ZIRCONIA → MECCANISMI DI MIGLIORAMENTO

Esistono soluzioni alternative per migliorare il comportamento di degradazione della zirconia. Queste implicano la sua modifica:

1) SILICE COLOIDALE come additivo

Materiale di base zirconia parzialmente stabilizzata a cui vengono aggiunti piccoli quantitativi di silice colloide. È noto come i bordi di grano siano p.ti attaccamente energetici essendo zone di incontro tra 2 grani aventi celle elementari con orientazioni differenti. Quando si incontrano tendono a spostarsi leggermente dalle loro condizioni di equilibrio. Il p.to in cui si incontrano 3 bordi di grano è detto triple joint in cui si formano 3 angoli di 120°. In questo p.to si avrà una perturbazione + netta ed ampia rispetto ai bordi di grano normale. È in corrispondenza di questo p.to che viene inserita la silice colloide. Questa formerà

↳ SILICE VETROSA che causa il progressivo arrotondamento del grano cristallino. Aumentando la quantità di Si aumentano le zone tomolog.

2) ZIRCONIA STABILIZZATA CON CERIA

Questo tipo di zirconia presenta elevati valori di tenacità. Questo aumento si ha perché una parte di energia associata alla propag. della cricca presenta un meccanismo di def. plastica durante il quale vengono a formarsi delle strutture a forma di lisca di pesce in cui si scontrano 2 triangoli che accoppiandosi scaricano la tensione e consumano l'energia associata alla prop. della cricca.

3) Nanocompositi di Al_2O_3

Scanned by CamScanner

MATERIALI BIODEGRADABILITA'

Materiale Temporaneo → si degrada nel corpo
Esempio: SUTURE BIORIASSORBIBILI. I materiali biodegradabili non devono essere rimossi quindi il paziente non viene sottoposto ad un secondo intervento e questi vengono sostituiti dal tessuto rigenerato in un arco di tempo variabile a seconda del tessuto.
I materiali più usati sono i polimeri ma vengono usati anche i vetri, vetro-ceramici. Nei vetri si hanno degli OSSIDI FORMATORI → Anidride Fosforica mentre per i ceramici → Fosfato di Ca e Solfato di Ca.
Materiale metallico come il MAGNESIO riassorbe secondo un meccanismo che porta alla formazione di gas all'interno del corpo (in fase di studio).

APPLICAZIONI

* SUTURE primo campo di applicazione dei materiali bioriassorbibili. Devono: Modulare la cinetica di riassorbimento congiungendo caratteristiche di flessibilità scorrevolezza e antibatterico per evitare infezioni.
* DISPOSITIVI PER IL RILASCIO CONTROLLATO di FARMACI
Esempio capsule impiantabili x il rilascio modulato nel tempo.
* DISPOSITIVI FISSAGGIO ORTOPEDICO : Polimeri rigidi con cinetiche di riassorbimento lente
* PREVENZIONE ADESIONE usati in chirurgia addominale
È importante evitare che durante il fenomeno infiammatorio organi e tessuti aderiscano tra loro impedendo il corretto funzionamento degli organi che potrebbero insorgere di dolori cronici. Vengono usati maggiormente Polimeri.
* STENT e DISPOSITIVI CARDIOVASCOLARI → Metalli
Si stanno sviluppando degli stent x il rilascio di farmaco polimerici

SCAFFOLD TEMPORANEI sono materiali che devono guidare e supportare la rigenerazione cellulare. Bisogna rendere complementare la cinetica di degrado dello scaffold e la cinetica di rigenerazione del tessuto fisiologico.

Scanned by CamScanner

La sutura è da considerarsi come scaffold temporaneo in quanto consente, mediante infissione di punti di STABILIZZARE tra loro i lembi della ferita al fine di favorire l'emostasi e consentire la guarigione. Evita infatti che forze dislocanti possano DESTABILIZZARE la ferita chirurgica in fase di riorganizzazione. Per indicare il diametro della sutura si usa un numero espresso in zeri: il diametro decresce all'aumentare degli zeri.

I materiali impiegati maggiormente sono i POLIMERI: PLA e copolimeri PGA e PDS. Il primo è meno riassorbibile rispetto al PGA. Il MECCANISMO DI DEGRADO è l'IDROLISI che spezza le catene polimeriche in unità monomeriche e vengono escrete come CO_2 e H_2O.

Un altro materiale usato è il PDS, fibra monofilamento: meno flessibile rispetto ad una multifilamento ma con basso rischio di infezione.
Tali fibre vengono prodotte → ELETTROSPINNING mi permette di ottenere fibre molto piccole di diametro. Procedi: soluzioni vengono inserite all'interno di una siringa. All'interno della soluzione viene posto un elettrodo e sul piatto di raccolta in Al ne viene posto un altro. Si genera una ddp tra i 2 elettrodi e quando questa è abbastanza alta da superare la tensione superficiale, il getto della sol in uscita dall'ugello forma il CONO DI TAYLOR. Si possono usare siringhe in cui confluiscono 2 o + sol. differenti che mi permettono di realizzare delle fibre a base di copolimero 90/10 la + riassorbibile. Si posso realizzare anche delle fibre porose continue usando sol. di tipo cloroformio che va a degradare il PLA (estrazione selettiva). Tale fibra è meno densa.

Scanned by CamScanner

Confrontando fibre dense e porose ci si aspetta di trovare delle cinetiche di riassorbimento più rapide in quelle porose. Confrontando una fibra densa di PGA con una POROSA tempi di riassorbimento minore si osservano in quella densa perché durante il degrado si ha un abbassamento di pH. Se la fibra è densa i prodotti di degrado rimangono intrappolati dentro la fibra causando una riduzione di pH maggiore se è porosa i prodotti di degrado vengono continuamente rimossi rendendo minima la riduzione di pH.

BARRIERE ADDOMINALI

Vengono usate in tutti i settori chirurgici in cui è coinvolto il flusso sanguigno per NON generare fenomeni di adesione. Il materiale deve essere bioriassorbibile ma non reattivo. CARATTERISTICHE
* Devono durare poco * Devono essere bioriassorbibili * Devono essere semplici da usare * NON devono alterare i processi fisiologici * NON devono generare pH acidi * NON devono stimolare infiammazioni né infezioni.

TEMPI DI RIASSORBIMENTO: scelti in funzione del tipo di intervento, sono legati alla quantità di PLA e PGA con cui si realizza la barriera.
Negli interventi laparoscopici si usano 2 precursori liquidi che vengono introdotti all'interno del corpo tramite 2 siringhe. Nel momento in cui vengono iniettati reagiscono → solubilizzano → gelificano e si riassorbono velocemente. Per identificare correttamente la zona in cui viene applicato il materiale si spruzza un colorante blu metilene, la zona si colorerà e ciò permetterà di osservare dove viene applicata la sostanza.

Scanned by CamScanner

TERMINOLOGIA (slide 4)

BIODEGRADAZIONE: La degradazione avviene ad opera di un enzima o di cellule.

BIOEROSIONE: Processi di tipo FISICO e CHIMICO
(cedimento) (dissoluzione)
ESEMPIO: Polimero insolubile con condizioni fisiologiche diventa solubile (PLA)

BIORIASSORBIMENTO: Rimozione del biomateriale o dei suoi prodotti di degrado grazie ad ATTIVITÀ CELLULARE

BIOEROSIONE

Trasformazione di un dispositivo polimerico di un materiale solubile in acqua con cambiamenti macroscopici e meccanici.
Può avvenire:
1) → IN MASSA
2) → DI SUPERFICIE

1) IN MASSA: Avviene in polimeri IDROFILI.
Acqua penetra all'interno con VELOCITÀ SUPERIORE a quella con cui il materiale diventa solubile → Genera crepe e screpolature!
(EROSIONE OMOGENEA)

2) DI SUPERFICIE: Avviene in polimeri IDROFOBICI
Acqua penetra ma + limitatamente causando una degradazione superficiale
↓
dispositivo si assottiglia ma mantiene bene la sua integrità.

Attraverso la SEM osservo la superficie tra lo strato eroso e quello sottostante.

MECCANISMO DI DEGR. CHIMICA MEDIATO DA ACQUA O AGENTI BIOLOGICI

1) scissione di legami trasversali tra catene polimeriche IDROSOLUBILI

2) trasformazione o scissione catene laterali →

Scanned by CamScanner

RIARRANGIAMENTO

con formazione di gr. polari che rendono la catena idrosolubile

3) scissione di legami instabili nella catena principale e solubilizzazione dei frammenti a basso PM.

LA VELOCITA' di BIOEROSIONE dipende dalla:
stabilità chimica della catena
(vel amidride > estere > amidi)
Idrofobicità del monomero
Morfologia
PM iniziale
Presenza catalizzatori
Tg.

40)

OSSO
- COMPATTO
- SPONGIOSO

CELLULE OSSO
- OSTEOCITI
- OSTEOCLASTI
- OSTEOBLASTI

→ SOSTITUTI OSSEI
- NATURALI (... graft)
- ALLOPLASTICI: HAp, Fosfati di Ca, Bioveti, materiali metallici

→ CARATTERISTICHE SCAFFOLD

Scanned by CamScanner

L'OSSO è costituito da: 20% H_2O 35% MATRICE ORGANICA
65% fase minerale.
MATRICE ORGANICA
↳ collagene ↳ Elastina ↳ Epitelioidi.

OSSO

SPONGIOSO → altamente poroso si differenzia da quello compatto nelle strutture microscopiche. È formato da LAMELLE organizzate in modo da formare tante travi minerali dette TRABECOLE tra le quali si trovano le cellule. Le trabecole sono disposte lungo linee preferenziali in seguito alla direzione di sollecitazione. Distribuiscono le forze agenti sull'EPIFISI e le scaricano sulla DIAFISI.

COMPATTO

CELLULE OSSO

OSTEOCITI cellule tipiche dell'osso maturo, sono responsabili del suo mantenimento e capaci di avviarne il modellamento. Si trovano nelle lacune ossee.

OSTEOBLASTI derivano da OSTEOPROGENITRICI (sono situate a livello dell'endostio e possono differenziarsi in osteoblasti) → cellule responsabili della sintesi dell'osso e della sua mineralizzazione.

OSTEOCLASTI cellule usate per il riassorbimento osseo massivo. Derivano dagli PROTEOSTEOCLASTI presenti nel midollo osseo. Liberano idrolisi acide che distruggono sali minerali e fibre di collagene.

Scanned by CamScanner

RIMODELLAMENTO OSSEO → continuo riadeguamento della struttura ossea in base alle pressioni:
RIASSORBIMENTO → dissoluzione del componente minerale (↓pH) mediante azione osteoclasti.

SOSTITUTIVI OSSEI: NATURALI, ALLOPLASTICI.
NATURALI:
→ AUTOGRAFT prelievo dallo stesso paziente (cresta iliaca, costole)
VANTAGGI
* Ottimo sol
* Contiene osteoblasti vitali, cell. staminali osteogeniche e quindi elevato tasso di successo.
SVANT
x componenti cellulari NON sopravvivono al trapianto
x qualità e quantità osso non sufficienti
x Rischio complicanze
x Degenza e costi superiori.

→ ALLOGRAFT → prelievo da cadavere
SVANTAGGI
x Rischio trasmissione malattie e infezioni del donatore
x Fenomeni acuti di rigetto
x Terapie con immunosoppressori
x lavorazioni del tessuto riducono i rischi sopra elencati ma degradano le prop. biologiche
x costoso
x qualità variabile
x accettazione paziente

→ XENOGRAFT (origine animale)
VANT
x Deantigenati e deproteinizzati
SVANT
x Rischio trasmissione patologie
x Diversa cinetica di bioriassorbimento (→ troppo rapida).

ALLOPLASTICI: HAp, Fosfati di Ca, Biovetri, Materiali Metallici.

Scanned by CamScanner

SCAFFOLD MACROPOROSI → tecniche di preparazione
* SFF
* Salt leaching
* Metodo delle schiume
* Gel casting
* Starch consolidation
* Burn-out di fasi organiche
* Metodo della spugna polimerica

SFF Tecniche computerizzate per riprodurre oggetti 3D strato dopo strato. Uso polimeri, cere o monomeri fotosensibili, strutture personalizzate.
SVANTAGGI: costi elevati - poco versatile
Si divide in:
FDM
SLA: scansione raggio laser su superficie sospensione di polveri ceramica miscelata con un monomero fotosensibile a bassa viscosità, reticola e poi rimuovo legante e sinterizzo.
SLS: uso polveri di 50 μm disposte a strati sovrapposti un raggio laser a CO_2 esegue una scan della sup. e lega selettivamente tra loro le particelle scaldandole al di sopra della Tg.

SALT LEACHING Spugne composite di PLA e vetro fosfato bioriassorbibile viene impiegato x migliorare le proprietà meccaniche.
Viene usato NaCl di ~100 μm per generare porosità.

METODO DELLE SCHIUME Agitazione meccanica o iniezione di gas.
SURFACTANTI PER STABILIZZARE LE BOLLE
→ SCHIUME con H_2O_2 questa sol. si decompone in acqua e ossigeno. Il rilascio di O_2 genera la struttura porosa e poi il substrato viene sinterizzato

→ SCHIUME CON POLIMERIZZAZIONE IN SITU
viene usato il surfactante per rendere stabili le bolle (riducono la tensione superficiale all'interfaccia gas-liquido) e evitano coalescenza e collasso

BURNING-OUT METHOD metodo x avere scaffold macroporosi attraverso la combustione della fase organica e la sinterizzazione di quella inorganica. Fase inorganica: vetro bioattivo.

METODO delle SPUGNE
Preparazione di scaffold ICEL e CEL2 mediante l'uso di acqua distillata, gelatina, polvere di vetro, tensioattivo. Il tutto viene mixato per 2 minuti. Viene fatto liofilizzare per 12h e fatto un trattamento termico.
Il processo di LIOFILIZZAZIONE è un proc. in cui l'acqua (o altro solvente) viene rimosso da una sol. congelata per sublimazione. Il processo consiste in 3 fasi:
1) FREEZING: la sol. contenente il prodotto da essiccare è congelata
2) PRIMARY DRYING: Il ghiaccio viene sublimato a bassa p. (calore alimentato in continuo attraverso un ripiano di riscaldamento. Processo endotermico.
3 SECONDARY DRYING Quando l'H_2O residua è molto bassa cost da garantire la conservazione a lungo termine.

Scanned by CamScanner