

Polimeri

Concetti generali

Polimero = molecola di grandi dimensioni (macromolecola)

$$10^4 < PM < 10^7 \text{ Dalton}$$

Polimeri naturali: resine, ambra, caucciù

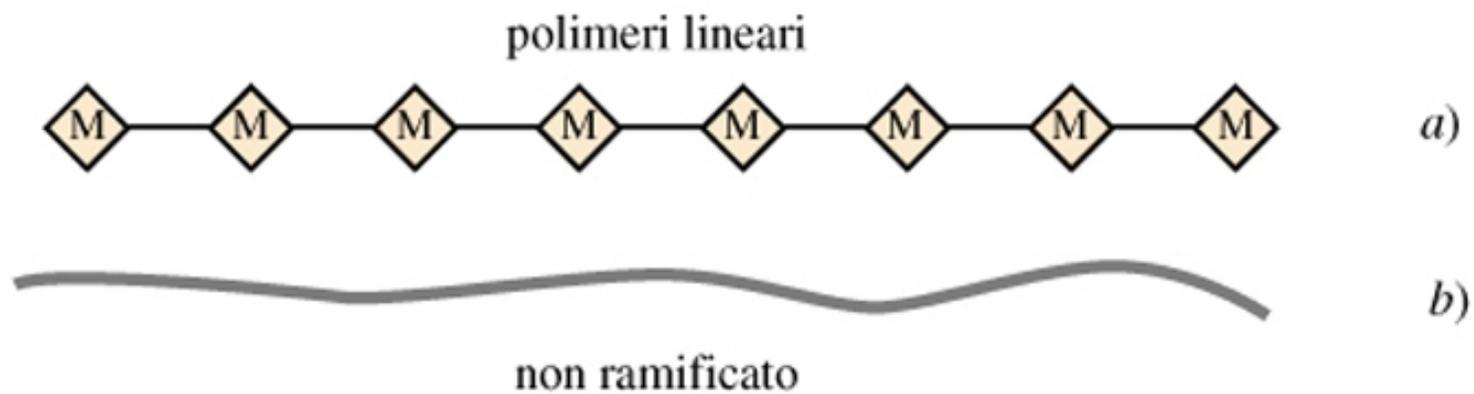
- Polimero
 - costituito da unità più piccole sempre uguali
 - unite da legami covalenti
- molte unità
 - si ripetono un numero elevatissimo di volte

Unità base: monomero

monomero: molecola organica con almeno
DUE gruppi funzionali

monomeri
bifunzionali

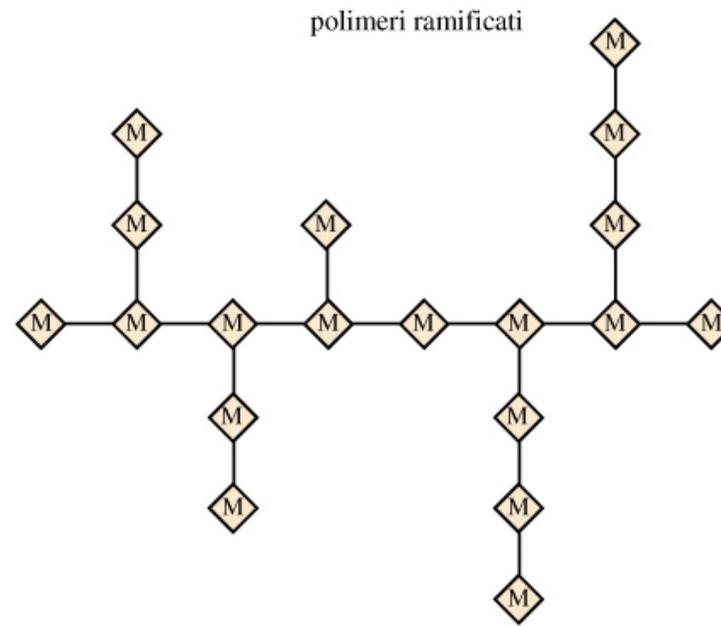
polimeri
lineari



monomeri
trifunzionali

polimeri
ramificati

polimeri



a catena corta



a catena lunga



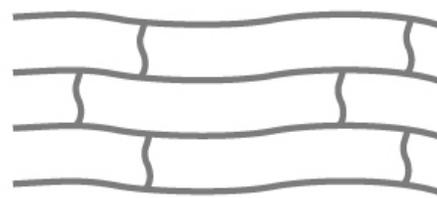
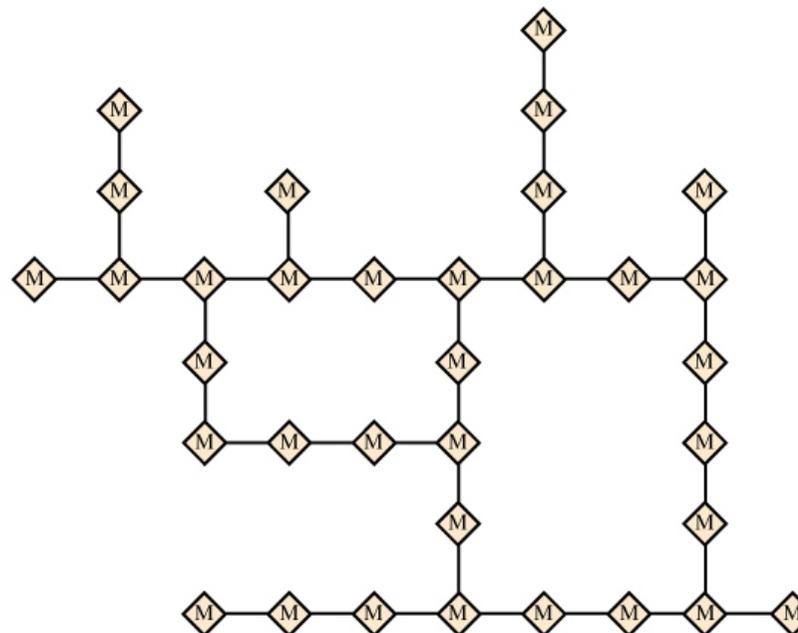
a fascio

monomeri
polifunzionali

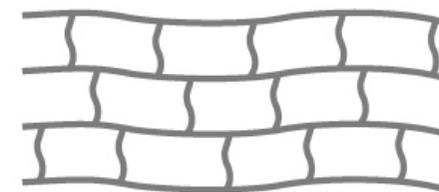
polimeri
reticolati

polimeri

polimeri reticolati



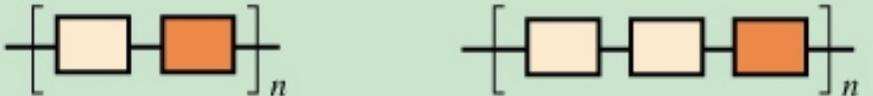
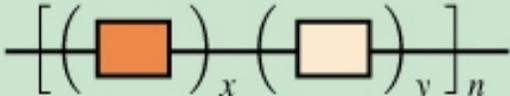
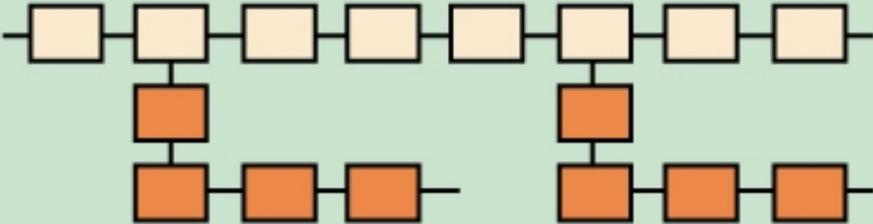
reticolo a maglie larghe



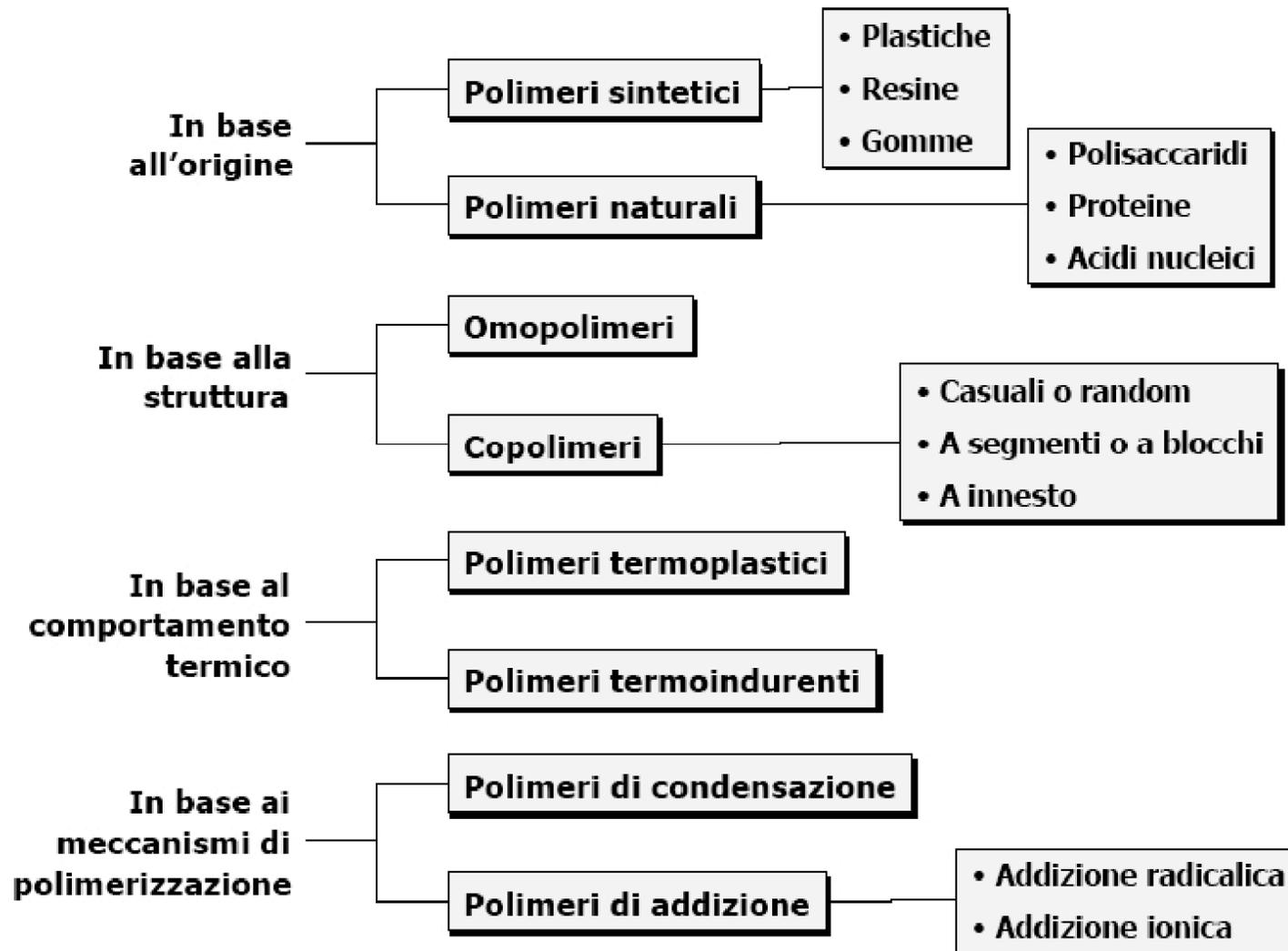
reticolo a maglie strette

omopolimeri: costituiti da un solo monomero

copolimeri: due o più monomeri diversi

copolimeri statistici (random)		disposizione casuale di monomeri
copolimeri sequenziali		disposizione in sequenze regolari di monomeri
copolimeri a blocchi		disposizione a blocchi di omopolimeri in sequenza
copolimeri a innesto		innesto di sequenze polimeriche su polimeri di differente natura

Classificazione dei polimeri



I materiali polimerici, sia per le loro intrinseche proprietà che per la somiglianza con polimeri naturali, trovano un vasto campo di applicazioni come biomateriali. Essi possono essere prodotti sotto forma di

- * fibre * tessuti * film
- * barre * liquidi viscosi

possibile formare legami tra i polimeri sintetici e i costituenti dei tessuti naturali

- * prevenire la coagulazione del sangue
- * fissare protesi artificiali al tessuto osseo

Polimeri termoplastici

Sono dei polimeri lineari nei quali le catene sono tenute insieme da forze di Van der Waals e da legami a idrogeno. Se si somministra sufficiente energia termica, le catene si staccano l'una dall'altra ed il materiale fonde.

Polimeri termoindurenti

Possiedono una struttura reticolata che impedisce alle catene di staccarsi le une dalle altre anche ad alta temperatura. Essi, pertanto, se riscaldati non fondono ma bruciano

Sintesi dei polimeri organici sintetici due tipologie
di reazioni

polimeri di condensazione

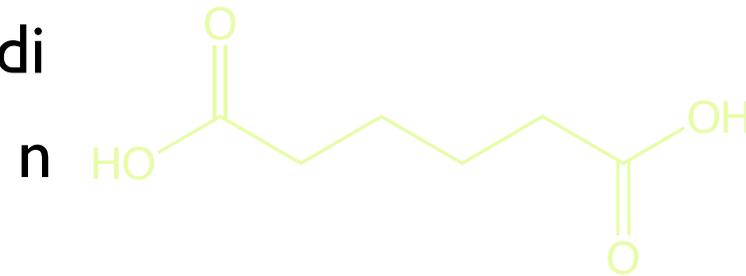
reazione tra monomeri avviene
con eliminazione di piccole
molecole (H_2O , HCl , CH_3OH)

polimeri di addizione

successive addizioni
di unità molecolari

polimeri
condensazione
ammidi

a) poliammidi



acido
adipico

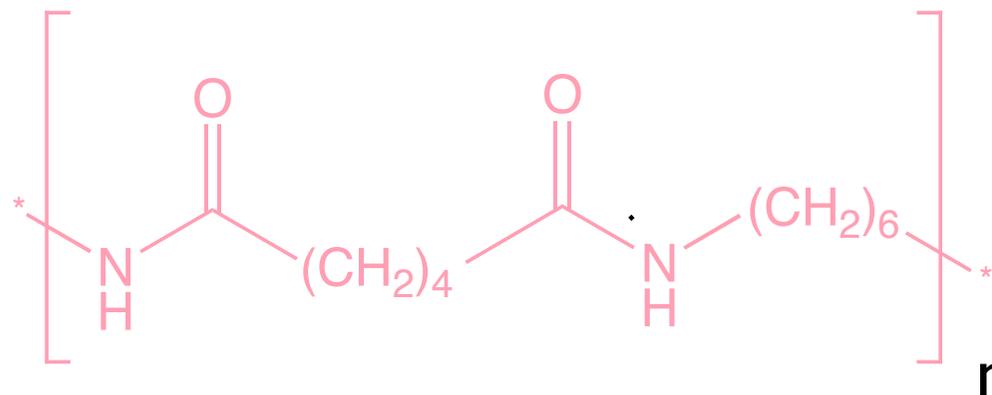
legame
ammidico

+



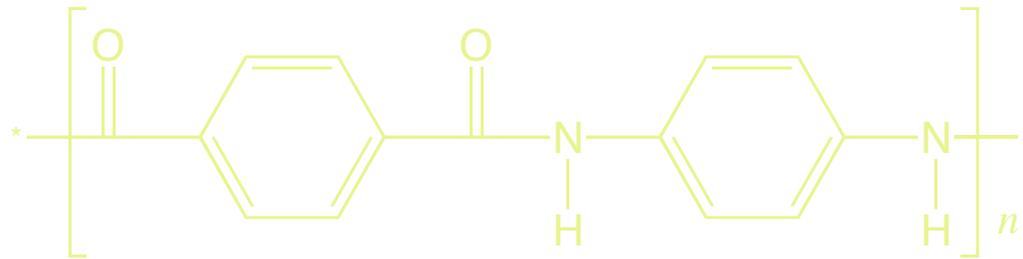
esameten
diammina

- $n\text{H}_2\text{O}$



nylon 6,6

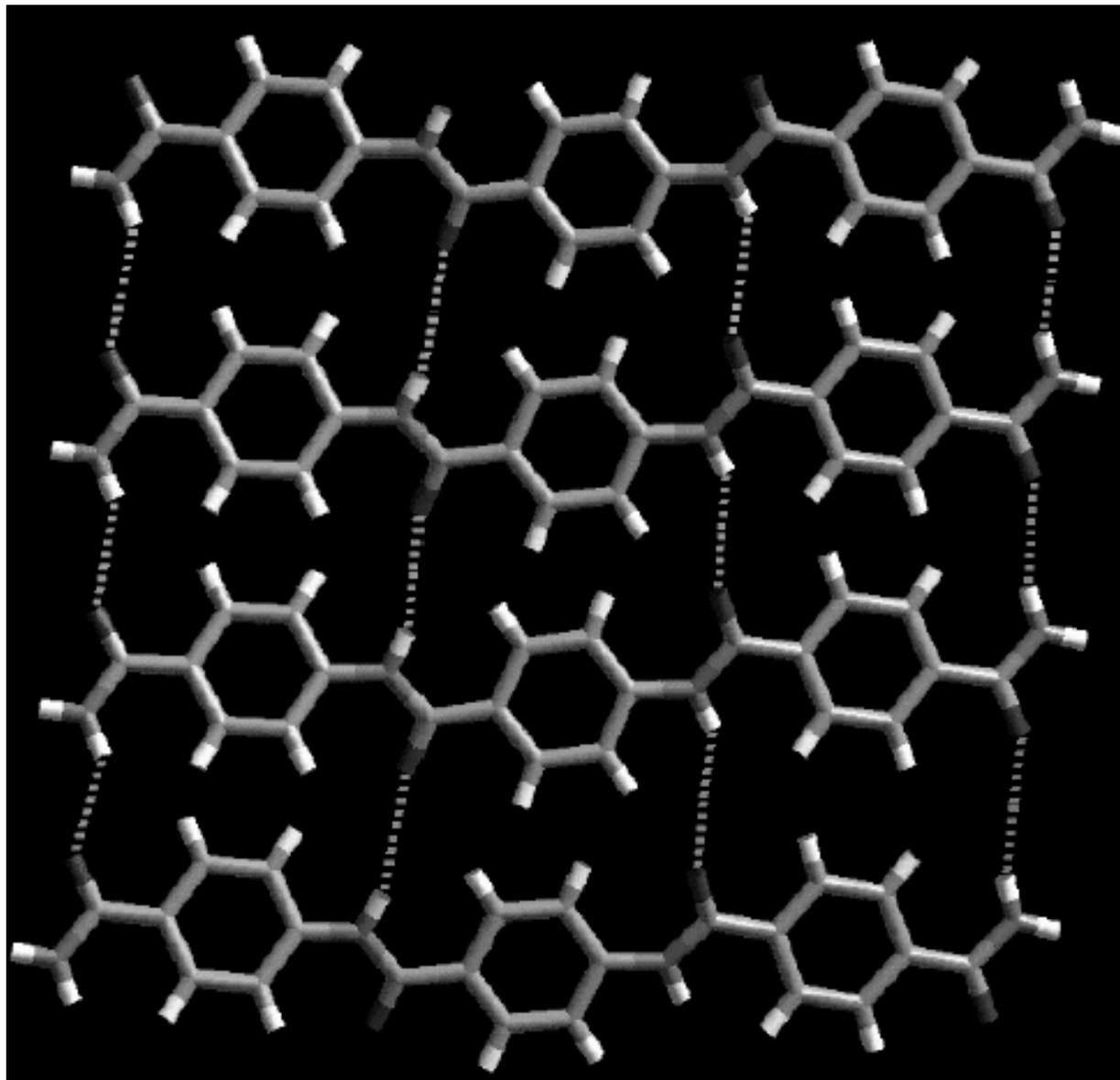
poliammidi aromatiche



poli-fenilene tereftalato **kevlar**
fibre con resistenza che può arrivare
a 5 volte quella dell'acciaio

usato per materiali
compositi

polimeri
condensazione
ammidi



Caratteristiche

Hanno grande tendenza a formare fibre data la presenza di **legami ad idrogeno intercatena**. Sono inoltre dotati di elevata cristallinità, che ne accresce la resistenza in direzione della fibra. Data l'importanza dei legami ad idrogeno intercatena il numero e la distribuzione dei gruppi ammidici (-CONH-) sono fattori importanti che influenzano proprietà come:

- carico di rottura
- allungamento a rottura
- modulo di elasticità
- temperatura di rammollimento (T_r)

Biocompatibilità

In genere, i nylon e le poliammidi sono considerati materiali abbastanza biocompatibili. Tuttavia, bisogna considerare che essi perdono molta della loro resistenza quando vengono impiantati in vivo, probabilmente a causa della loro igroscopicità (questi polimeri, infatti, le molecole d'acqua assorbite agiscono da plasticizzanti). Inoltre, i nylon subiscono l'attacco degli enzimi proteolitici.

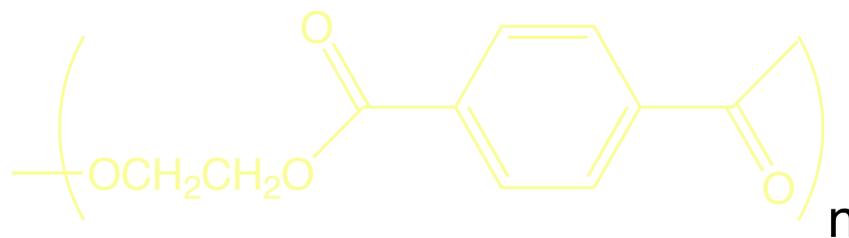
In genere, i nylon e le poliammidi sono considerati **materiali abbastanza biocompatibili**

b) poliesteri

acido tereftalico



glicole etilenico



PET polietilenetereftalato

Parametri

* temperatura

* pressione

* stechiometria

1:1

polimero con PM
molto elevato, solido
stabile fino a 267°C

filatura

{ *dacron,*
terilene,
terital

esempio

diversa
stechiometria

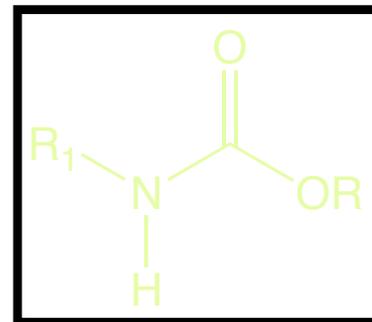
polimero con
PM più basso

mylar
pellicole molto
resistenti alla
lacerazione

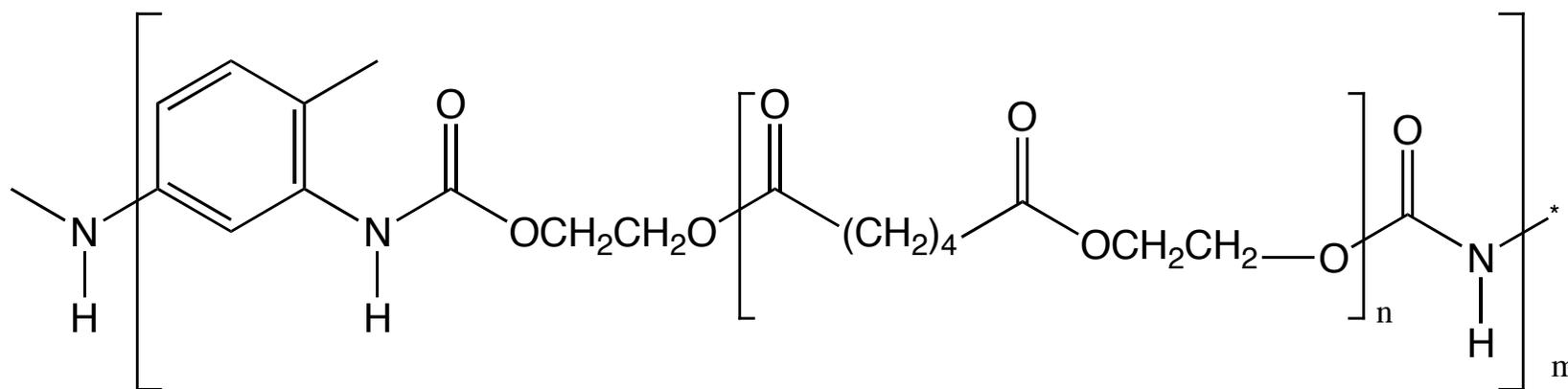
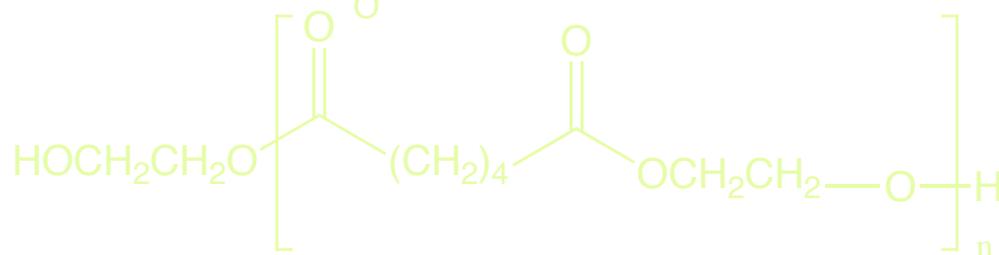
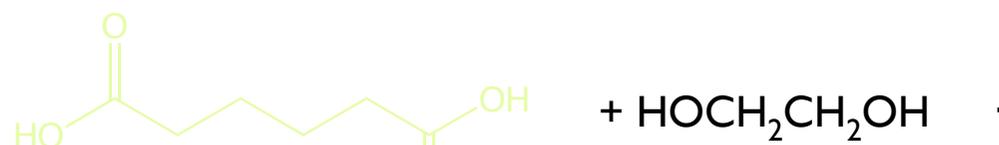
Il PET, nelle sue diverse forme, viene spesso utilizzato in chirurgia cardiovascolare per protesi vascolari di largo diametro, per suture arteriali e per la fabbricazione di anelli valvolari. È un polimero resistente e deformabile, generalmente considerato biostabile, caratterizzato dall'orientamento regolare delle catene.

Tuttavia, nonostante le ottime caratteristiche, nel corso degli ultimi decenni, sono stati riportati in letteratura numerosi casi di degenerazione di protesi realizzate con questo materiale; le cause sono state attribuite a difetti strutturali, alle tecniche utilizzate per la fabbricazione, ai trattamenti seguiti durante i processi di finitura ed alla degradazione idrolitica. Tutti questi fattori, a lungo termine in vivo, tendono a frammentare le fibre con conseguente dilatazione dell'impianto.

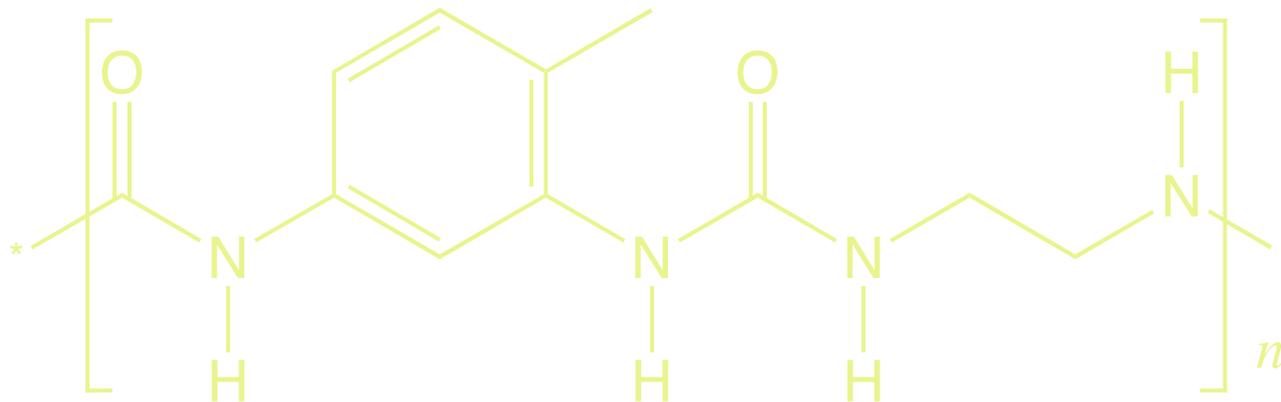
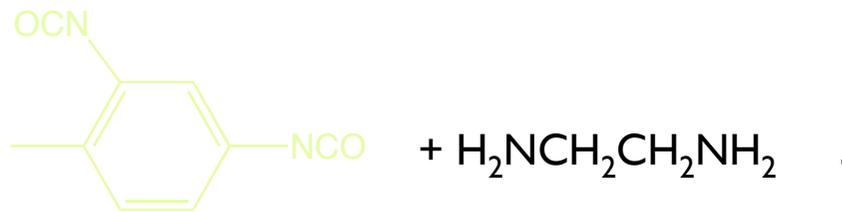
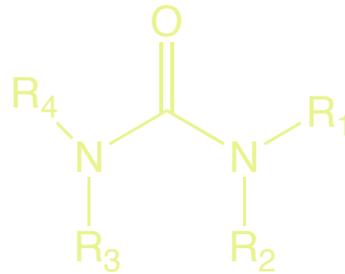
b) poliuretani



polimeri
condensazione
poliuretani



poliuree



. caratteristiche degli intermedi

proprietà dei diversi poliuretani

rigidi, elastici, adesivi, schiumosi, etc.

I poliuretani sono spesso costituiti da copolimeri a segmenti o a blocchi, composti da due fasi, una più morbida, detta soft segment, ed una più rigida, denominata hard segment. Le caratteristiche meccaniche del polimero sono determinate dal rapporto in peso tra le due fasi.

Schiume poliuretatiche, formate da poliuretani aromatici reticolati, sono state usate in chirurgia plastica ed in ortopedia ricostruttiva sin dagli anni '50.

risultati, inizialmente promettenti:
reazioni infiammatorie acute limitate
crescita di tessuto all'interno della protesi

ma

dopo alcuni mesi, il sistema risultava degradato e frammentato, con conseguenti problemi di stabilità dell'impianto.

inoltre

Sospetto che la degradazione idrolitica dei poliuretani possa produrre significative quantità di ammine aromatiche potenzialmente cancerogene

Protesi mammarie a base di silicone rivestite con schiume poliuretatiche

Commercialmente usate in modo
estensivo fino a pochi anni fa.

Crescita di tessuto biologico all'interno dei pori della
schiuma poliuretatica costituisce uno dei metodi più
efficaci per mantenere in situ l'intera protesi, evitando
indesiderate migrazioni

Appartengono ai polimeri di condensazione:

- le poliammidi (nylon)
- le proteine (enzimi, emoglobina, mioglobina, collagene, elastina, ecc.)
- i polisaccaridi (amido, cellulosa, acido ialuronico)
- i poliesteri (Dacron®)

Svantaggi dei polimeri di condensazione

- Principale svantaggio: difficoltà di ottenere prodotti di elevato peso molecolare (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 (scadenti proprietà fisiche del materiale).
- Eccezione il nylon che, fornendo catene sufficientemente lunghe, possiede proprietà fisiche molto buone.

Parametri fondamentali

valutazione caratteristiche e proprietà materiali polimerici

- 1 grado di polimerizzazione
- 2 Peso molecolare (PM)
- 3 grado di polidispersità
- 4 grado di reticolazione
- 5 temperatura di transizione vetrosa (T_g)
- 6 temperatura di fusione (T_f)

I. Grado di polimerizzazione

rappresenta il numero di unità ripetitive che vanno a
costituire una catena

indicato con **n**

classificazione in base al grado di polimerizzazione

- oligomeri $2 < n < 10$
- bassi polimeri $10 < n < 100$
- medi polimeri $100 < n < 1000$
- alti polimeri $n > 1000$

Proprietà del polietilene in funzione di n

DP	M	T_r (° C)	Aspetto fisico
70	1000	37,5	oleoso
280	4000	93,0	ceroso
500	7000	98,0	solido malleabile
850	12000	104,0	solido rigido
1500	21000	110,0	solido rigido
2700	38000	112,0	solido rigido

M, peso molecolare; T_r , temperatura di rammollimento.

Un aumento di n di norma porta ad un miglioramento delle proprietà meccaniche del materiale (aumento dei vincoli tra catene e che si oppongono allo scorrimento)

2. Peso molecolare **PM**

rappresenta il peso di una catena polimerica
espresso in Dalton (unità di massa atomica)

$$\mathbf{PM = PM_0 \cdot n}$$

peso molecolare
dell'unità ripetitiva
del polimero

grado di
polimerizzazione

Processi polimerici governati da eventi statistici

catene polimeriche caratterizzate dal fatto che non hanno
tutte la stessa lunghezza (anche se identico processo)

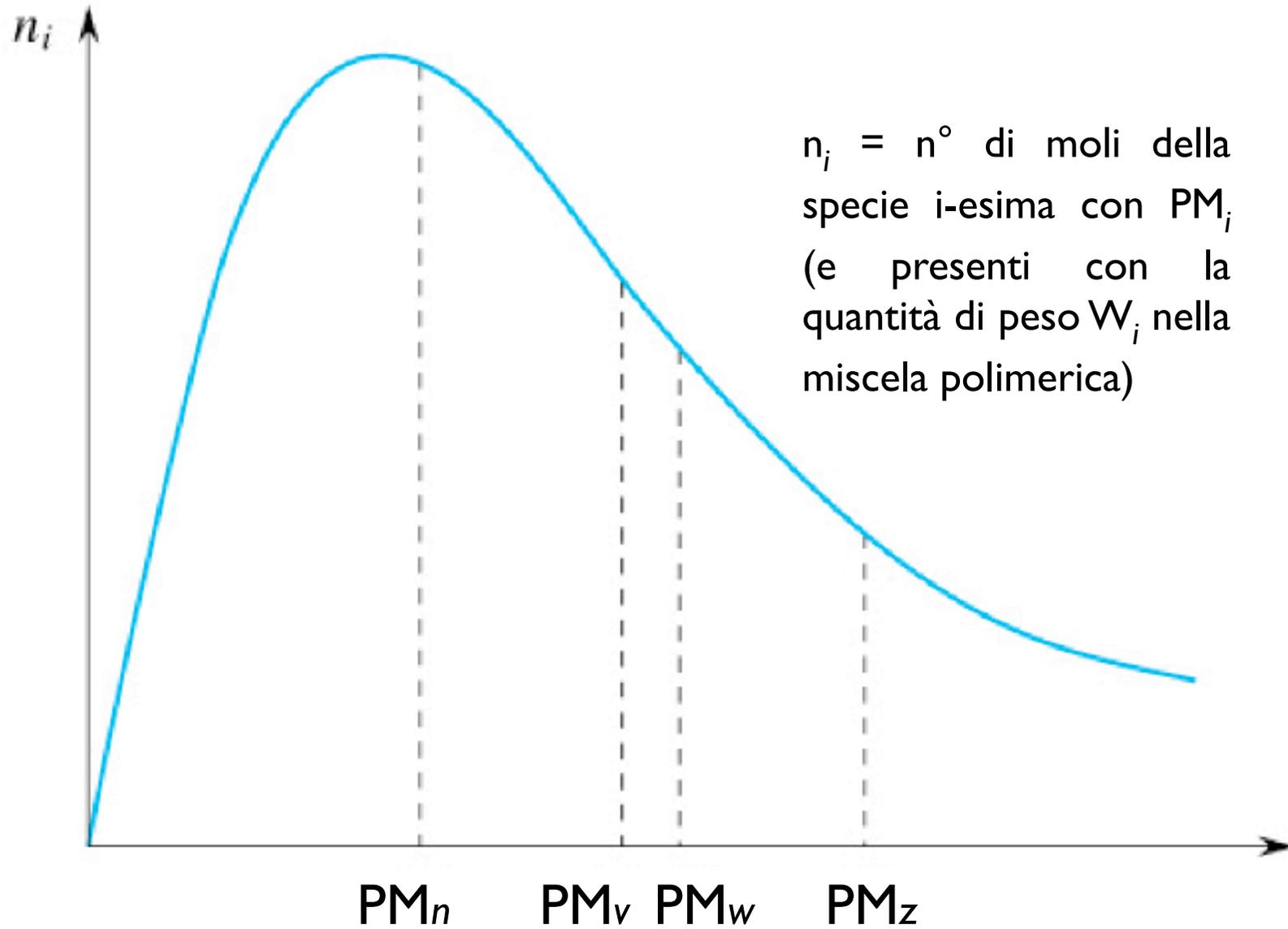
non tutte lo stesso PM

distribuzione statistica del PM

PM medio

curva di distribuzione dei PM

Parametri fondamentali



curva di distribuzione dei PM

PM_n media numerica

$$PM_n = \frac{\sum_i n_i \cdot PM_i}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i w_i}{\sum_i \left(\frac{w_i}{PM_i} \right)}$$

tiene conto del numero di particelle di cui è costituito un polimero (ricavabile da misure colligative)

PM_w media ponderale

$$PM_w = \frac{\sum_i n_i \cdot PM_i^2}{\sum_i n_i \cdot PM_i} = \frac{\sum_i w_i \cdot PM_i}{\sum_i w_i}$$

tiene conto del peso delle macromolecole che formano il polimero (ricavabile da misure di light scattering)

curva di distribuzione dei PM

PM_z media Z

ricavabile da misure di
ultracentrifugazione

$$PM_z = \frac{\sum_i n_i \cdot PM_i^3}{\sum_i n_i \cdot PM_i^2} = \frac{\sum_i w_i \cdot PM_i^2}{\sum_i w_i \cdot PM_i}$$

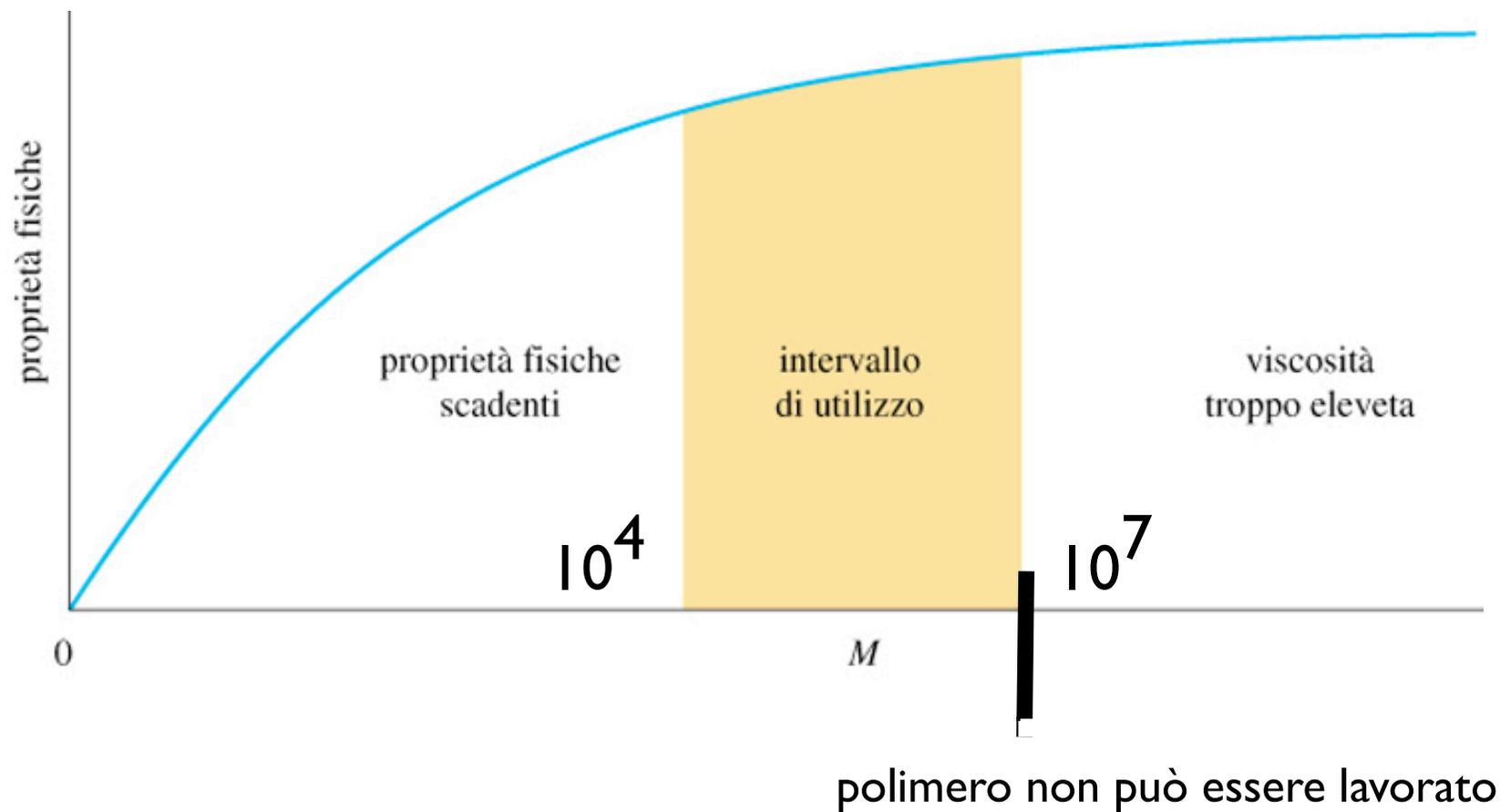
PM_v media viscosimetrica

ricavabile da misure di
viscosità in soluzione

$$PM_v = \left[\frac{\sum_i n_i \cdot PM_i^{1+a}}{\sum_i n_i \cdot PM_i} \right]^{\frac{1}{a}}$$

se $a=1$ $PM_v = PM_w$

proprietà del polimero (es. meccaniche) mostrano un andamento naturale con il PM a partire dall'unità base ed al crescere del PM



3. Grado di polidispersità

al crescere di PD aumenta l'ampiezza della
curva di distribuzione dei PM

per un polimero *monodisperso* (catene tutte uguali)

$$\mathbf{PD = 1}$$

per polimeri commerciali $1,5 < PD < 2,5$

Si deve cercare di ottenere polimeri il meno
polidispersi possibile

Le molecole più corte agiscono da plasticizzanti abbassando
la rigidità del polimero

Le molecole più piccole hanno una maggiore facilità di
movimento; inoltre impediscono un efficiente
impacchettamento delle catene più lunghe in una struttura
ordinata (cristallina)

4. Grado di reticolazione

numero medio di legami covalenti intercatena, mediato
su tutto il campione

5. Temperatura di transizione vetrosa T_g

Temperatura alla quale si osserva il cambiamento da comportamento vetro a quello tipo gomma

$T < T_g$: tutti i segmenti delle catene sono immobilizzati

$T > T_g$: le catene muovono, con moti di breve raggio, dei brevi settori della propria catena (40-50 atomi)

6. Temperatura di fusione T_f

temperatura alla quale scompare
l'ultimo cristallo presente

processo fusione avviene in un
intervallo di T molto ben definito

(iniziano a fondere i cristalli
più piccoli ed imperfetti)

Polimeri di addizione

Testo