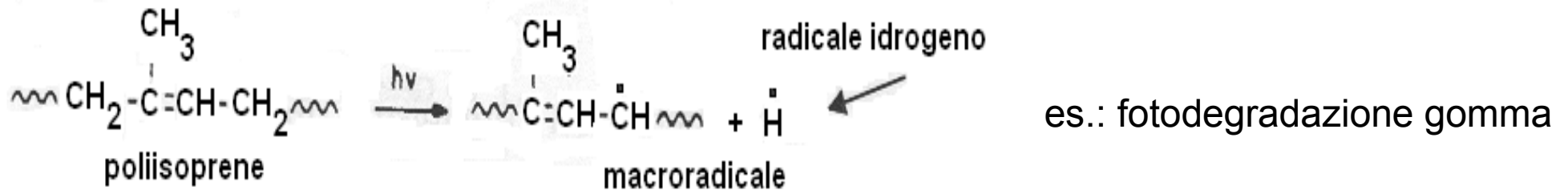


# FOTODEGRADAZIONE DEI POLIMERI

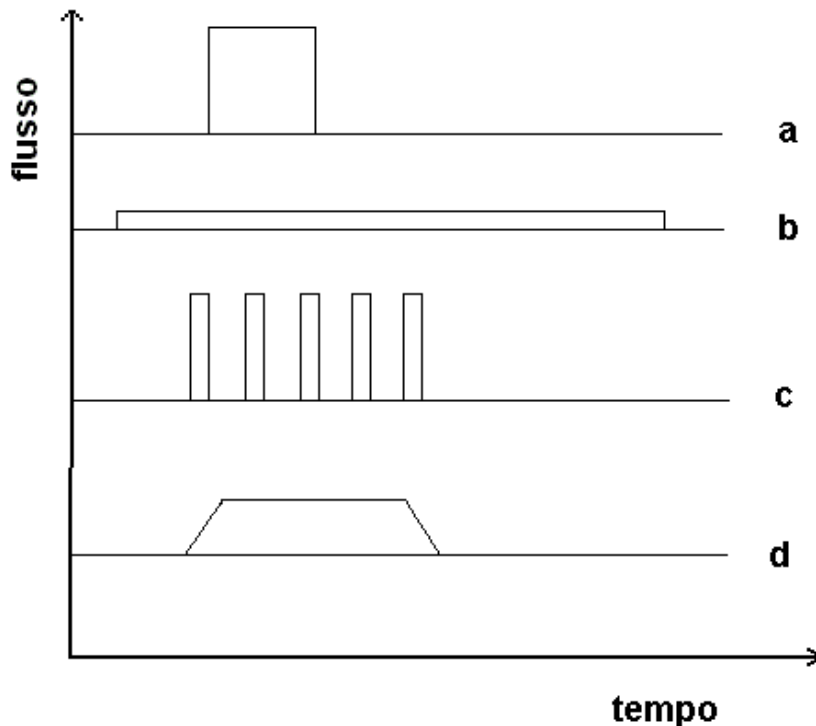


La fotodegradazione viene promossa da radiazioni UV (lunghezza d'onda 290-400 nm) che attivano, per effetto dei radicali idrogeno, la rottura dei legami C-C e la formazione di idroperossidi, composti termolabili, a sua volta innescando una reazione a catena, che unita alla caduta delle proprietà meccaniche, porta all'inizio dell'azione batterica ed all'aumento del contenuto di umidità.

Nelle termoplastiche di uso comune, la fotodegradazione, anche se può nel lungo termine danneggiare il materiale, non raggiunge di solito velocità di diffusione di interesse per lo smaltimento del materiale.

# FOTODEGRADAZIONE IDEALE

Le reazioni fotochimiche ideali sono regolate dalla legge di reciprocità, che sostiene che la velocità della reazione di fotodegradazione dipende dal prodotto dell'intensità del flusso radiante  $I$  per il tempo di irradiazione  $t$ . In pratica, purché l'energia totale sia la stessa, è indifferente se ci sia irradiazione con poco flusso per un lungo periodo o con molto flusso per un breve periodo.



In una situazione di fotodegradazione ideale che il flusso venga generato in uno qualunque delle quattro modalità a-d non fa nessuna differenza per la velocità di fotodegradazione, in quanto le aree (energie) sono uguali.

La legge di reciprocità è utile come modello per regolare i tempi di esposizione fotografici e radiografici, e non è troppo lontana dalla realtà per i polimeri.

# FOTODEGRADAZIONE REALE

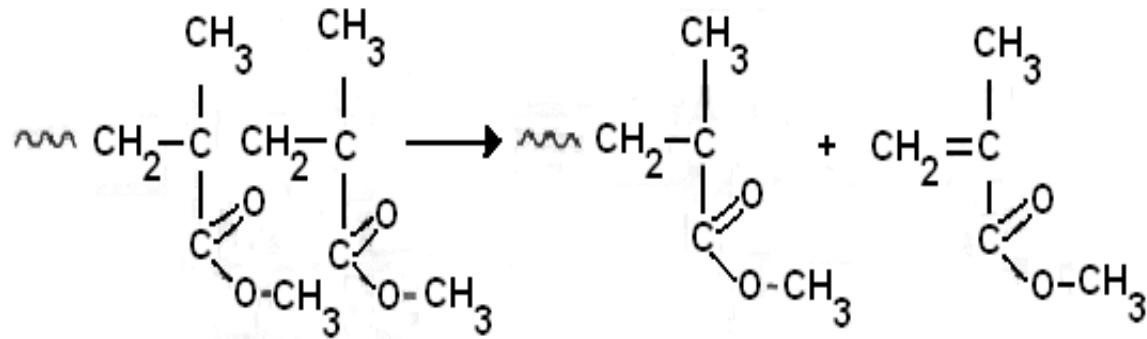
In pratica, per ogni materiale si può definire un intervallo di valori di flusso all'interno del quale la legge di reciprocità vale.

In altri casi, si può esprimere la fotodegradazione attraverso una legge generalizzata, detta legge di Schwarzschild, che è data da  $I^p t = \text{costante}$ .

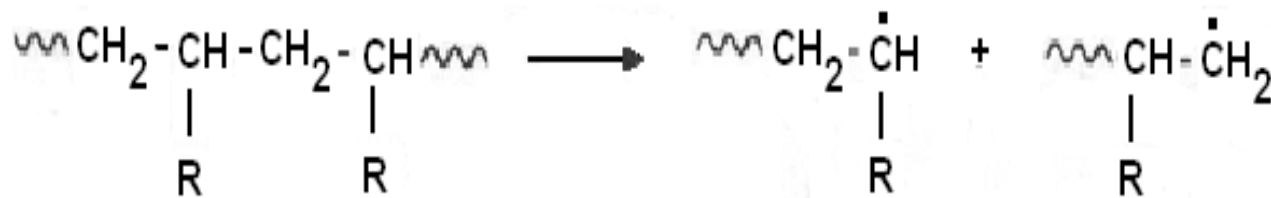
L'esponente  $p$  è dipendente, oltre che dal flusso radiante (per un certo valore del flusso radiante si ha una discontinuità, o variazione improvvisa di  $p$ ), anche dalle proprietà interne del materiale (porosità, difettosità, ecc.), per cui non è una caratteristica intrinseca del materiale.

Per i polimeri solitamente i valori di  $p$  variano tra 0.5 ed 1.

# PIROLISI DEI POLIMERI



DEGRADAZIONE STATISTICA  
(rottura omolitica legami,  
infragilimento)

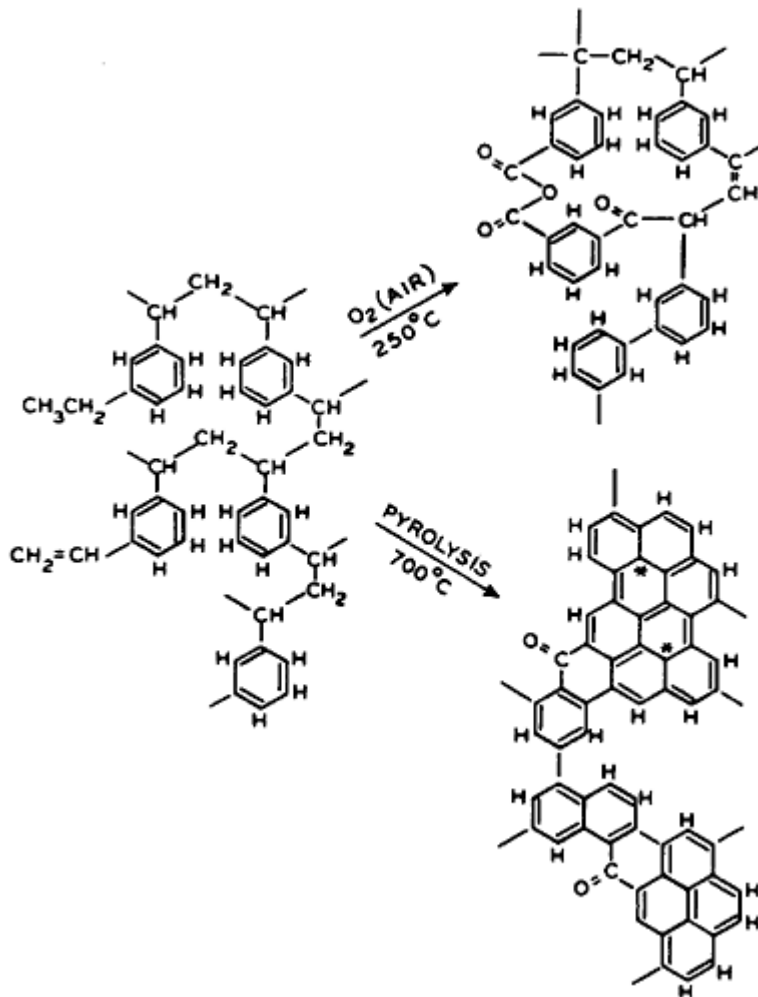


DEPOLIMERIZZAZIONE  
(rottura di un legame ad una  
estremità della catena, o più  
debole)

Di solito la pirolisi è ottenuta da una combinazione di questi due processi (in funzione della specifica struttura chimica del polimero).

La pirolisi può iniziare anche a temperature vicine a quella ambiente, mentre ad alte temperature si può avere pirolisi con combustione, in presenza di ossigeno.

# PIROLISI CONTROLLATA

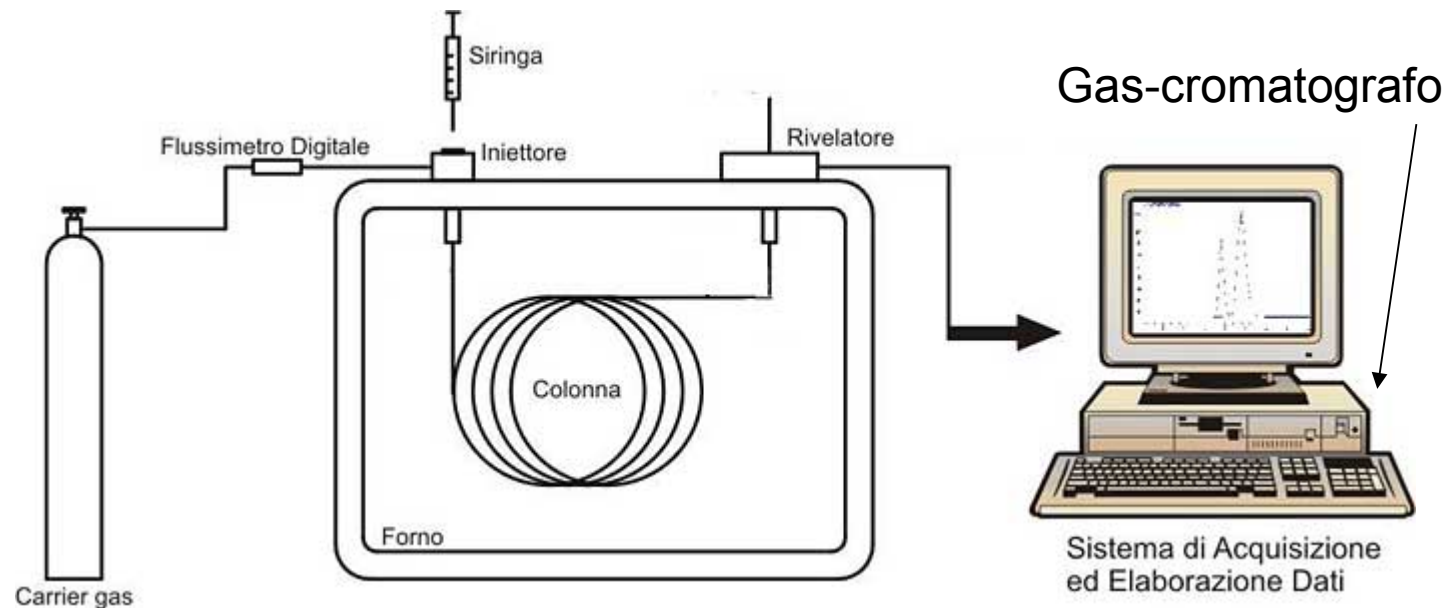
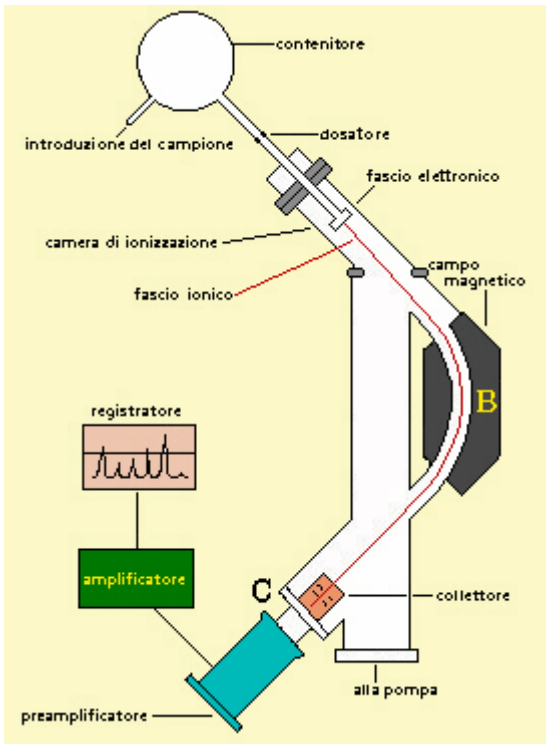


D'altro canto, la pirolisi, se controllata e successiva ad un'ossidazione mirata, può formare un'estesa reticolazione della catena polimerica.

Un tale processo viene utilizzato per migliorare la resistenza delle resine nei materiali compositi, senza eccessivo ricorso a plastificanti o a riempitivi (filler), come lo stirene.

# TECNICHE DI ANALISI DELLA PIROLISI: GASCROMATOGRAFIA-SPETTROMETRIA DI MASSA

Nello spettrometro di massa la traiettoria percorsa fino all'emissione del segnale dipende dal peso molecolare

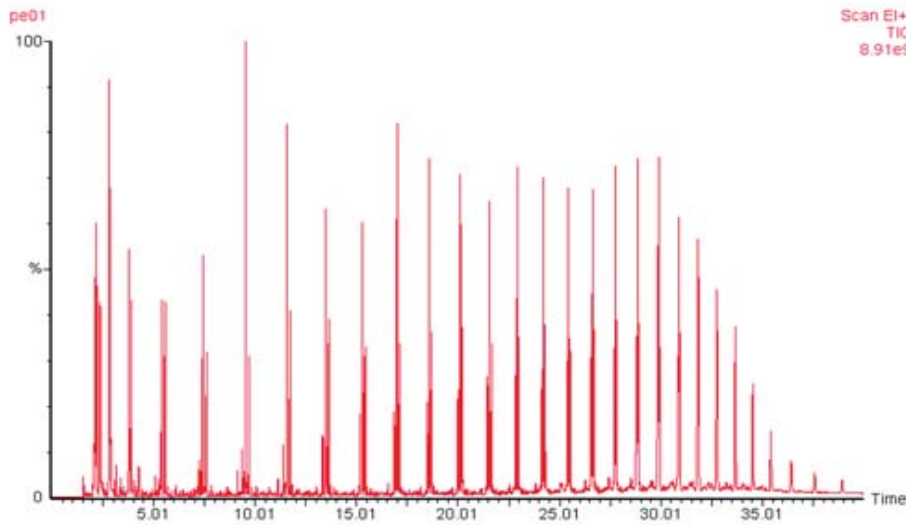


La spettrometria di massa separa una miscela di ioni tra loro in funzione del loro rapporto massa/carica generalmente tramite campi magnetici statici o oscillanti

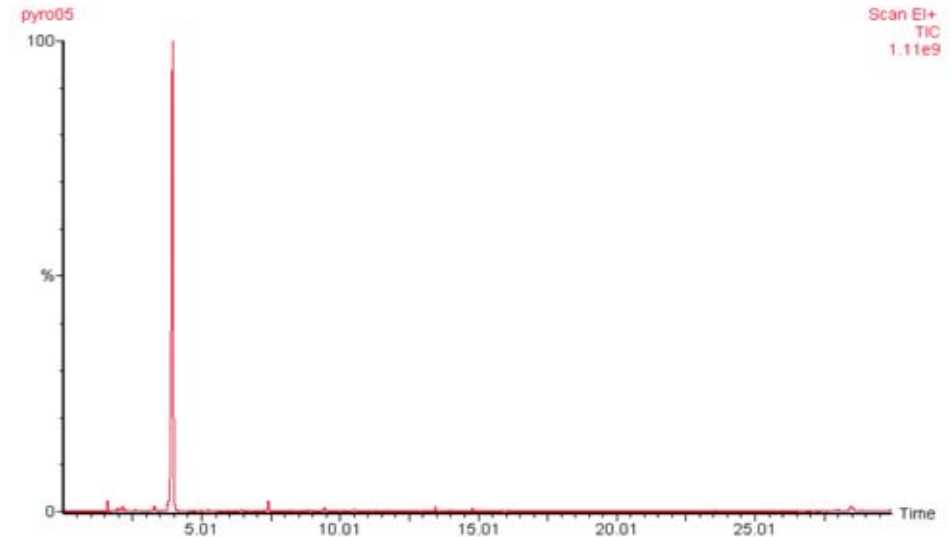
In particolare, nella gas-cromatografia, il campione gassoso, posto in testa alla colonna e sottoposto al flusso costante del gas di trasporto (carrier gas), viene separato nelle sue componenti in funzione di quanto queste siano affini (di solito per polarità) alla fase stazionaria.

Un'altra variabile su cui si agisce spesso per migliorare la separazione è la temperatura della colonna, che può essere tenuta costante (isoterma) o fatta variare secondo un gradiente programmato.

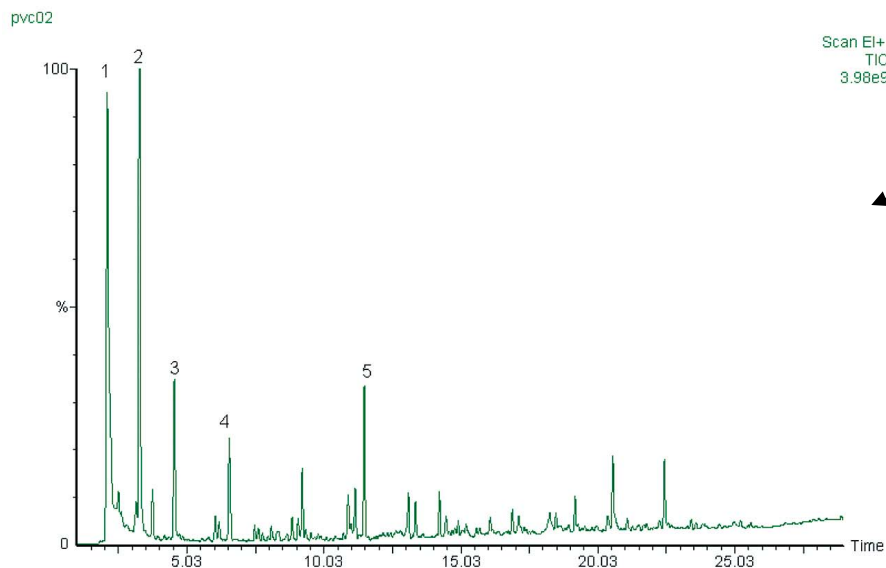
# ANALISI DELLA PIROLISI CON GC-MS



Scissione casuale del polietilene  
(divisione in oligomeri)



Depolimerizzazione (riduzione al monomero)  
del polimetilmetacrilato



Eliminazione dei gruppi laterali  
nel PVC (diversi picchi):

- 1: Acido cloridrico
- 2: Benzene
- 3: Toluene
- 4: Xilene
- 5: Naftalene

(le emissioni sono dovute ai plastificanti,  
normalmente ftalati)

# CONTRO-ESEMPIO: PIROLISI FINE VITA PVC

La pirolisi può essere appunto un possibile modo per eliminare il PVC a fine vita.

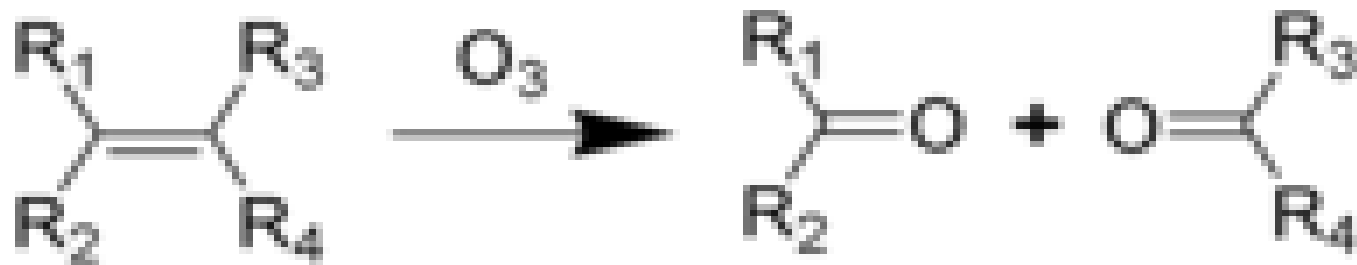
Tuttavia produce cloro-idrocarburi nocivi, come clorobenzeni, precursori delle diossine policlorate, benzofurani e bifenili, e crea inoltre il problema della corrosione da acido cloridrico.

Quindi si può preferire il riprocessamento, cui si oppongono la contaminazione con altri polimeri o materiali organici, e la relativa instabilità termica (oltre che localmente la scarsa attitudine al riciclo).

Il riprocessamento consiste nelle tre fasi di ristabilizzazione, riplasticizzazione e compatibilizzazione (eliminazione dei contaminanti) ed avviene di solito a temperature tra i 170 ed i 200°C.

# OZONOLISI

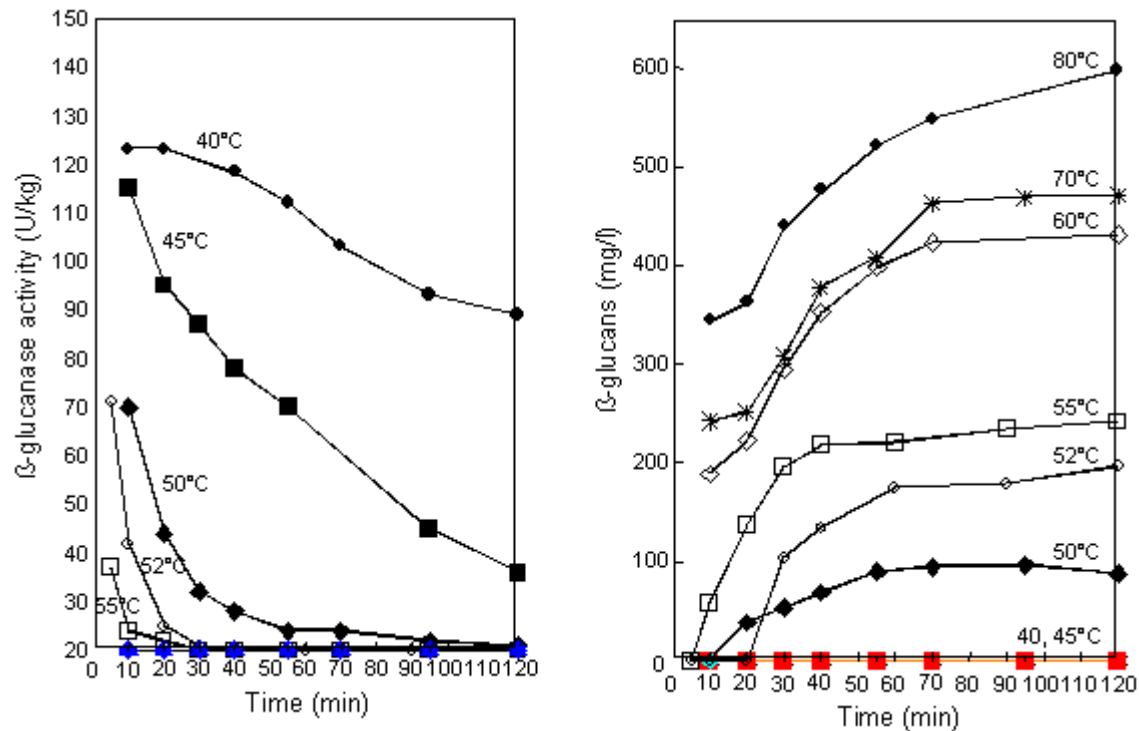
Frattura caratteristica della gomma vulcanizzata dovuta alla rottura del doppio legame, conseguente all'attacco da parte di ozono solitamente prodotto dalla presenza di scariche di elettricità statica.



L'ozonolisi viene però anche utilizzata per depolimerizzare selettivamente alcuni polimeri, per esempio per trattare i polisaccaridi per uso alimentare

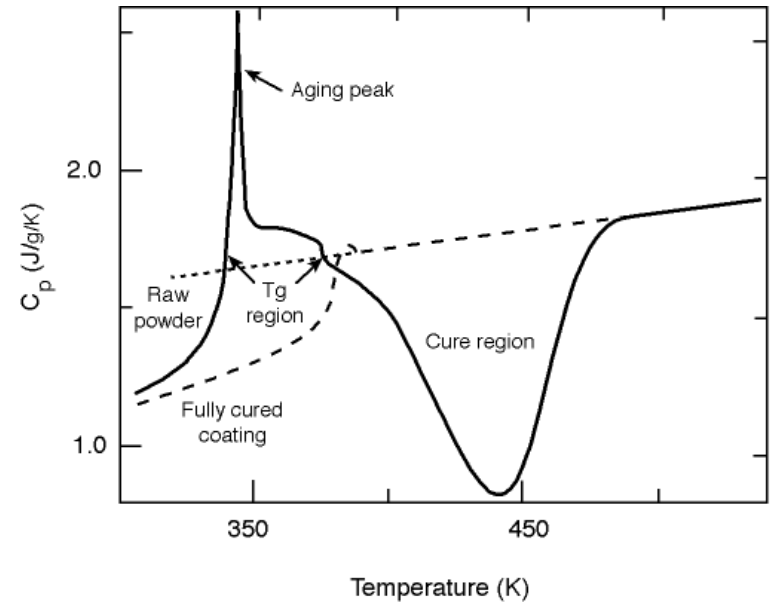
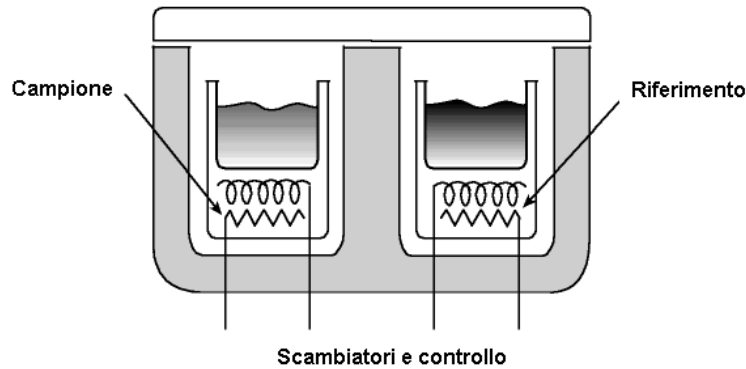
# CURVE STABILITA' TERMICA

(sviluppo sostanze volatili e/o depolimerizzanti)

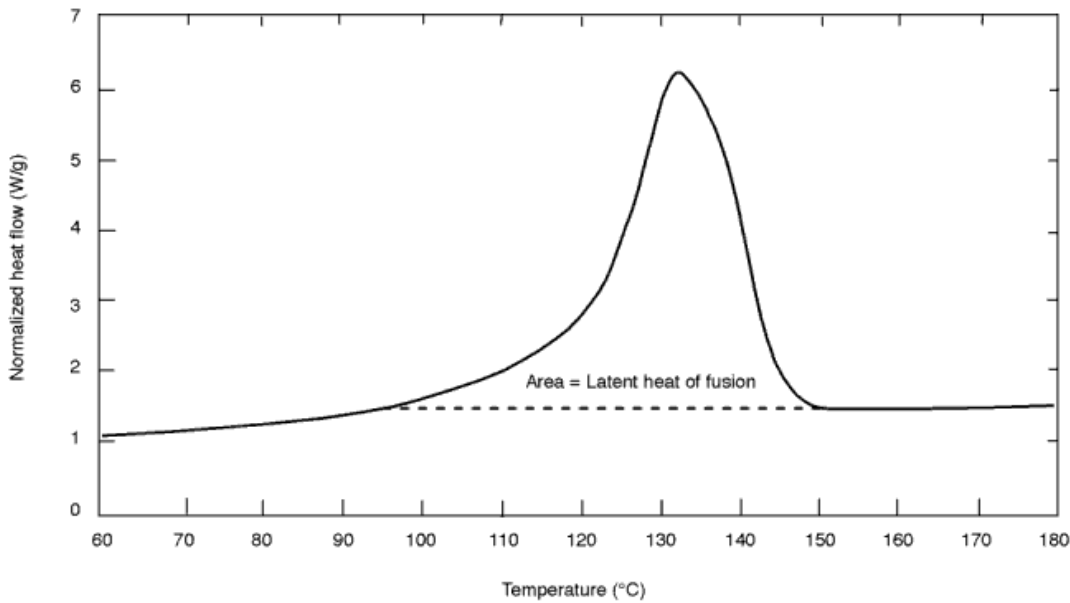


La presenza di beta-glucani è per esempio un indizio di degradazione termica per termoplastiche a base di amido

# MISURE CON IL CALORIMETRO DIFFERENZIALE A SCANSIONE



epoxy powder coating ( — )      fully cured product ( - - - )



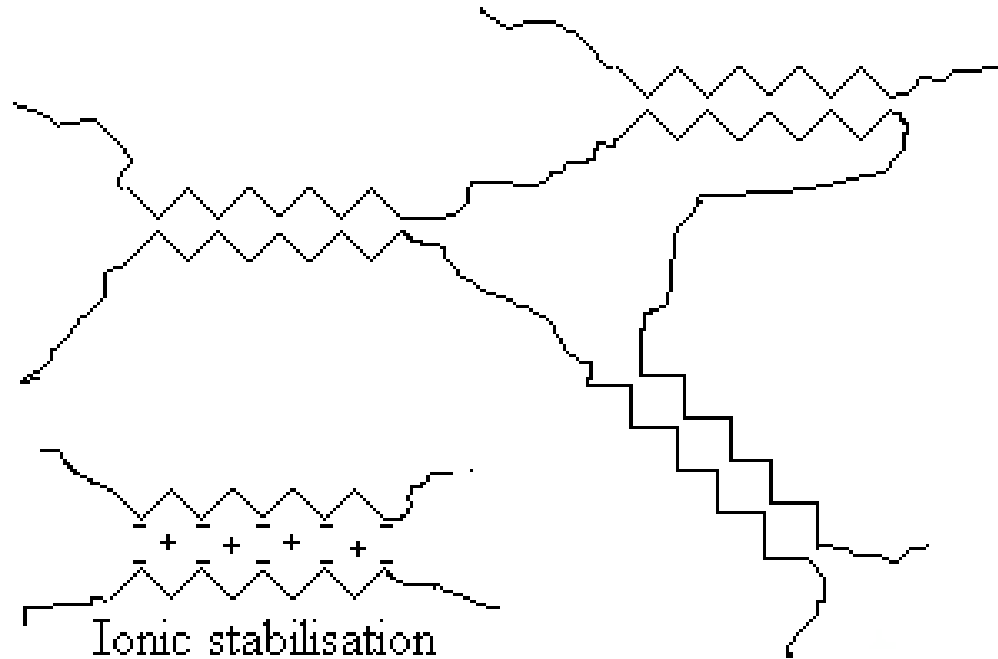
La presenza di picchi corrispondenti a differenze di entalpia permette di rilevare il non completamento (o la degradazione) della polimerizzazione. Il DSC si usa per esempio per verificare se i giunti adesivi sono perfettamente incollati

# RILEVAMENTO DELL'OSSIDAZIONE NEI POLIMERI

Lo studio dell'invecchiamento ossidativo dei polimeri pone due problemi:

- Trovare un sensore (spesso catalitico) capace di identificare il fenomeno di ossidazione, ben prima della rottura. Nel sensore di ossidazione colorimetrica, per esempio, la formazione dei radicali può essere rilevata ed utilizzata come indicazione di degradazione del polimero. Si può utilizzare un composto che reagisca con il radicale formantesi durante l'ossidazione, tale che questa reazione causi un cambiamento di colore nel cromoforo (in modo simile ai sensori di pH).
- Sviluppare mezzi appropriati per accelerare il processo di ossidazione, in modo da poter studiare l'invecchiamento del materiale in tempi realistici. Una possibilità per accelerare il processo di ossidazione è l'invecchiamento in alta pressione di ossigeno, che evita anche la necessità di giungere ad alta temperatura per studiare la fragilizzazione sotto spettroscopia infrarossa, il che permette di non confondere il fenomeno dell'ossidazione con quelli connessi al rammollimento del polimero.

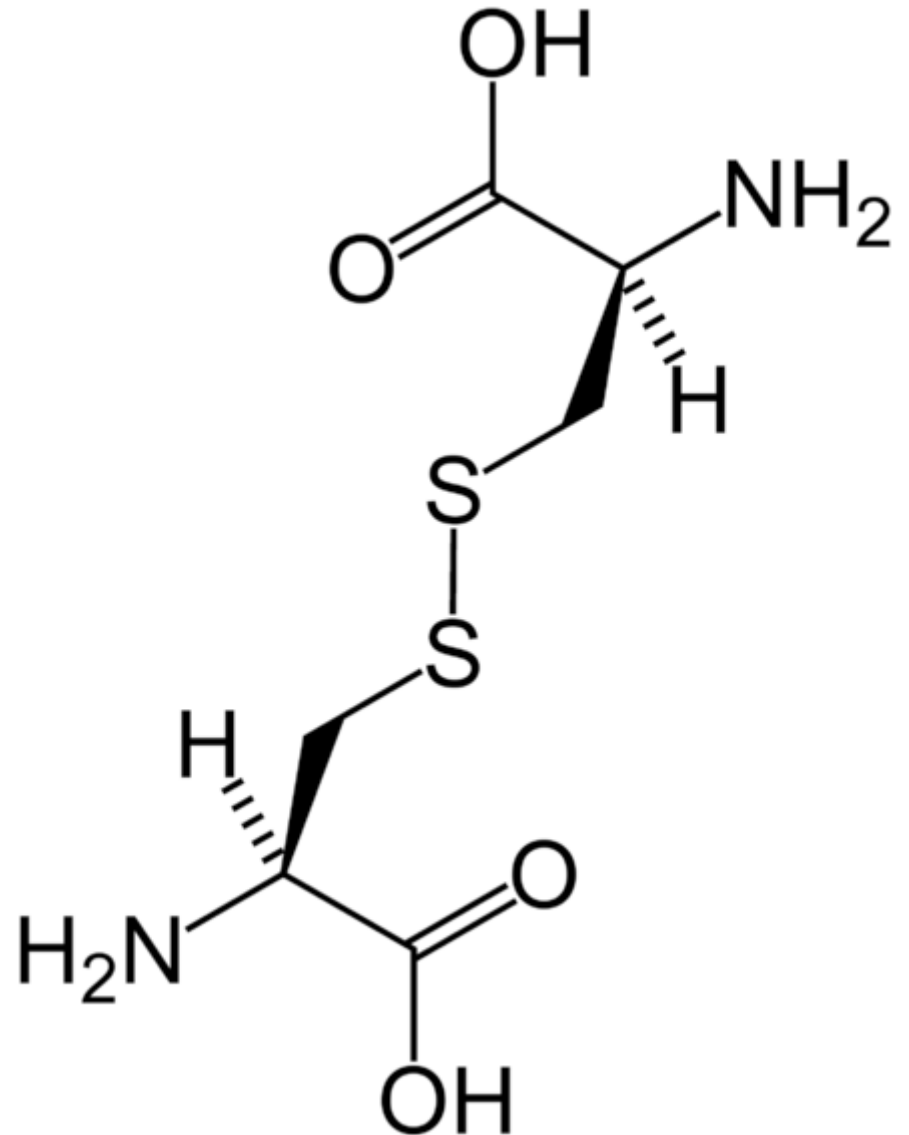
# STABILIZZAZIONE IONICA



Il processo di stabilizzazione, avviene di solito perché una parte della molecola presenta forze attrattive rispetto ad un'altra parte di essa, sotto forma di legami ionici, questo accade normalmente dei polimeri in forma di gel, come sopra, o legami covalenti, come nel caso dei polimeri basati sul legame S-S (tioaniline) (la vulcanizzazione delle gomme è una forma di stabilizzazione ionica)

# ALTRO ESEMPIO DI STABILIZZAZIONE COVALENTE CON LEGAME S-S :CISTINA

Un altro esempio di legame S-S che stabilizza la molecola è quello tra due molecole di cisteina che formano la cistina, proteina che è la maggiore fonte di zolfo per servire al metabolismo animale. E' la forma molecolare preferita dalle cellule del sistema immunitario, ed è la base della natura strutturale (e altamente reticolata) della cheratina, che può essere considerata l'unico polimero naturale probabilmente termoindurente.



# DISSOLUZIONE DEI POLIMERI

Il gel è un polimero colloidale con sufficiente attrazione elettrostatica da comportarsi elasticamente durante l'applicazione di carichi modesti.



Prima dell'aggiunta del solvente

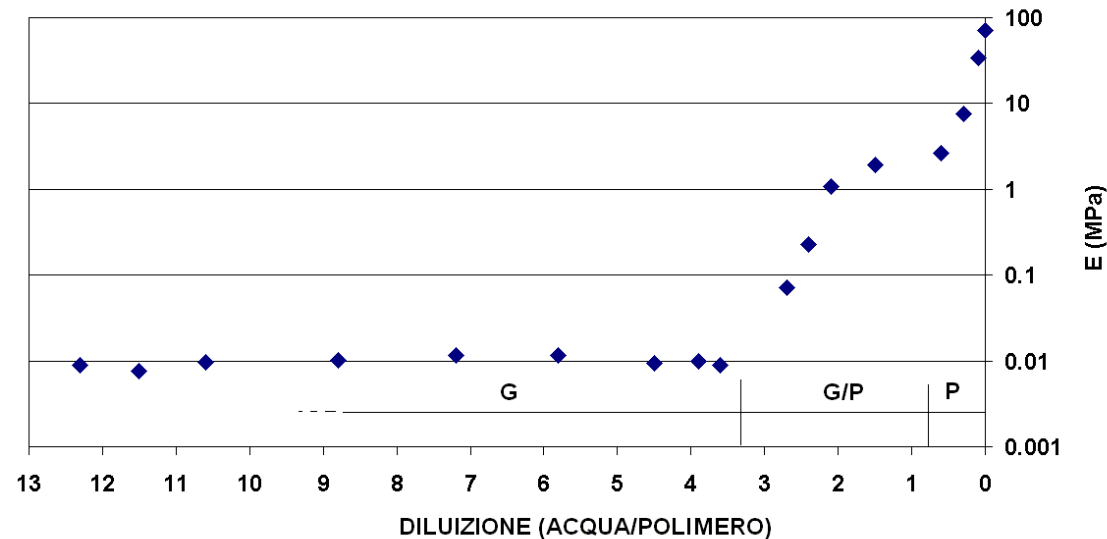


Gel rigonfiato nel solvente

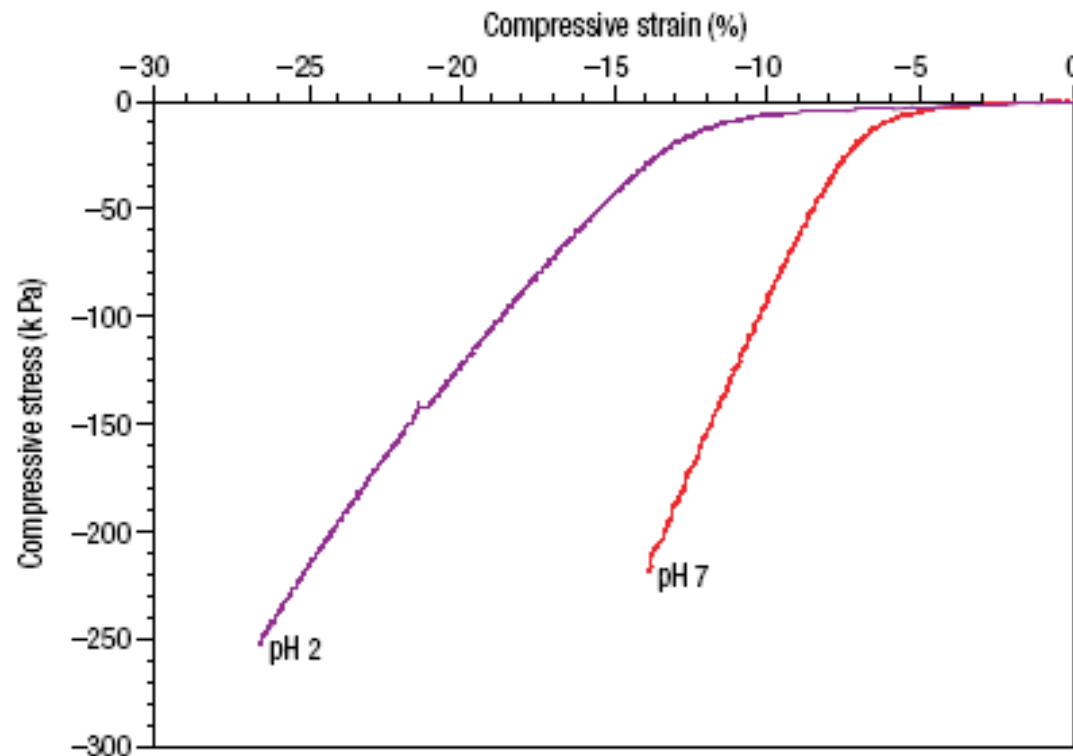


Molecole di polimero solvate

NIPA (n-isopropilacrilammide) gel



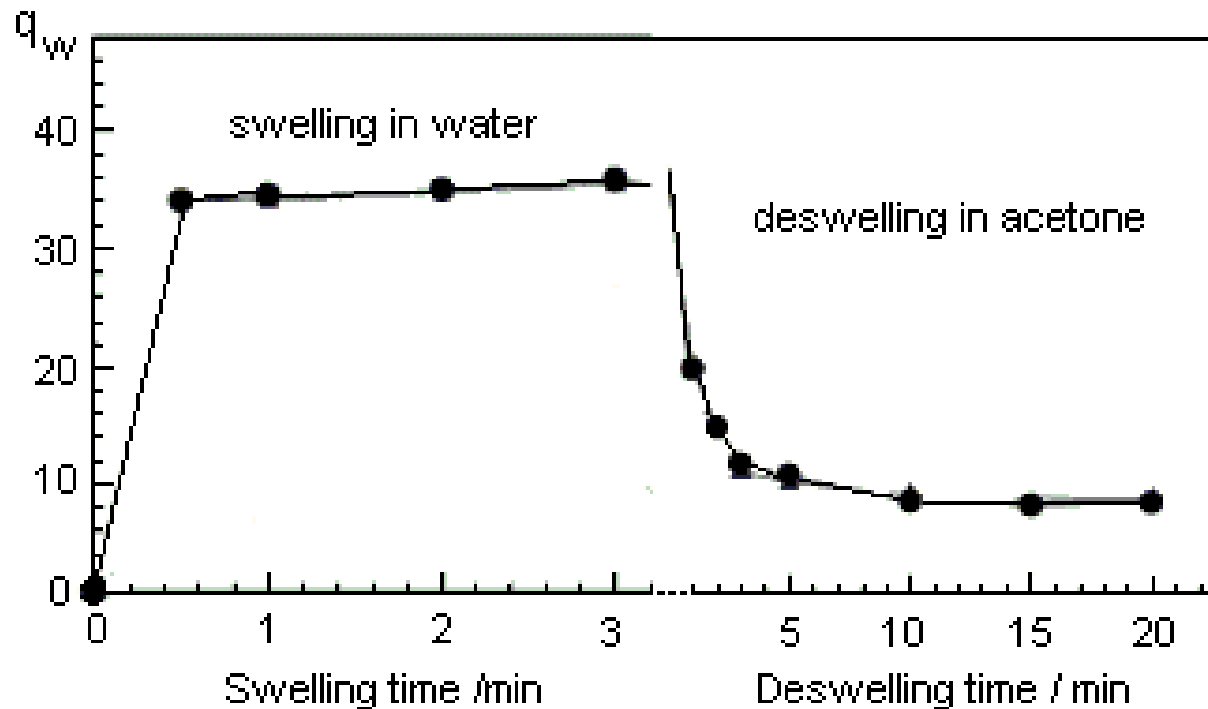
# DIPENDENZA CURVE DI DISSOLUZIONE DALL'ACIDITA' (pH SWITCHING)



In alcuni gel (p.es. PVA/chitosano) si hanno due comportamenti diversi a seconda dell'acidità della soluzione in cui sono immersi: si sfrutta il cambiamento di modulo elastico per produrre energia (“memoria di forma”)

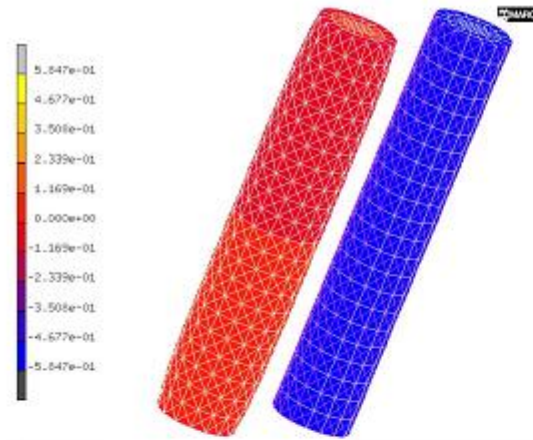
# ATTUAZIONE

(applicazione del pH switching)

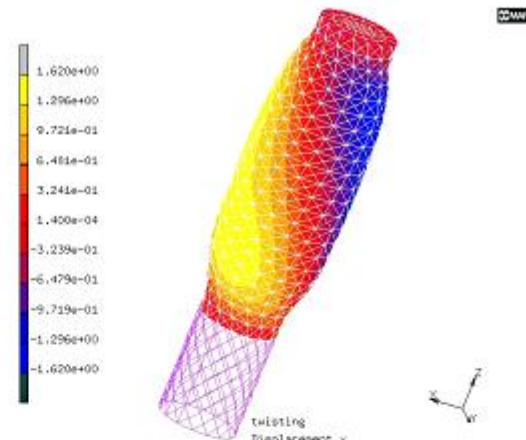


Il pH switching può essere applicato per consentire un'attuazione, cioè la produzione di cicli di swelling-deswelling reversibili, cambiando il pH della soluzione, per esempio immergendo il gel in un diverso solvente (qui gel acrilamidico in soluzione di acqua ed acetone)

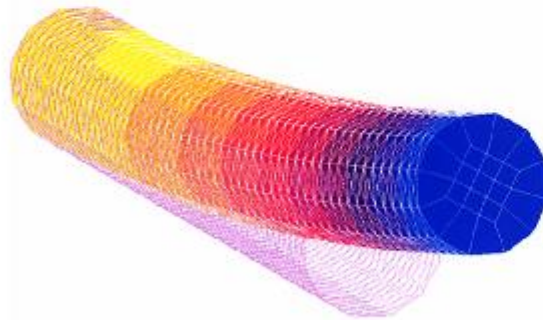
# MODALITA' DI FUNZIONAMENTO ATTUATORI POLIMERICI (muscoli artificiali)



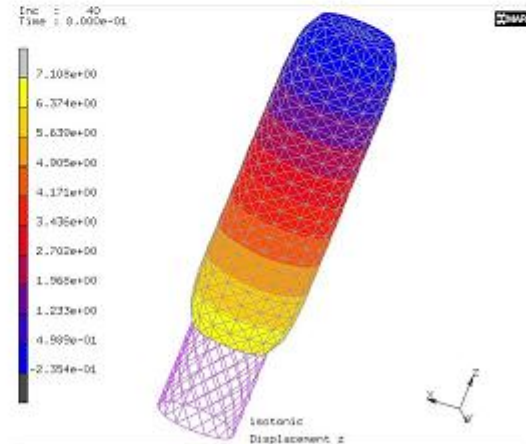
Condizioni isometriche  
(spostamento nullo, forza massima)



Accoppiamento  
forza assiale - torsione



Accoppiamento  
forza assiale- flessione



Condizioni isotoniche  
(forza costante, spostamento massimo)

# CINETICA DI FICK

Ci sono due processi che possono essere descritti dalle leggi di Fick, nel primo (diffusione viscosa) il rilassamento molecolare è molto più veloce del trasporto diffusivo e le variazioni della struttura del polimero sembrano avvenire istantaneamente, mentre nel secondo (diffusione elastica) non c'è una variazione nel tempo della struttura polimerica durante il processo di diffusione. La diffusività nel processo viscoso dipende dalla concentrazione, mentre in quello elastico è indipendente.

Se i processi di rilassamento molecolare e di trasporto diffusivo avvengono su scale temporali confrontabili, si parla di diffusione viscoelastica e il processo di trasferimento di massa non può essere descritto con la teoria classica della diffusione.

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad \text{I legge di Fick}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{II legge di Fick}$$

# CINETICA REALE

In pratica, quando due catene di polimero sono sufficientemente separate, le molecole penetranti si spostano attraverso la zona amorfa lungo l'asse del tubo formato dalle catene polimeriche parallele e periodicamente saltano perpendicolarmente a quest'asse.

Le regioni di cristallinità o i punti di reticolazione chimica hanno un effetto piuttosto simile sulle proprietà di trasporto, limitando sia lo swelling che i movimenti di catena a lungo raggio. L'aggiunta di cariche ad un polimero amorfo può causare gli stessi effetti della cristallinità se l'adesione interfacciale tra la carica e la fase matrice è buona.

L'effetto pratico della presenza di regioni cristalline e/o di punti di reticolazione chimica è che il coefficiente di diffusione effettiva  $D_e$  è inferiore al coefficiente di diffusione teorico  $D$ , dato che ci sono parti della catena polimerica in cui l'acqua non riesce a penetrare.

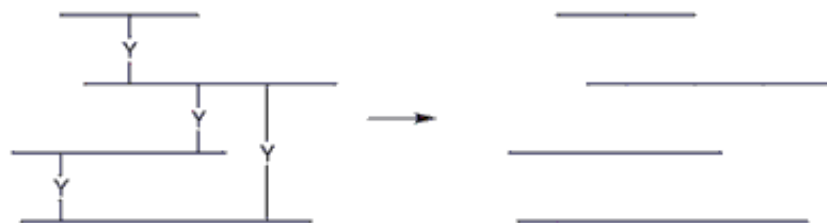
# TIPI DI BIO-DEGRADAZIONE



**Tipo I**  
(eteroatomi nella catena principale)



**Tipo II**  
I gruppi idrofobici A sono sostituiti da quelli idrofili B



**Tipo III**  
Rottura dei legami incrociati Y  
(es. de-vulcanizzazione delle gomme)

In generale, la presenza di eteroatomi nell'idrocarburo è un possibile innesco di degradazione del polimero

# FATTORI CHE INFLUENZANO LA BIO-DEGRADAZIONE DEI POLIMERI

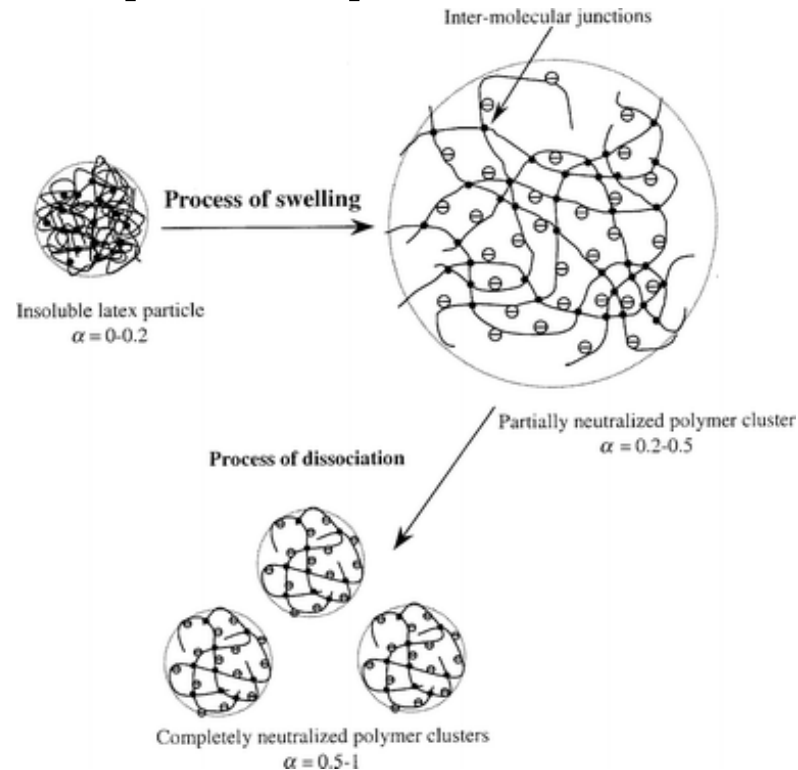
**STRUTTURALI:** Struttura e composizione chimica, Distribuzione dei gruppi funzionali nella catena, Presenza di gruppi ionici, Difetti nella catena, Configurazione (cis, trans, ecc.). Peso molecolare (medio e distribuzione), Morfologia (amorfa/semicristallina, microstrutture, tensioni residue), Presenza di composti di basso peso molecolare)

**PRODUTTIVI:** Condizioni di processo. Tempra, Processo di sterilizzazione, Forma delle particelle

**D'USO:** Storia di immagazzinamento, Sito di implantazione

**CHIMICO-FISICI:** Composti adsorbiti e assorbiti (acqua, lipidi, ioni, ecc.). Scambio ionico, Forza ionica, pH, Cambiamenti di forma e dimensione, variazione di coefficienti di diffusione, tensioni meccaniche, cricche indotte dalla tensione e dal solvente, ecc.), Meccanismo di idrolisi (enzimi rispetto all'acqua).

# ESEMPIO: RIGONFIAMENTO E DISSOLUZIONE LATTICE DI GOMMA (poli-isoprene pre-vulcanizzato)



Nel comportamento di penetranti altamente solubili nei polimeri cristallini e semicristallini, c'è una grande complessità nelle cinetiche di assorbimento per la dipendenza dal tempo del riassetto delle regioni cristalline in risposta allo stress swelling. Queste sono chiamate cinetiche non fickiane.

# CINETICA DI RIGONFIAMENTO GEL

## (Carbopol: polimero acrilico reticolato)

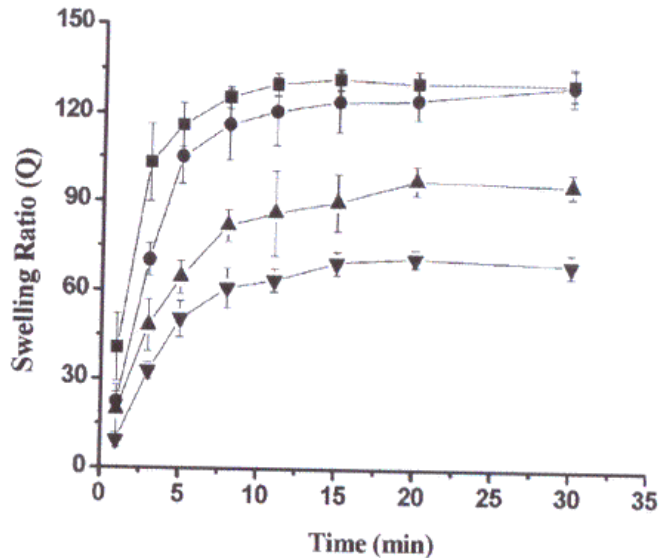


Figure 2 Effect of the content of Carbopol on the swelling kinetics of the SPHCc. (●) 0.024; (■) 0.048; (▲) 0.072; (▼) 0.096.

Contenuto di polimero

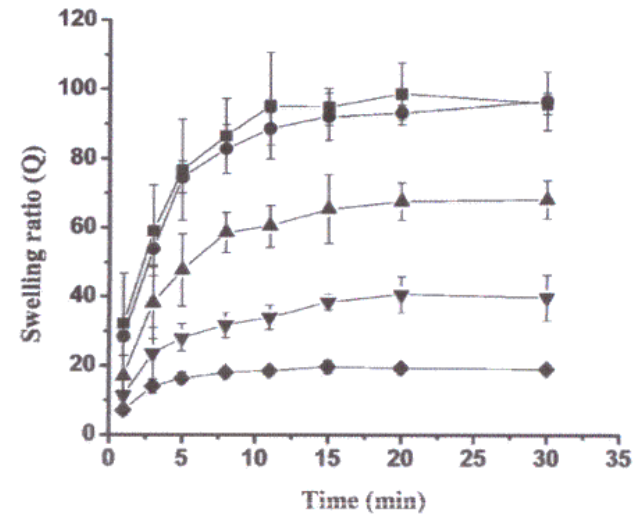
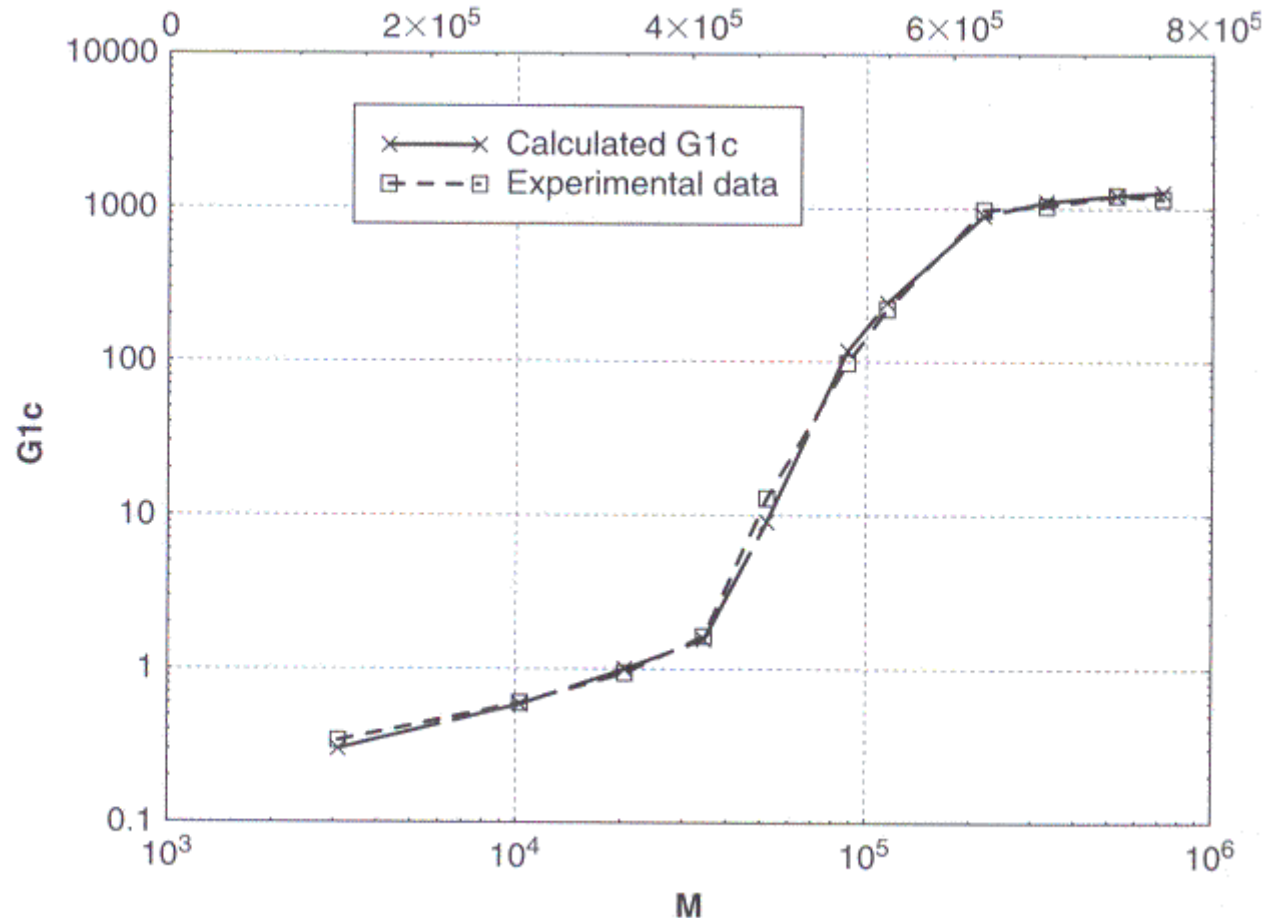


Figure 3 Effect of the ionic strength of swelling medium on the swelling kinetics of the SPHCc with Carbopol/monomer ratio of 0.072. (■) 0.0001M; (●) 0.001M; (▲) 0.01M; (▼) 0.1M; (◆) 1M.

Forza ionica

**Il polimero risponde all'invasione iniziale da parte del solvente spostandosi in direzione opposta al fronte del solvente, così da neutralizzare la « tensione di rigonfiamento » (swelling stress)**

# DIPENDENZA MODULO ELASTICO DAL PESO MOLECOLARE (STIRENE)



La spiegazione più ragionevole di questo comportamento nei polimeri è dovuta alla maggiore difficoltà di compressione mista a flessione (imbozzamento o buckling) di polimeri a più alto peso molecolare.

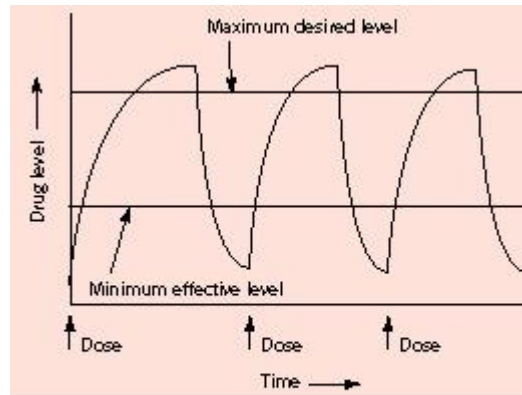
# BIO-COMPATIBILITA': DEFINIZIONE

La proprietà di essere biologicamente compatibile è in linea di principio quella di non produrre una risposta tossica, lesiva o immunologica nel tessuto vivente.

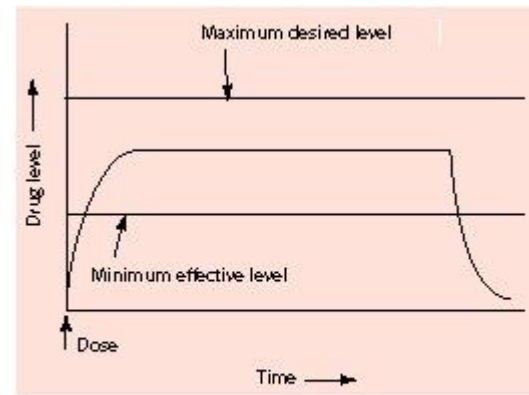
In effetti, la biocompatibilità è una nozione complessa che deve essere interpretata come una serie di eventi od interazioni che avvengono all'interfaccia tra il tessuto ed il materiale, il cui risultato deve essere almeno soddisfacente o possibilmente ottimale.

Queste interazioni sono influenzate dalle caratteristiche intrinseche dei materiali, ma anche dalle circostanze di confronto, in particolare il sito biologico destinato all'implantazione, e soprattutto dal contesto infiammatorio indotto dall'atto chirurgico e mantenuto dalla presenza del materiale.

# SISTEMI PER IL RILASCIO DI SOSTANZE MEDICINALI (DDS: Drug Delivery Systems)



Assunzione tradizionale

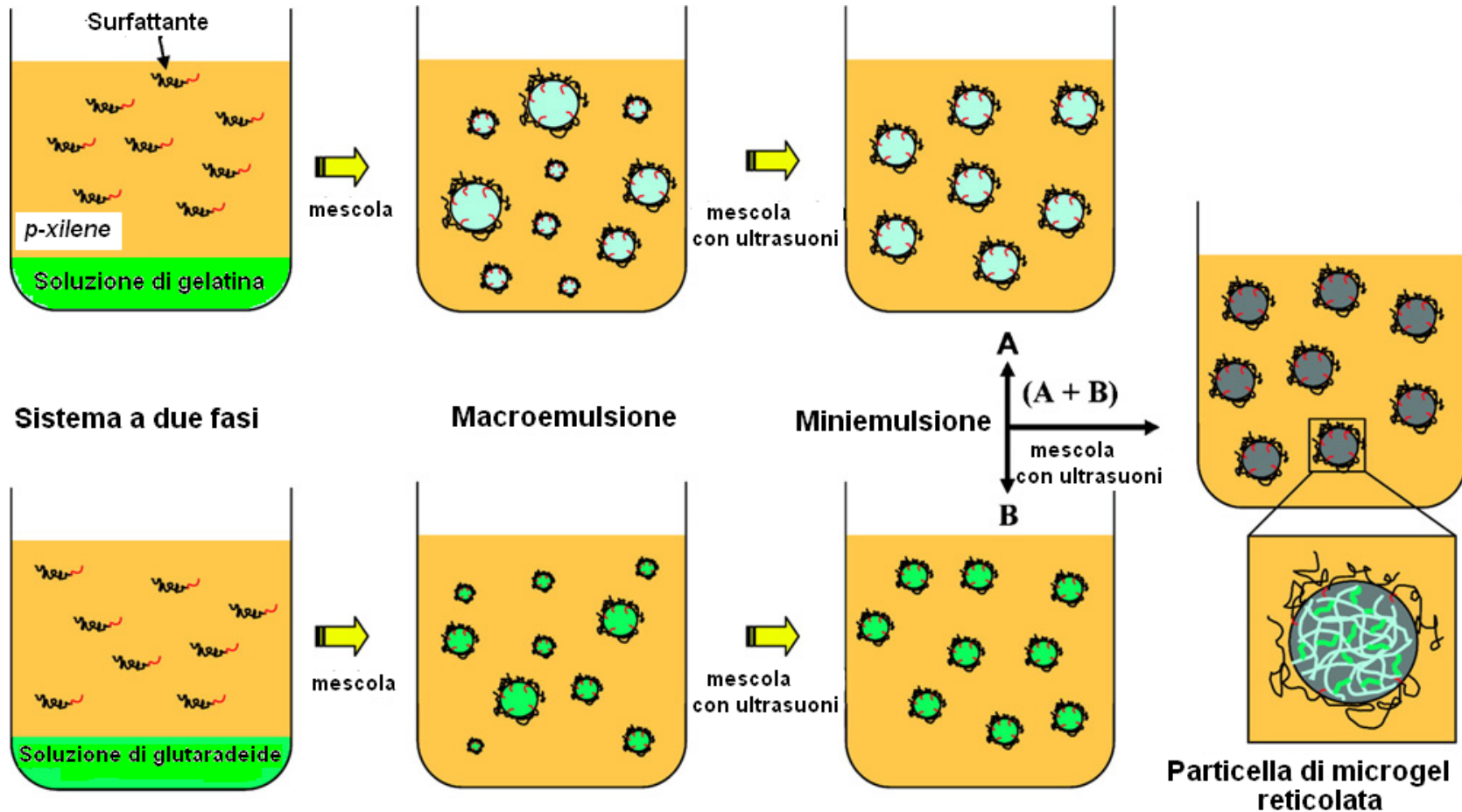


Assunzione con DDS

Il rilascio controllato di un medicinale avviene quando un polimero è combinato in dosi adeguate con un medicinale od altro agente attivo in modo che esso sia rilasciato in modo prevedibile. Il rilascio dell'agente attivo può essere costante o ciclico sul lungo periodo, o può essere innescato dall'ambiente o da altri eventi esterni.

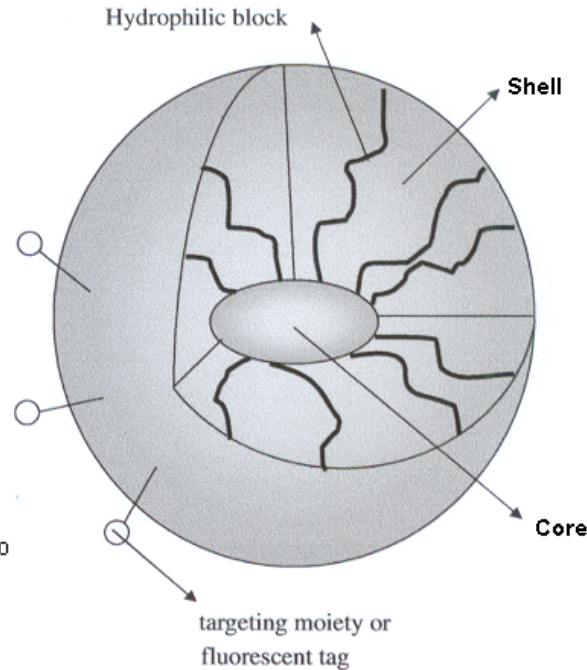
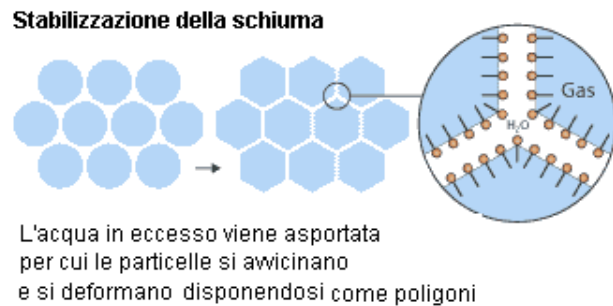
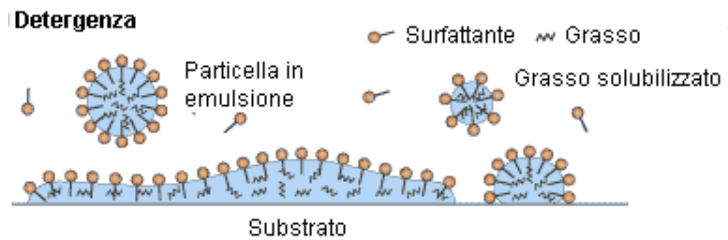
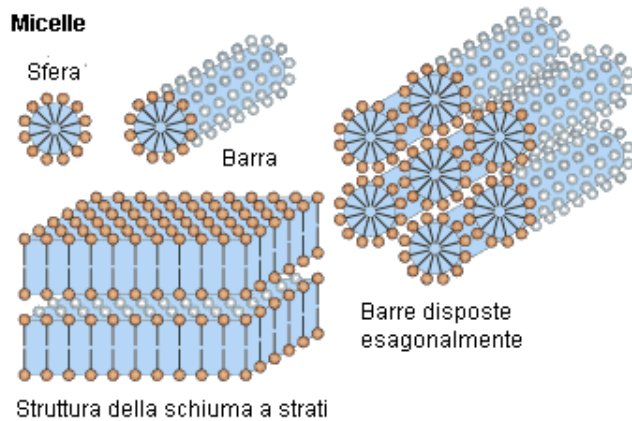
Lo scopo è ottenere terapie più efficaci, eliminando la possibilità del dosaggio insufficiente o eccessivo, con un minor numero di applicazioni (idealmente una sola). Svantaggi sono tuttavia la possibile tossicità o non biocompatibilità dei materiali utilizzati, il possibile fastidio sul paziente dei sistemi di rilascio, le operazioni destinate all'impianto e rimozione del sistema, e il più alto costo rispetto alle terapie tradizionali.

# MICRO- E NANOGEL PER SOMMINISTRAZIONE MEDICINALI



Il sonotrodo (elettrodo "acustico" di un sistema di mescolamento con ultrasuoni) viene anche utilizzato per velocizzare la dissoluzione attraverso la rottura delle interazioni intermolecolari. Questo accade nei nanogel per l'impossibilità di provvedere al mescolamento con metodi convenzionali.

# MICELLE COME SISTEMI DI RILASCIO



Micella in sistema di rilascio medicinale con molecole "bersaglio"

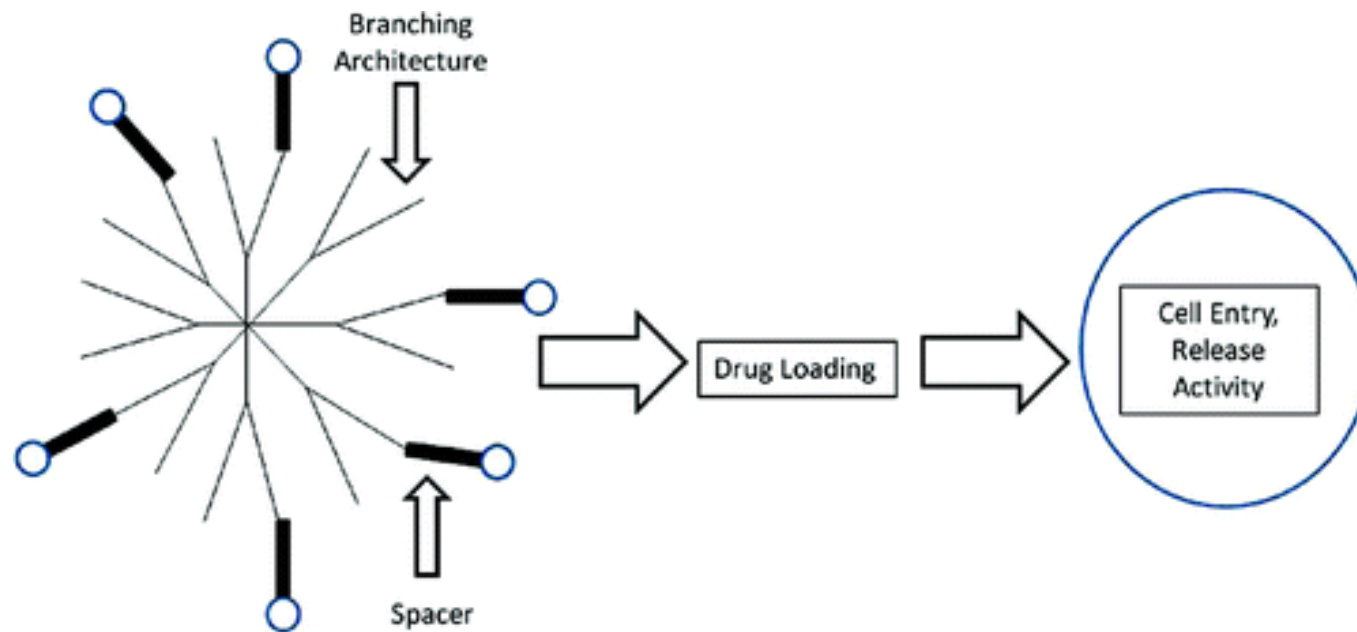
Le micelle polimeriche responsive agli stimoli sono composte da un centro (core) idrofobo e da una periferia (shell) idrofila con solubilità regolabile che dipende dagli stimoli esterni.

Si hanno anche altre micelle (per esempio, a forma simile a vermi). Le dimensioni delle micelle polimeriche sono tipicamente tra 10 e 100 nm.

I centri idrofobi delle micelle servono come serbatoi del medicinale, mentre le periferie formano barriere steriche all'aggregazione della micella e assicurano la solubilità della micella nell'ambiente acquoso.

Micelle nella schiuma tensioattiva

# SISTEMI DI RILASCIO IN POLIMERI AD ALBERO

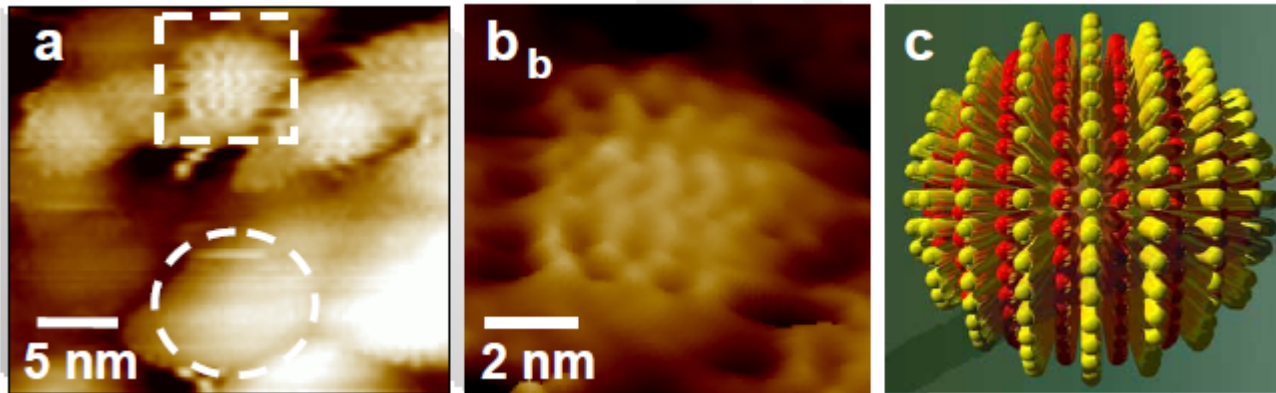


Il rilascio del medicinale può avvenire anche in sistemi coniugati (drug-polymer branched systems).

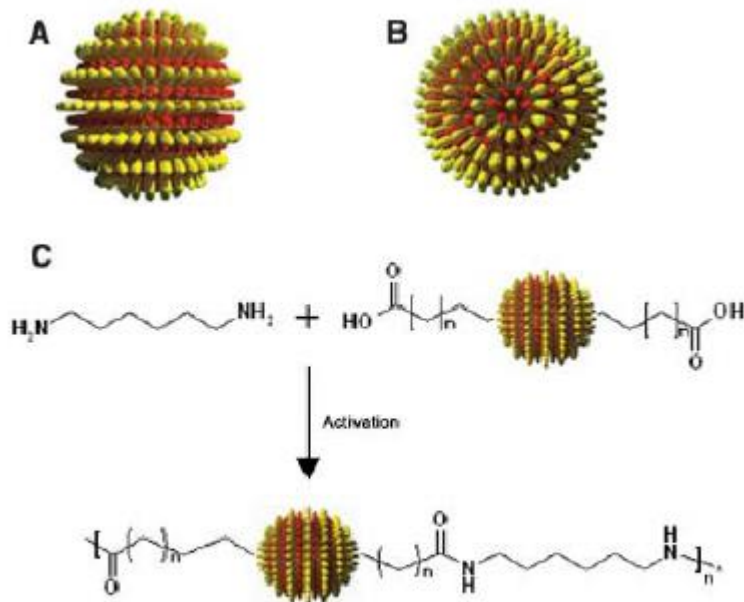
Si ha insomma un sistema costituito da un poliolo (alcol complesso, con molti gruppi ossidrilici) iper-ramificato (termoplastico con struttura ad albero, quindi non soggetti alla teoria del districamento, come i termoindurenti ad alta percentuale di reticolazione), che costituiscono il dendrimero (molecola altamente ramificata intorno ad un centro "attivo", per esempio poliamidoamina intorno al metil prednisolone).

Il medicinale è coniugato al polimero attraverso uno "spaziatore" che fornisce la giusta misura di idrofilicità, per esempio acido glutarico o succinico.

# POLIMERI PER UNIRE NANOPARTICELLE METALLICHE (p.es. magnetiche)



Uno sviluppo recente della nanotecnologia è la produzione di particelle “rugose” (rippled) che hanno caratteristiche locali e alternate di idrofilicità e idrofobicità. Tuttavia, tali nanoparticelle mancano di per sé della capacità di legarsi lungo direzioni specifiche, quindi non riescono normalmente a legarsi per formare strutture lineari (fibrille) o bidimensionali (film)



Legame delle nanoparticelle “rugose” (rippled) con delle catene polimeriche tramite attivazione

Ci sono sistemi polimerici, p.es. basati sui tioli, che riescono ad interrompere la continuità fisica delle particelle, senza alterarne il carattere di auto-protezione. La possibilità di legare le nanoparticelle, p.es. di ferro, nichel o cobalto, in catene polimeriche permette un controllo della porosità sulla nanoscala, ed inoltre consente di inglobare le potenzialità magnetiche all'interno di un sistema polimerico, quindi per esempio dare diverse funzioni (tracciatore di sostanze nell'organismo ed erogatore di medicinali).

# RIASSUMENDO: MINOR VITA DEL PRODOTTO PER DEGRADAZIONE POLIMERICA

## Cause

- Scissione catene molecolari
- Presenza di cricche superficiali

## Effetto evidente (misurabile): variazione del modulo elastico

- La riduzione del peso molecolare facilita il movimento all'interno della molecola (il modulo scende)
- L'aumento della cristallinità rende il polimero più fragile (il modulo sale)