



UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI PADOVA

**FACOLTÁ DI INGEGNERIA
DIPARTIMENTO DI PROCESSI CHIMICI DELL'INGEGNERIA**

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN
INGEGNERIA DEI MATERIALI**

**SVILUPPO DI BLEND POLIMERICI A MEMORIA DI
FORMA PER APPLICAZIONI IN CAMPO
BIOMEDICALE**

*Relatore: Prof.ssa Alessandra Lorenzetti
Correlatore: Prof. Michele Modesti*

Laureando: DANIELE BONATO

ANNO ACCADEMICO 2010/2011

Indice

Introduzione	1
Capitolo 1	
Polimeri a memoria di forma	3
1.1 Caratteristiche principali e classificazione	4
1.2 Altri materiali a memoria di forma	7
1.2.1 Leghe metalliche	7
1.2.1.1 Confronto con polimeri a memoria di forma	9
1.2.2 Materiali ceramici	10
1.2.3 Gel	10
1.3 Effetto memoria di forma termicamente indotto nei polimeri	11
1.3.1 Aspetti termodinamici significativi per l'effetto memoria di forma	11
1.3.1.1 Conformazione di catena nei polimeri amorfi lineari	11
1.3.1.2 Transizione dallo stato vetroso allo stato gommoso	13
1.3.1.3 Elasticità entropica	14
1.3.2 Meccanismo molecolare dell'effetto memoria di forma	15
1.3.3 Effetto macroscopico di memoria di forma e caratterizzazione termomeccanica	16
1.4 Elastomeri poliuretani a memoria di forma	20
1.5 Applicazioni in ambito biomedicale	22
1.6 Biocompatibilità e rilascio farmaci	27
1.7 Metodo di sintesi alternativo di elastomeri poliuretani a memoria di forma	28
Capitolo 2	
Materiali utilizzati	31
2.1 Poliuretani	31
2.2 Poliuretani termoplastici	31
2.2.1 Segmenti soft	32
2.2.2 Segmenti hard	32
2.2.3 TPU base PCL: Laripur [®]	33
2.2.4 TPU base PEA	35
2.3 Polietilenoossido(PEO)	36
2.4 Acido polilattico(PLA)	38
2.5 Polietilenglicole(PEG)	40
Capitolo 3	
Tecniche di caratterizzazione	43
3.1 DSC (Calorimetria a Scansione Differenziale)	43
3.2 Pressa idraulica	45
3.3 DMA (Analisi Dinamico Meccanica)	46
3.4 Plastografo Brabender [®]	49
Capitolo 4	
Switch mediante temperatura di fusione:blend TPU/PEO	51
4.1 Blend polimerici Laripur [®] -PEO	51
4.1.1 Melting point depression	54

4.2 Blend polimerici TPU_PEA-PEO	57
4.2.1 Melting point depression	59
4.3 Caratterizzazione delle proprietà di memoria di forma.....	60
4.3.1 Miscele Laripur [®] -PEO	63
4.3.1.1 Influenza dei cicli sul recupero	66
4.3.1.2 Effetto del tempo di deformazione sul recupero	67
4.3.1.3 Influenza della temperatura di deformazione sulle proprietà di recupero	69
4.3.2 Miscele TPU_PEA-PEO	75
4.3.2.1 Influenza della temperatura di deformazione sulle proprietà di recupero	77
4.4 Considerazioni conclusive	80

Capitolo 5

Switch mediante temperatura di transizione vetrosa:blend TPU/PLA.....	81
5.1 Blend polimerici Laripur [®] -PLA.....	81
5.2 Analisi del doppio punto di fusione dell'acido poli (L-lattico)	83
5.3 Blend polimerici TPU_PEA-PLA.....	87
5.4 Caratterizzazione delle proprietà di memoria di forma.....	88
5.4.1 Miscele Laripur [®] -PLA	89
5.4.1.1 Influenza dei cicli sul recupero	91
5.4.1.2 Effetto del tempo di deformazione sul recupero	92
5.4.1.3 Influenza della temperatura di deformazione sulle proprietà di recupero	93
5.4.2 Miscele TPU_PEA-PLA	96
5.4.2.1 Influenza dei cicli sul recupero	97
5.4.2.2 Effetto del tempo di deformazione sul recupero	98
5.4.2.3 Influenza della temperatura di deformazione sulle proprietà di recupero	99
5.5 Blend ternari	102
5.5.1 Miscele Laripur [®] -PLA-PEO	103
5.5.2 Miscele TPU_PEA-PLA-PEO	106
5.5.3 Miscele Laripur [®] -PLA-PEG	108
5.5.4 Caratterizzazione delle proprietà di memoria di forma	112
5.5.4.1 Miscele Laripur [®] -PLA-PEO	112
5.5.4.2 Miscele TPU_PEA-PLA-PEO	114
5.5.4.3 Miscele Laripur [®] -PLA-PEG	115
5.6 Considerazioni conclusive	119
Conclusioni	121
Bibliografia	123

Introduzione

Obiettivo di questa attività di tesi è stato quello di sintetizzare e caratterizzare blend polimerici che presentassero un fenomeno di memoria di forma (“*Shape Memory Effect*”) a una temperatura tale da permettere il loro utilizzo nel settore biomedicale.

In generale i materiali a memoria di forma sono quelli in grado di rispondere, mediante il cambiamento della loro forma, a un particolare stimolo esterno. Quest’ultimo può essere di diversa natura, anche a seconda del materiale in oggetto: attivazione termica, fototermica (riscaldamento laser), elettrica (a resistenza o tramite campo elettrico) o magnetica.

Al materiale viene conferita una forma cosiddetta permanente, semplicemente per mezzo di un processo di formatura come può essere lo stampaggio a iniezione, per poi subire un trattamento di deformazione che ne fissa la forma temporanea. L’essenza del fenomeno sta proprio nel fatto che sottoposto allo stimolo suddetto, il materiale torni alla forma permanente, recuperando anche solo parzialmente, se non totalmente, la deformazione imposta. In questo lavoro ci si è occupati del solo stimolo di attivazione termica nei soli materiali polimerici. In realtà tale fenomeno caratterizza diverse classi di materiali, a partire dai metalli (si pensi alle leghe Ni- Ti 50-50, dette anche Nitinol) che sfruttano una transizione di fase di tipo martensitico, passando per i ceramici, con trasformazione da una struttura tetragonale a una monoclinica, e arrivando ai gel, i quali sfruttano il cambiamento del loro volume in soluzione.

Tornando al lavoro in questione, l’SME si può ottenere attraverso due strade: avere due fasi diverse in un polimero costituite da polimeri diversi in miscela o da parti di macromolecole dello stesso polimero. La temperatura alla quale si attua il fenomeno può essere o la temperatura di transizione vetrosa (T_g) o la temperatura di fusione (T_m) di una delle 2 fasi presenti.

Tutto ciò risulta molto importante per applicazioni in campo biomedicale, qualora il recupero avvenga a temperature paragonabili a quella corporea. Infatti essi potrebbero, così, essere utilizzati come impianti (scaffold) da inserire in forma compressa all’interno del corpo umano (es. stent cardiovascolari), che riacquistino la forma originaria in situ. In questa maniera l’intervento chirurgico richiesto avrà un livello di invasività molto basso, dovuto a un’incisione di dimensioni ridotte.

Sono già stati messi in commercio elastomeri poliuretanicici a memoria di forma da parte della Mitsubishi Ltd. Essi sono stati sintetizzati, però, a partire dai tradizionali monomeri di partenza, cioè polioli e isocianati . Questa tecnica, visti la complicazione e il costo elevato, viene adottata principalmente dalle grandi multinazionali, dotate di appositi reattori di polimerizzazione.

In questo lavoro, invece, il metodo di sintesi del materiale è di molto semplificato, in quanto sono state utilizzate apparecchiature abitualmente presenti nelle aziende di trasformazioni di materie plastiche come il plastografo Brabender[®] e/o estrusore.

Sono stati prodotti dei blend polimerici cercando di ottenere una morfologia tipica dei materiali che presentano l'effetto di memoria di forma, cioè due fasi sì disperse, ma che abbiano comunque un certo grado di separazione di fase.

Invece che partire dai monomeri, si è partiti da polimeri in polvere o granulati, con 2 obiettivi iniziali:

- ottenimento di un elastomero poliuretano in cui la T_{switch} , cioè la temperatura alla quale si manifesta la memoria di forma, fosse determinata dalla temperatura di fusione. Si sono così prodotte miscele poliuretano-polietilenoossido (PEO).
- ottenimento di un elastomero poliuretano in cui la T_{switch} fosse determinata dalla temperatura di transizione vetrosa. Si sono così prodotte miscele poliuretano-acido polilattico (PLA).

In seconda battuta si è pensato di realizzare dei blend ternari a base di poliuretano e acido polilattico con polietilenoossido o polietilenglicole di diverso peso molecolare come plastificanti, che fossero cioè in grado di favorire un maggiore recupero della forma originaria a temperature compatibili con le applicazioni in questione, in conseguenza dell'abbassamento della temperatura di transizione vetrosa. Sono stati utilizzati due tipi di poliuretani termoplastici, uno base policaprolattone (PCL) e l'altro base polietilenadipato (PEA).

In questo lavoro, quindi, si tratterà di:

- polimeri a memoria di forma, confronto con altre classi di materiali, proprietà, caratterizzazione e possibili applicazioni in campo biomedicale;
- polimeri utilizzati nella preparazione dei blend;
- tecniche e relative apparecchiature per la caratterizzazione dei materiali di partenza e dei blend da essi ricavati;
- caratterizzazione e proprietà di memoria di forma per i blend TPU-PEO;
- caratterizzazione e proprietà di memoria di forma per i blend TPU-PLA;
- caratterizzazione e proprietà di memoria di forma per i blend TPU Laripur-PLA-PEO e Laripur-PLA-PEG.

Capitolo 1

Polimeri a memoria di forma

Materiali a memoria di forma sono quei materiali in grado di rispondere a degli stimoli esterni tramite un cambiamento di forma: con un comune processo di formatura (stampaggio a compressione o a iniezione) viene conferita una forma permanente al di sopra di una temperatura di transizione per poi imporre, tramite una deformazione al di sotto di tale temperatura, una forma temporanea. Il tutto termina con il recupero della forma permanente grazie a un opportuno stimolo. Se tale stimolo consiste in una variazione di temperatura si parla di effetto memoria di forma termicamente indotto, che è quello a cui si riferisce questo lavoro. Esso non è relativo a una specifica proprietà del materiale dei singoli polimeri ma è il risultato, piuttosto, della combinazione di struttura e morfologia del polimero assieme a processo di formatura e tecnologia di “programmazione”, quindi anche delle condizioni esterne (deformazione, sforzo, temperatura e tempo).

Il processo di formatura e il recupero della forma sono riassunti molto schematicamente in figura 1.1. Il fenomeno, apparentemente elementare, racchiude una serie di variabili che incidono sulla natura dello stesso in maniera decisiva.

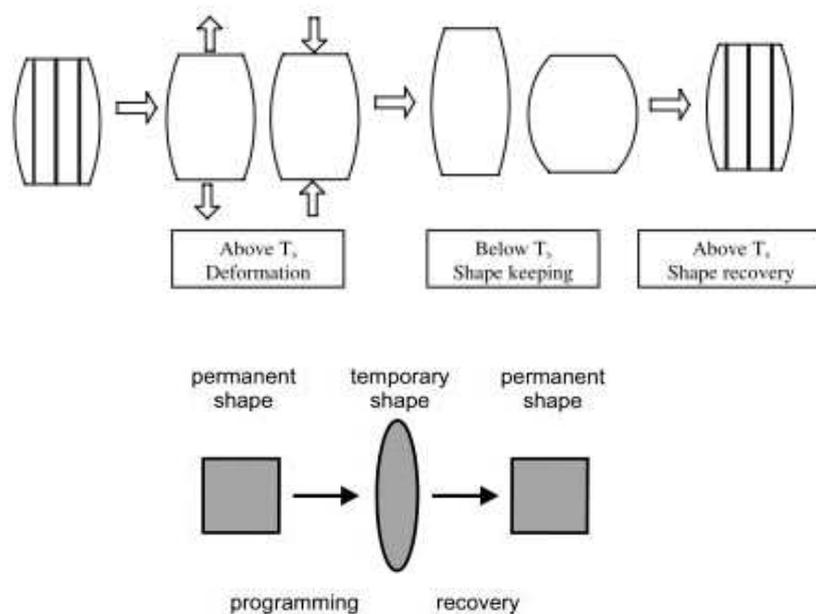


Figura 1.1 Rappresentazioni schematiche dell'effetto memoria di forma termicamente indotto. La forma permanente (permanent shape) è trasformata nella forma temporanea (temporary shape) dalla programmazione. Riscaldando il campione sopra T_{trans} si ha il recupero della forma permanente.

Dopo che il polimero è stato convenzionalmente processato ad alta temperatura per ricevere la forma permanente, cioè la forma che si vuole avere durante l'uso (fase di formatura), viene deformato per poi fissarne la forma temporanea, che mantiene anche a temperatura ambiente. Per fare ciò si riscalda il campione, lo si deforma e lo si raffredda (fase di programmazione) sotto la temperatura di transizione. Nel momento in cui si va a scaldare di nuovo a temperature superiori alla temperatura di transizione (T_{trans}), detta anche temperatura di switch (T_{switch}), si induce l'effetto memoria di forma e di conseguenza si osserva il recupero della forma permanente, che era stata immagazzinata precedentemente, accompagnato da un repentino abbassamento del modulo elastico. Con ulteriori fasi di programmazione il pezzo può essere poi portato a una nuova forma temporanea che non necessariamente coincide con la prima.

1.1 Caratteristiche principali e classificazione

In letteratura molti polimeri lineari o copolimeri a blocchi con fasi segregate, soprattutto poliuretani, vanno sotto il nome di polimeri a memoria di forma (Shape Memory Polymers). In questi materiali possiamo distinguere 2 fasi, una fase termicamente reversibile ("soft segment") e una fase congelante ("hard segment"). La prima presenta una temperatura di transizione più bassa (T_{trans}) che può essere di transizione vetrosa (T_g) o di fusione (T_m) a seconda del grado di cristallinità del polimero e funge da switch molecolare, permettendo la fissazione della forma temporanea. La seconda presenta una temperatura di transizione maggiore (T_{perm}), sopra la quale il polimero può essere fuso e formato secondo le tecniche convenzionali di processo come estrusione e stampaggio per iniezione. Essa è responsabile della fissazione della forma permanente. In pratica la fase termicamente reversibile agisce da reticolante fisico (*physical crosslink*), ma questo effetto è inversamente proporzionale alla temperatura, infatti al di sopra della temperatura di switch cessa di esistere ogni proprietà reticolante di questa fase e l'elasticità entropica permette la deformazione a forma temporanea o il recupero della forma permanente. Ciò accomuna tale materiale a un tradizionale elastomero con la differenza che in quest'ultimo la reticolazione indotta è di tipo chimico, tramite processo di vulcanizzazione (con zolfo o con altri composti in grado di dare radicali liberi per la formazione di legami covalenti).

Una possibile suddivisione generale degli SMP è questa (Rousseau I. A., 2008) :

- classe I : termoindurenti vetrosi reticolati chimicamente, dove le macromolecole presentano legami covalenti e la T_g governa il fenomeno di memoria di forma. La forma permanente è determinata dai legami covalenti del reticolo tridimensionale. In questi sono stati osservati un'ottima fissazione della forma e un ottimo recupero (vicino al 100%) grazie all'alto modulo sotto la T_g e all'eccellente elasticità al di sopra

di essa. Di questa categoria fanno parte composizioni a base di PU dove il diisocianato è reticolato con i dioli;

- classe II : elastomeri semicristallini chimicamente reticolati. In questo caso la T_{trans} è la T_m delle regioni cristalline e i recuperi arrivano fino al 95% . Tuttavia poiché la forma temporanea è fissata per cristallizzazione, il modulo della forma fissata è di circa un ordine di grandezza inferiore a quello della classe I. Inoltre, essendoci una grande isteresi termica tra fusione e cristallizzazione, il raffreddamento dovrà avvenire a temperature più basse relativamente alla T_{trans} , rispetto a quelli della classe I;
- classe III: termoplastici amorfi o semicristallini reticolati fisicamente. La memoria di forma viene attribuita alla T_g (o T_m se semicristallini) delle regioni del soft segment e quindi la forma temporanea viene fissata al di sotto di essa, laddove le catene macromolecolari sono “congelate”. D'altra parte la forma permanente è fornita dalla reticolazione fisica dell'hard segment attraverso interazioni molecolari come forze di van der Waals, interazioni dipolo-dipolo o legami a idrogeno.

La maggioranza dei polimeri di questa classe sono a base di PU, generalmente sintetizzati facendo reagire diisocianati con polioli (§ 2.1). Si arriva a percentuali di recupero comprese tra l'80% e il 90%. I ricercatori hanno però notato come la distribuzione di peso molecolare del segmento soft e il contenuto di segmento hard influenzino le prestazioni del polimero. Inoltre il materiale si è rivelato avere un miglior recupero man mano che esso subiva più cicli termomeccanici. Complessivamente le performances di questa classe di SMP sono inferiori a quelli delle prime due e ciò si può spiegare con una perdita di integrità dei crosslink fisici causata dalla deformazione meccanica. Il modulo elastico, comunque, è comparabile a quello della classe I.

- classe IV: copolimeri a blocchi semicristallini reticolati fisicamente, i quali, molto simili a quelli della classe III, presentano l'effetto memoria di forma sopra la T_m del segmento soft dove il mantenimento della forma permanente è raggiunto tramite i crosslink fisici del segmento hard attraverso interazioni molecolari nelle regioni cristalline. Ancora una volta i più comuni sono polimeri a base di PU dove il segmento soft può essere per esempio policaprolattone (PCL) o polietilenoossido (PEO) e il segmento hard metilen-diisocianato (MDI), con alte percentuali di recupero a seconda della composizione.

Anche se questi polimeri e quelli della classe III tendono a raggiungere livelli prestazionali paragonabili a quelli delle classi I e II, essi richiedono un training di almeno 2-3 cicli termo meccanici per arrivare a percentuali di recupero ottimali. Purtroppo, in contrasto coi SMP crosslinkati covalentemente, questi presentano, dopo

il primo ciclo, un certo grado di deformazione residua, irrecuperabile, che mantengono anche nei susseguenti cicli.

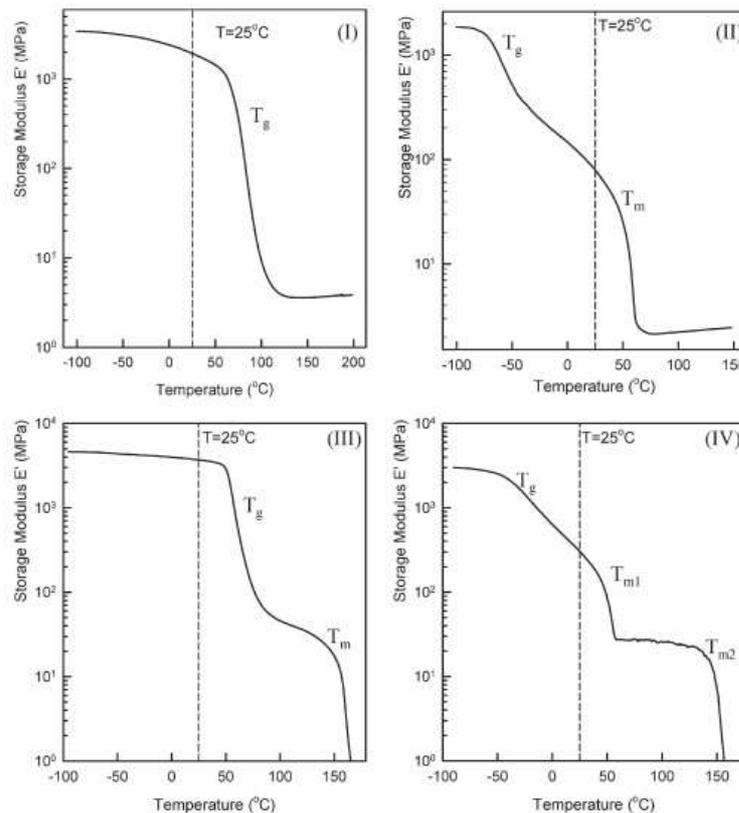


Figura 1.2 Rappresentazione delle quattro classi di polimeri a memoria di forma. Nei grafici è plottato lo storage modulus in funzione della temperatura, misurato usando una piccola deformazione oscillatoria alla frequenza di 1Hz.

Il lavoro svolto prende in considerazione soprattutto i polimeri delle classi III e IV e in particolare quelli che hanno come soft segment acido polilattico(PLA) o polietilenoossido(PEO) al fine di permetterne l'uso in ambito biomedicale e di chirurgia minimamente invasiva. Infatti, tramite tecniche laparoscopiche e incisioni di dimensioni ridotte, in un secondo momento, essi possono essere impiantati sotto forma di stent compressi, che poi riacquistano la loro forma originaria con la temperatura corporea che induce l'effetto memoria di forma (§1.5). Tale forma può essere anche notevolmente più voluminosa della temporanea, come si può notare in figura 1.3 e 1.4.

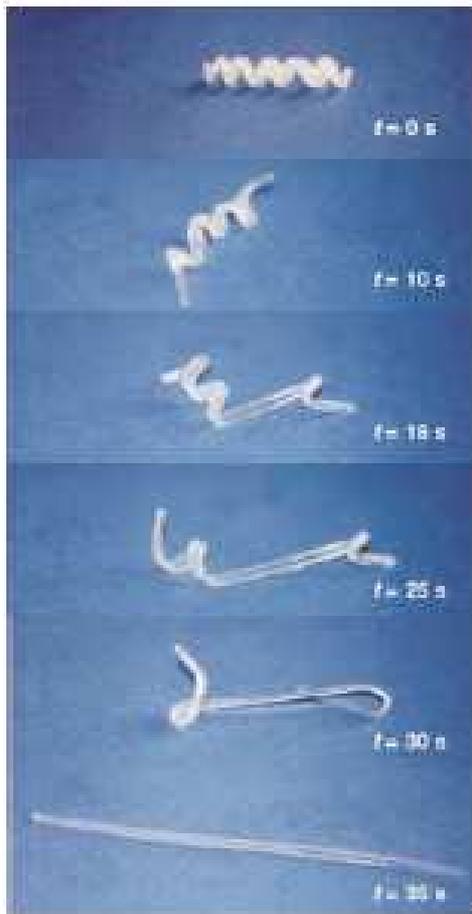


Figura 1.3 Transizione dalla forma temporanea (spirale) alla forma permanente (bacchetta) di un network polimerico a memoria di forma. La T_{switch} di questo polimero è 46°C . Il processo di recupero dura 35 s dopo riscaldamento a 75°C .

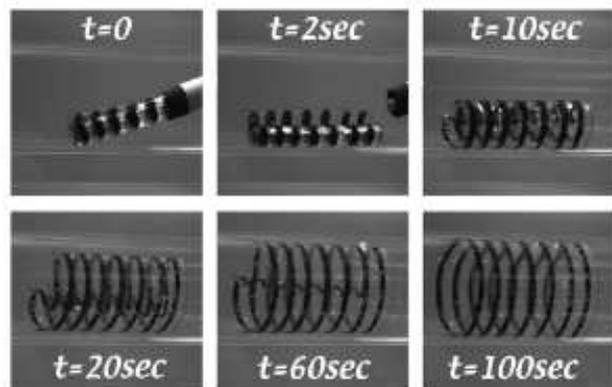


Figura 1.4 Recupero di uno stent SMP con una $T_g = 52^{\circ}\text{C}$ introdotto in un tubo di vetro contenente acqua alla temperatura corporea di 37°C .

Prima di andare ad analizzare gli aspetti termodinamici del fenomeno si vuole fare un cenno ad altre classi di materiali che presentano lo stesso fenomeno e sottolineare i motivi per cui a questi vengono preferiti i polimeri.

1.2 Altri materiali a memoria di forma

1.2.1 Leghe metalliche

La prima volta in cui fu osservato l'effetto memoria di forma fu nel 1951 con la lega oro-cadmio, da Chang e Read. Successivamente nel 1963 Buehler descrisse lo stesso fenomeno per il Nitinol[®], una lega nichel-titanio equiatomica (50% di nichel a livello atomico, 55% in peso), dove tale effetto si può spiegare con la trasformazione nella fase martensitica senza diffusione. In pratica si raffredda rapidamente il materiale da alta temperatura dove la struttura cristallina è cubica (fase austenitica), fino a bassa temperatura, conferendo una struttura molto meno simmetrica (fase martensitica). La forma temporanea del materiale viene prodotta per deformazione dello stesso nella fase martensitica. Riscaldandolo, poi, sopra la

temperatura di transizione di fase, viene raggiunta la fase austenitica con il recupero della forma, che si ha fino a deformazioni dell' 8% (fig1.6).

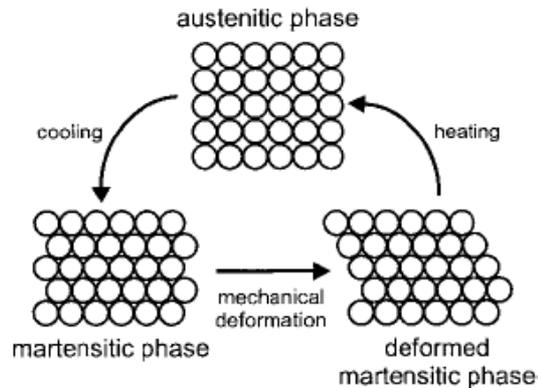


Figura 1.5 Rappresentazione schematica del meccanismo dell'effetto di memoria di forma per leghe metalliche basate su una trasformazione martensitica.

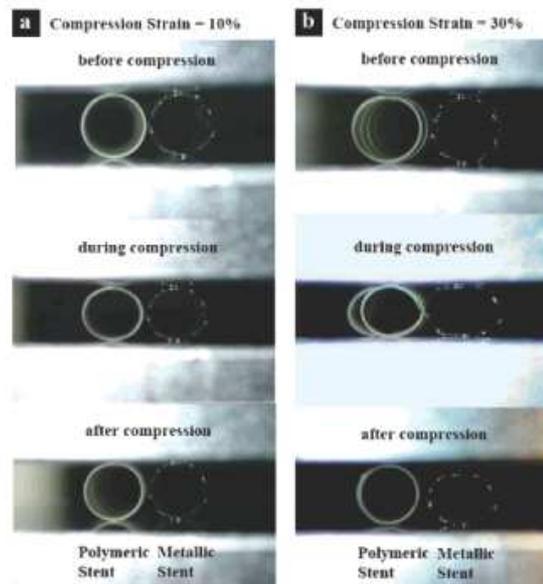


Figura 1.6 Deformazione elastica di uno stent polimerico e metallico prima, durante e dopo la compressione: (a) con una deformazione del 10% e (b) sotto una deformazione del 30%.

Una particolarità di queste leghe è che piccole fluttuazioni nella stechiometria hanno una grande influenza sulle proprietà del materiale: infatti una deviazione dell'1% in peso di nichel porta a variazioni della T_{switch} anche di 100 K. Un altro fenomeno di cui tener conto è quello della superelasticità: la fase martensitica non è stabile sopra una certa temperatura in assenza di forze esterne e quindi, in queste condizioni, un certo quantitativo di deformazione verrebbe recuperata spontaneamente.

Le leghe metalliche, peraltro, possono subire un doppio effetto a memoria di forma : in questo caso il materiale non solo “ricorda” la forma nella fase austenitica ma anche in quella martensitica.

1.2.1.1 Confronto con polimeri a memoria di forma

Le leghe metalliche sono state molto utilizzate in passato per applicazioni biomedicali (la prima applicazione clinica di uno stent metallico risale al 1986) come stent cardiovascolari per la possibilità di ottenere piccole dimensioni oltre che per l'alta resistenza, ma presentano anche evidenti svantaggi rispetto agli stessi in materiale polimerico:

- hanno una limitata flessibilità comparata a quella delle pareti di vasi sanguigni, il che causa degli stress eccessivi dei vasi stessi oltre che mal adattarsi alle loro tortuosità;
- hanno un elevato costo di manifattura;
- limitato recupero di deformazione;
- potrebbero portare a fenomeni di iperplasia, a una crescita anomala del volume del tessuto per aumento del numero di cellule che lo costituiscono .

I materiali polimerici, al contrario:

- presentano possibilità di elevate deformazioni (anche 400% contro un misero 8% delle leghe metalliche nitinol oltre il quale non si avrebbe recupero)
- esercitano tensioni che non superano i 3 MPa (simili a quelle a cui è sottoposto un tessuto molle) a fronte dei 200-400 MPa dei metalli;
- sono biocompatibili e biodegradabili;
- hanno bassa densità;
- sono stabili chimicamente e resistenti ai fluidi biologici molto aggressivi, che potrebbero corrodere i metalli;
- sono adatti per il rilascio di farmaci ("*drug loading*"), mentre i metalli richiederebbero il deposito di un coating polimerico con efficienza minore da questo punto di vista.

L'unico punto su cui gli SMP sono ancora deboli è quello del cosiddetto *recovery stress* , cioè lo sforzo che si instaura se, durante il recupero, il materiale è sottoposto a vincoli esterni, un carico che, come si è già anticipato, non supera i 4-10 MPa . Per cercare di migliorare questo parametro, si è pensato di intervenire alla radice del problema, cioè sul basso modulo elastico. Il metodo più comune per innalzare il modulo elastico è quello di inserire dei riempitivi (filler) nella matrice polimerica (tecnica utilizzata anche per aumentare la conducibilità termica), che possono essere particelle di carbonio, fibre di carbonio, particelle di carburo di silicio, fibre di vetro, nano cariche e più recentemente nanotubi in carbonio. In questo modo viene aumentato principalmente il valore di E_r (*rubbery modulus*), cioè il modulo elastico sopra la T_{trans} . D'altra parte bisogna, però, ricordare che, così facendo, si registra un abbassamento delle velocità di fissazione e recupero poiché le molecole di riempitivo tendono a disporsi in network capaci, in questo senso, di contrastare l'effetto di memoria di forma.

Altre tecniche più ortodosse per aumentare il recovery stress sono deformare il materiale a una temperatura $T_d < T_{trans}$ (come in parte è stato fatto in questo lavoro), immagazzinando quantità di energia più elevate, a causa della deformazione che richiede un maggior sforzo, oppure fornendo caratteristiche mesomorfiche al materiale, vale a dire introducendo unità mesogeniche in grado di formare una fase cristallina liquida al di sotto della temperatura di transizione del segmento soft.

1.2.2 Materiali ceramici

Con certi ceramici a base di ZrO_2 si ha la transizione da una struttura tetragonale a una monoclina indotta termicamente o dall'applicazione di uno stress. Il meccanismo è sostanzialmente uguale a quello della trasformazione martensitica nei metalli, per questo vengono anche chiamati ceramici martensitici. La trasformazione inversa da simmetria monoclina a tetragonale può avvenire termo elasticamente, dando luogo a quello che è l'effetto a memoria di forma.

1.2.3 Gel

Una caratteristica dei gel polimerici è la loro capacità a reagire ai cambiamenti delle condizioni esterne restringendosi o rigonfiandosi, dove per cambiamenti si intendono variazioni di pH, di forza ionica o di qualità del solvente. Il loro problema è la scarsa stabilità meccanica.

In particolare idrogel con catene laterali idrofobiche cristallizzabili e polivinilalcoli reticolati mostrano l'effetto memoria di forma. Non sono altro che poliacrilati contenenti gruppi ossidrilici nella loro struttura. Ad esempio idrogel formati a partire da acido acrilico e stearile acrilato copolimerizzati, reticolati con metilenbisacrilammide (fig.1.7).

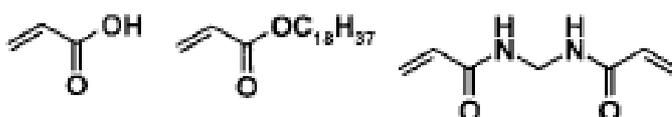


Figura 1.7 Acido acrilico, stearyl-acrilato, metilenbisacrilammide.

Le loro proprietà meccaniche mostrano una forte dipendenza dalla temperatura. Infatti sotto i 25°C essi si comportano come polimeri tenaci, causa impaccamento delle catene di stearile, mentre sopra i 50°C (T_g bassa a causa delle catene laterali che impediscono un efficace impaccamento) il rammollimento permette allungamenti fino al 50% oltre ad abbassare il modulo elastico di circa tre ordini di grandezza, per effetto dell'amorfizzazione delle catene alifatiche, ora più flessibili. Il mantenimento della forma permanente è determinato dalla reticolazione covalente del polimero.

Anche molecole di polivinilalcoli lineari possono formare idrogel come risultato della formazione di cross link fisici tramite legami a idrogeno e microcristalliti. Sopra i 50°C i cross link fisici fondono e ciò porta ad una perdita di stabilità. Sopra gli 80°C, inoltre, gli

idrogeli diventano solubili in acqua. Si possono anche ottenere idrogeli reticolati chimicamente la cui forma permanente è stabile sopra gli 80°C, reticolando il polivinilalcol con glutaraldeide. Dopo la fusione dei cross-link in acqua bollente, questi idrogeli possono essere allungati anche del 200%. Immergendo, poi, il sistema in metanolo, la forma temporanea può essere fissata per formazione di cross-link fisici. Per tornare alla forma permanente si riscalda il gel all'acqua bollente.

Esiste anche un effetto memoria di forma doppio nei cosiddetti "gel modulati". Questi sono formati da due strati di diverso tipo: uno strato di controllo termosensibile (elemento di controllo) e un substrato (elemento di substrato), non sensibile alle variazioni di temperatura. Una variazione di dieci volte il volume può essere raggiunta come conseguenza di un cambiamento della microstruttura indotto termicamente. Il gel si rigonfia sotto la temperatura critica di soluzione di 37°C. Al di sopra di questa temperatura lo strato di controllo si restringe drasticamente mentre il substrato non subisce alcun cambiamento di volume rilevante. La striscia bigel si piega, così, uniformemente sotto l'azione del calore a formare un arco. La variazione di forma è reversibile e il sistema può attivarsi in una o nell'altra direzione a seconda che sia sopra o sotto la temperatura di transizione. Costruendo un gel modulato, fatto di vari strati alternati è possibile ottenere strutture cilindriche, a spirale, ondulate o ogni altro tipo di struttura piegata o a forma di nastro.

1.3 Effetto memoria di forma termicamente indotto nei polimeri

Prima di esaminare nel dettaglio l'effetto a memoria di forma termicamente indotto, vengono evidenziati i principi base dell'elasticità entropica. Inoltre vengono mostrati i metodi per la quantificazione delle proprietà di memoria di forma e le corrispondenti quantità fisiche.

1.3.1 Aspetti termodinamici significativi per l'effetto di memoria di forma

1.3.1.1 Conformazione di catena nei polimeri amorfi lineari

Nello stato amorfo le catene polimeriche tendono a disporsi in una distribuzione completamente casuale senza il vincolo dato dall'ordine dei cristalliti nei polimeri semicristallini, quindi tutte le possibili conformazioni di catena hanno la stessa energia interna. Se W esprime la probabilità di avere una certa conformazione, una conformazione fortemente raggomitolata ("random coil"), che è lo stato a massima entropia, rappresenta, in questo caso, lo stato più probabile secondo l'equazione di Boltzmann (P.J. Flory, 1969):

$$S = k \ln W \quad (1.1)$$

dove S è l'entropia, k la costante di Boltzmann ($=1,38 \times 10^{-23}$ J/K), W la probabilità di avere ciascuna delle possibili conformazioni.

Nel caso particolare degli elastomeri, la massima entropia della struttura raggomitolata fa sì che, una volta deformato il polimero e tolta la sollecitazione applicata, nasca una forza di richiamo che è proporzionale alla variazione di entropia conformazionale:

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V} \quad (1.2)$$

Ricordando la prima legge della termodinamica:

$$dU = dQ - dW \quad (1.3)$$

dU è la variazione di energia interna del sistema, dQ è il calore assorbito dal sistema e dW è il lavoro fatto dal sistema. Il lavoro qui considerato è relativo ad una piccola variazione dl di lunghezza di un campione sottoposto a una forza di trazione f . Quindi il lavoro fdl è lavoro fatto sul sistema. Tenuto conto che durante una deformazione elastica a pressione atmosferica il volume rimane approssimativamente costante, si può trascurare, nel calcolo di dW , il lavoro PdV . Quindi la (1.3) la si può riscrivere così:

$$dU = dQ + fdl \quad (1.4)$$

e combinandola con l'espressione ricavabile dalla seconda legge termodinamica (ha senso perchè la deformazione degli elastomeri può essere ritenuto un processo abbastanza reversibile):

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (1.5)$$

otteniamo:

$$dU = TdS + fdl \quad (1.6)$$

ovvero:

$$f = \left(\frac{dU}{dl} \right)_T - T \left(\frac{dS}{dl} \right)_T \quad (1.7)$$

Quindi la forza di ritrazione elastica è la risultante di due componenti, una interna (o entalpica) e una entropica. Da questo punto di vista i materiali si possono suddividere in solidi ad elasticità entalpica, dove si ha un notevole aumento dell'energia interna (o di entalpia), mentre l'entropia rimane praticamente costante, causa spostamenti minimi degli atomi dalle loro posizioni di equilibrio, e solidi ad elasticità entropica, come gli elastomeri. In questi ultimi la coesione tra le catene è molto bassa, e le forze di ritrazione si spiegano con i moti browniani che agitano i segmenti delle catene macromolecolari. Queste forze sono poco rilevanti ma aumentano con la temperatura, giustificando così il modulo elastico esiguo e la deformabilità così grande degli elastomeri. Al crescere della deformazione l'energia interna rimane costante mentre l'entropia cala vistosamente man mano che le macromolecole si

allungano e “cristallizzano” sotto stiro, per cui la forza di ritrazione f è data dal secondo termine dell’equazione 1.7.

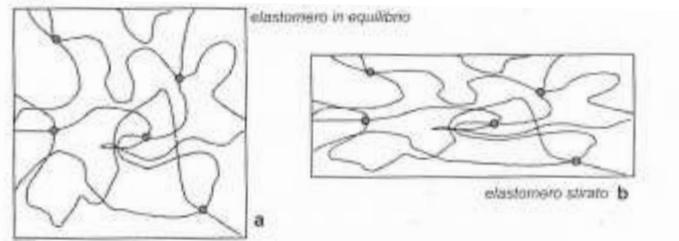


Figura 1.8 (a) elastomero a riposo e catene disposte a gomito statistico; (b) elastomero stirato e catene allungate.

Assumendo che l’allungamento avvenga senza significativi scambi di calore con l’ambiente, si può supporre non ci siano variazioni di entalpia. La variazione di energia libera associata all’allungamento è dunque:

$$\Delta G_{all} = \Delta H_{all} - T\Delta S_{all} \approx -T\Delta S_{all} \quad (1.8)$$

Poichè la ΔS_{all} è negativa, l’allungamento provoca un aumento dell’energia libera dell’elastomero e la forza di richiamo è data da:

$$f = \left(\frac{dG}{dl} \right)_{P,T} = -T \left(\frac{dS}{dl} \right)_{P,T} \quad (1.9)$$

da cui si vede che, ammesso che (dS/dl) sia minore di zero, la f cresce con la temperatura.

1.3.1.2 Transizione dallo stato vetroso allo stato gommoso

Al di sotto della T_g tutti i movimenti dei segmenti polimerici sono impediti. Il passaggio allo stato gommoso mediante progressivo incremento dell’attivazione termica consente una sempre maggiore possibilità di rotazione attorno ai legami. Questo permette alle catene di assumere conformazioni energeticamente equivalenti senza disagrovigliarsi più di tanto, visto che la forma “random coil”, cioè quella “a gomito statistico”, è quella risultante da rotazioni casuali attorno ai legami ed è entropicamente favorita rispetto a una conformazione distesa.

In questo stato elastico un polimero con sufficiente peso molecolare ($M_n > 20000$, ma attenzione ai limiti di processabilità che si hanno con M_n alti!) si distende lungo la direzione della forza applicata. Se lo sforzo di trazione è applicato solo per un breve intervallo di tempo, il groviglio di catene polimeriche eviterà un grande movimento di catena, favorendo il recupero della lunghezza originale al rilascio dello sforzo stesso. In questo modo il materiale mostra una sorta di memoria per lo stato non allungato e si parla anche di “effetto memoria” (in realtà questo non è l’effetto memoria di forma vero e proprio ma una proprietà di tutti gli elastomeri dovuto ai punti di reticolazione, che tra l’altro rappresenta un problema nel

processare gomme naturali non vulcanizzate). Nel caso lo sforzo venisse applicato per un periodo di tempo più lungo, un processo di rilassamento determinerà la deformazione plastica e irreversibile del materiale grazie allo scorrimento e al disaggrovigliamento reciproco delle catene e, quindi, porterà alla formazione di un groviglio entropicamente più favorevole.

Allo stesso modo, un innalzamento della temperatura al di sopra della T_g fornirà un'elevata mobilità ai segmenti delle catene e porterà a un abbassamento delle proprietà meccaniche (J.M.G. Cowie 1997).

1.3.1.3 Elasticità entropica

È possibile fermare quasi completamente lo scorrimento prima descritto, tramite reticolazione delle catene. I punti di reticolazione agiscono come molle di richiamo (“entanglements”) permanenti e possono essere di tipo fisico o chimico, conferendo proprietà elastomeriche al materiale, ma è chiaro che all'aumentare della temperatura queste perdono di efficacia, consentendo lo spostamento reciproco dei baricentri delle macromolecole. Così come è chiaro che per avere un certo numero di entanglements, il peso molecolare non deve essere troppo basso (le molecole sarebbero troppo corte).

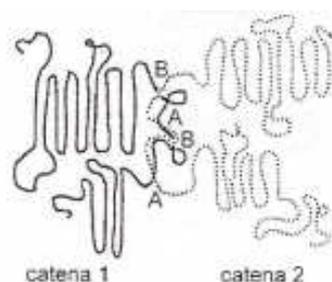


Figura 1.9 Punti di aggancio (“entanglements”) tra macromolecole lineari

Come già accennato, polimeri reticolati chimicamente formano materiali insolubili che rigonfiano se immersi in solventi e la cui forma, una volta fissata, non può essere modificata (termoindurenti).

Al contrario gli elastomeri termoplastici presentano punti di reticolazione fisica (*netpoints*), per avere i quali è richiesta una certa morfologia nella separazione di fase del materiale, come si ha nei copolimeri a blocchi contenenti componenti immiscibili termodinamicamente. Questi punti di reticolazione, come sopra accennato, sono reversibili, cioè il loro potere bloccante può essere attenuato con l'aumento di temperatura. La fase con la temperatura di transizione più alta (T_{perm}) è quella costituita da segmenti rigidi (*hard segment*). Se questa temperatura non viene superata, questi domini agiscono come reticolanti fisici stabilizzando la forma permanente.

Oltre ai *netpoints*, nel reticolo polimerico troviamo anche dei componenti flessibili (*soft segment*) in forma di segmenti di catena amorfi, i quali, se hanno la T_g (o T_m e in quel caso sono semicristallini) al di sotto della temperatura di lavoro, presentano fenomeni di elasticità

entropica e possono essere allungati con conseguente una perdita di entropia (struttura più ordinata). Con l'allungamento la distanza tra i netpoints aumenta e non appena la forza viene rilasciata il materiale torna alla forma originaria riguadagnando l'entropia perduta (§1.3.1.1). Il risultato è quindi che il network polimerico riesce a mantenere in equilibrio lo sforzo meccanico. È bene ricordare che gli elastomeri hanno alcune straordinarie proprietà :

- allungamenti che possono arrivare sino al 1000% e nel momento in cui vengono scaricati recuperano la forma raggomitolata salvo fenomeni di isteresi elastica dovuta al fatto che si riscaldano quando vengono allungati e quindi parte dell'energia è dissipata sotto forma di calore
- il coefficiente di dilatazione per un elastomero allungato è negativo sopra la T_g mentre al di sotto di essa il materiale tende a contrarsi al crescere della temperatura, ed è positivo anche quando il materiale non è caricato.

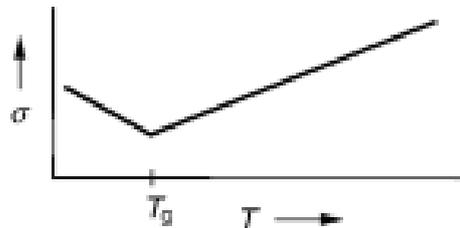


Figura 1.10 Andamento dello sforzo σ in un elastomero deformato e tenuto a deformazione costante in due intervalli di temperatura, sopra e sotto la T_g

1.3.2 Meccanismo molecolare dell'effetto di memoria di forma

Un elastomero esibirà una funzionalità a memoria di forma se il materiale potrà essere stabilizzato a uno stato deformato in un range di temperatura rilevante per la particolare applicazione. Questa situazione può essere raggiunta utilizzando il network di catene polimeriche come una sorta di "switch" molecolare. Per questo motivo la flessibilità dei segmenti deve essere funzione della temperatura e tale proprietà di switch si deve avere nel range caratteristico della particolare applicazione, sfruttando la temperatura di transizione (T_{trans}) delle catene del network. Al di sopra di questa temperatura le catene sono flessibili mentre al di sotto di essa il loro movimento è almeno in parte limitato. Se questa è una temperatura di transizione dallo stato vetroso a quello gommoso, al raffreddamento la flessibilità di tutto il segmento sarà limitata, se invece è una temperatura di fusione ("melting point"), la cristallizzazione dei segmenti switch, indotta dalla deformazione, può cominciare per raffreddamento del materiale che era stato allungato sopra la T_{trans} .

La cristallizzazione raggiunta non è praticamente mai completa, per cui una certa porzione di catene rimane allo stato amorfo. Ad ogni modo i cristalliti formati evitano che i segmenti tornino istantaneamente alla struttura *random coil* e la forma permanente subisca così un

recupero dettato dai netpoints. La forma permanente nei termoindurenti a memoria di forma è fissata da netpoints covalenti, mentre nei termoplastici è fissata dalla fase con T_{trans} più alta (T_{perm}). In figura è rappresentato il meccanismo molecolare della programmazione della forma temporanea e del recupero della forma permanente proprio per un materiale termoplastico in cui $T_{\text{trans}}=T_m$ o $T_{\text{trans}}=T_g$.

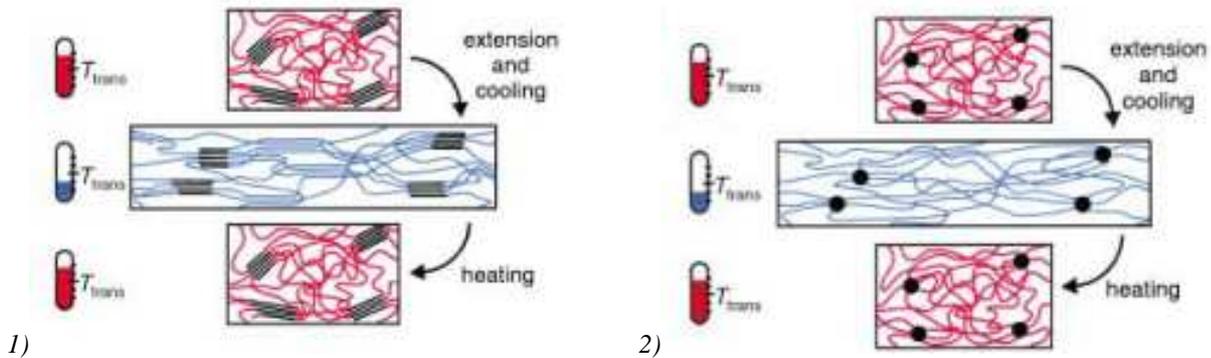


Figura 1.11 Rappresentazione schematica del meccanismo molecolare dell'effetto memoria di forma termicamente indotto per: 1) copolimero a blocchi con $T_{\text{trans}}=T_m$, 2) network polimerico con $T_{\text{trans}}=T_g$. Se l'incremento di temperatura è più alto della T_{trans} dei segmenti switch, questi sono flessibili (in rosso) e il polimero può essere deformato elasticamente. La forma temporanea è fissata per raffreddamento sotto la T_{trans} (in blu). Se il polimero viene riscaldato di nuovo esso recupera la forma permanente.

1.3.3 Effetto macroscopico di memoria di forma e caratterizzazione termomeccanica

L'effetto di memoria di forma può essere quantificato da analisi termo meccaniche cicliche effettuate da un dinamometro dotato di termocamera (fig.1.12), con il quale poter applicare diversi protocolli, variando per esempio la procedura di programmazione (deformazione a freddo a $T < T_{\text{trans}}$ o a $T > T_{\text{trans}}$) o le opzioni di controllo (in deformazione o in sforzo). Un singolo ciclo include la fase di programmazione e di recupero della forma permanente. Un tipico protocollo è composto di queste fasi:

- il materiale viene riscaldato a una temperatura T_{high} superiore a T_{trans} e viene allungato a una deformazione massima ϵ_m . Nel caso dei termoplastici è bene non eccedere la temperatura di transizione più alta T_{perm} , pena la fusione del polimero.
- il campione viene raffreddato a una temperatura T_{low} inferiore a T_{trans} mantenendo applicato lo sforzo, fissando così la forma temporanea;
- lo sforzo viene annullato e le ganasce vengono riportate a una posizione pari a un allungamento percentuale nullo;
- il campione viene riscaldato fino a T_{high} , si contrae e recupera la forma permanente. Un altro ciclo può ora cominciare. A seconda del valore di questa temperatura possiamo avere diversi valori di recupero come si può vedere nelle figure 1.13 e 1.14.

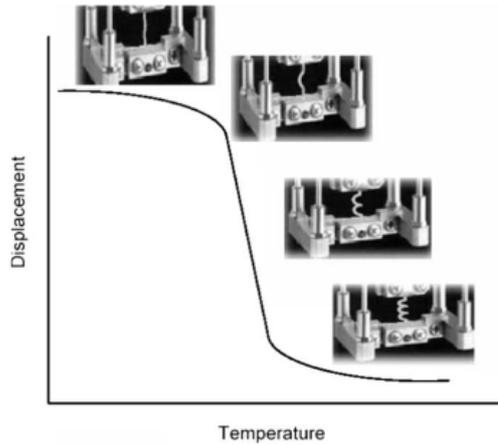


Figura 1.12 Esempio di misurazione del recupero di uno stent a memoria di forma.

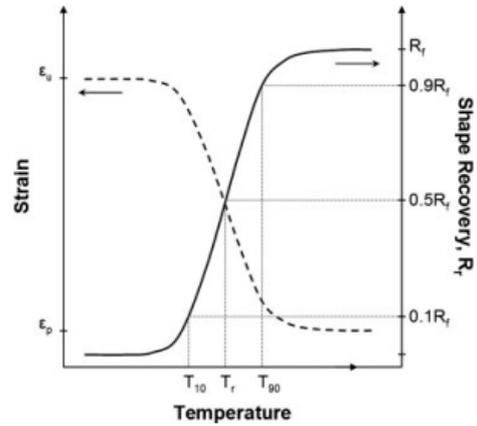


Figura 1.13 Rappresentazione grafica del processo di recupero di un SMP con velocità di recupero e deformazione in funzione della temperatura. La temperatura di switch T_r è misurata al 50% di recupero. T_{10} e T_{90} corrispondono alle temperature dove vengono rispettivamente raggiunti il 10% e il 90% di recupero.

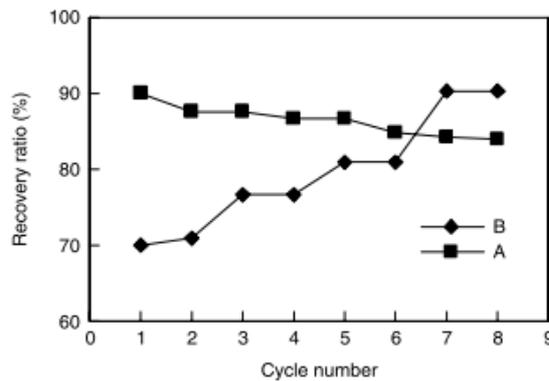


Figura 1.14 R_r di un poliuretano in funzione del numero di cicli per due prove A e B, con diversa temperatura di deformazione al primo ciclo: cicli 1 e 2, $T_r = T_g$; cicli 3 e 4, $T_r = T_g + 5^\circ\text{C}$; cicli 5 e 6, $T_r = T_g + 15^\circ\text{C}$; cicli 7 e 8, $T_r = T_g + 25^\circ\text{C}$

Il risultato di una tale misurazione è di solito rappresentato in una curva sforzo-deformazione σ - ϵ e questo è il motivo per cui tale test viene chiamato anche "prova a due dimensioni". In figura 1.15 sono rappresentate le curve in maniera schematica. Diversi effetti possono risultare dai cambiamenti nella curva, come quando, dopo il raffreddamento del campione deformato, si viene ad avere un differente andamento del coefficiente di dilatazione al di sopra e al di sotto di T_{trans} e ciò viene determinato, come già detto, dall'elasticità entropica.

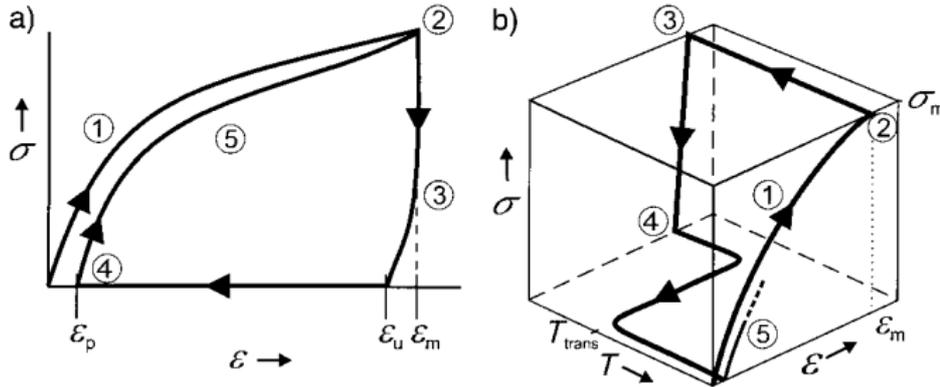


Figura 1.15 Rappresentazione schematica dei risultati di analisi termomeccaniche cicliche per due diversi test: a) diagramma ε - σ : 1- allungamento a ε_m a T_{high} ; 2-raffreddamento a T_{low} mentre ε_m è mantenuta costante; 3- le ganasce vengono portate alla distanza originale; 4- a $\varepsilon=0\%$ riscaldamento fino a T_{high} ; 5- inizio del secondo ciclo. b) diagramma ε - T - σ : 1- allungamento a ε_m a T_{high} ; 2- raffreddamento a T_{low} con velocità di raffreddamento $k_{cool}=dT/dt$ mentre σ_m è mantenuto costante; 3- la distanza tra le ganasce viene ridotta fino a raggiungere lo stato di sforzo nullo $\sigma=0$ MPa; 4- riscaldamento fino a T_{high} con velocità di riscaldamento $k_{heat}=dT/dt$ a $\sigma=0$ MPa; 5- inizio del secondo ciclo.

Dalla curva σ - ε è possibile ricavare il modulo elastico a T_{high} misurando la pendenza del tratto 1, ma anche quello a T_{low} misurando la pendenza del tratto 3. A parte ciò, le grandezze importanti per descrivere le proprietà di memoria di forma del materiale a una deformazione ε_m sono:

- velocità di recupero della deformazione R_r , quantifica l'abilità del materiale a memorizzare la forma permanente ed è una misura di quanto la deformazione applicata in quel ciclo venga recuperata nella successiva transizione termica. Per questo motivo la deformazione che si ha durante programmazione del ciclo N , che è $\varepsilon_m - \varepsilon_p(N-1)$ viene comparata con la variazione di deformazione che avviene con l'effetto a memoria di forma e che è pari a $\varepsilon_m - \varepsilon_p(N)$ (eq.1.10)

$$R_r(N) = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_p(N)}{\varepsilon_m - \varepsilon_p(N-1)} \quad (1.10)$$

dove $\varepsilon_p(N-1)$ e $\varepsilon_p(N)$ rappresentano la deformazione del campione in due cicli successivi in condizioni di sforzo nullo prima che esso venga applicato.

- velocità di recupero totale della deformazione $R_{r,tot}$, definita come il recupero di deformazione dopo N cicli passati dalla forma originale del campione (eq.1.11)

$$R_{r,tot}(N) = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_p(N)}{\varepsilon_m} \quad (1.11)$$

- velocità di fissazione R_f , descrive l'abilità del segmento flessibile a fissare la deformazione meccanica imposta durante il processo di programmazione e quindi come può essere fissato il campione nella forma allungata dopo una deformazione ϵ_m . La risultante forma temporanea differisce sempre dalla forma raggiunta per deformazione, infatti R_f è dato dal rapporto tra la deformazione registrata dopo aver annullato lo sforzo all' N-esimo ciclo $\epsilon_u(N)$ e la massima deformazione ϵ_m quando la forza era ancora applicata(eq.1.12)

$$R_f(N) = \frac{\epsilon_u(N)}{\epsilon_m} \quad (1.12)$$

Come è possibile notare in figura 1.15 i primi cicli possono differire l'uno dall'altro ma le curve diventano progressivamente sempre più simili, il che significa che i processi di deformazione e recupero sono sempre più riproducibili. Le variazioni dei primi cicli vengono attribuite alla storia del campione, per cui, almeno inizialmente, ha luogo una riorganizzazione del polimero su scala molecolare che implica la deformazione in una certa direzione: le singole catene polimeriche si dispongono secondo un arrangiamento più favorevole alla direzione della deformazione, con la possibile rottura di legami covalenti. Una volta che le molecole sono allineate i cicli diventano più omogenei. In base ai parametri citati si può avere una diversa morfologia del fenomeno, come illustrato in figura 1.16.

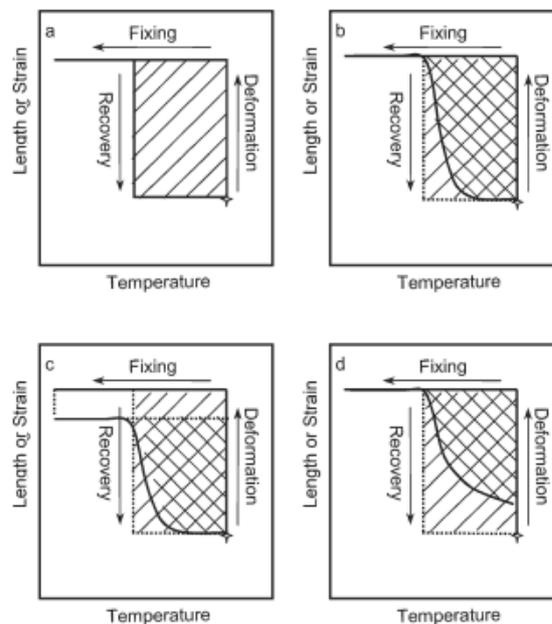


Figura 1.16 Classificazione di polimeri a memoria di forma secondo le loro abilità di fissaggio e recupero. (a) Materiale a memoria di forma ideale; (b) materiale a memoria di forma con eccellente fissaggio e recupero di forma; (c) materiale con eccellente recupero ma scarso fissaggio; (d) materiale con fissaggio apprezzabile ma scarso recupero.

Un importante parametro, impossibile da rilevare con una misura a due dimensioni, è la T_{trans} . Per questo risulta interessante riferirsi a una misura tridimensionale come mostrato in figura 1.15. Rispetto a quella bidimensionale il campione è raffreddato a una deformazione ϵ_m e a uno sforzo costante σ_m . Come già accennato, i cambiamenti di deformazione in questa regione sono influenzati dalla dipendenza della temperatura dal coefficiente di dilatazione del polimero deformato e dagli effetti di volume basati sulla transizione termica a T_{trans} (per esempio un processo di cristallizzazione). Raggiunta la T_{low} , la deformazione viene persa finché non si raggiunge lo stato di tensione nullo. Il campione viene quindi riscaldato a T_{high} in maniera controllata tenendo lo sforzo applicato pressoché nullo, cioè le ganasce si muovono seguendo il movimento del pezzo. Il movimento meccanico che avviene durante l'effetto memoria di forma è registrato in funzione della temperatura, per cui sia l'intervallo di temperatura in cui esso avviene sia la T_{trans} possono essere stabiliti dall'interpretazione del piano ϵ - T e del diagramma ϵ - T - σ .

1.4 Elastomeri poliuretanicici a memoria di forma

Per apprendere nel migliore dei modi i capisaldi della teoria sull'effetto memoria di forma riferito agli elastomeri poliuretanicici, si prenda in considerazione la classe di polimeri IV (§1.1), cioè copolimeri a blocchi reticolati fisicamente, nei due diversi casi in cui la T_{trans} sia una T_m o una T_g .

Come già evidenziato, in questi polimeri l'effetto di memoria di forma è dovuto alla presenza di una fase in grado di agire da "switch" molecolare. Attraverso la formazione di punti di reticolazione fisici la fase con la temperatura di transizione più alta T_{perm} fornisce resistenza meccanica sotto T_{perm} ed è responsabile della fissazione che determina la forma permanente. Riguardo alla temperatura di transizione del segmento flessibile se essa è una temperatura di fusione, si osserva una transizione in un intervallo di temperature abbastanza ristretto mentre se è una T_g , tale intervallo risulta molto più ampio. Se non si ha sufficiente separazione tra i due blocchi presenti, la $T_{g,\text{mix}}$ risultante è pressoché intermedia tra il valore delle due singole T_g .

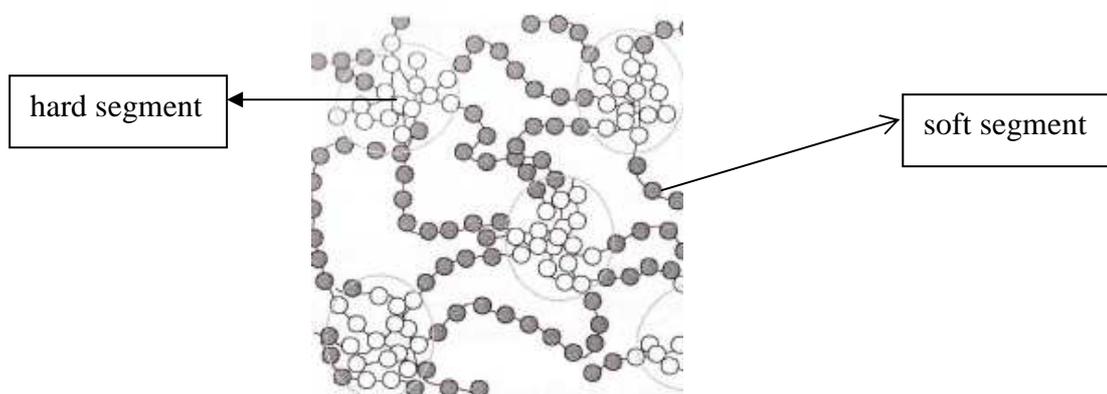


Figura 1.17 Elastomero poliuretanicico termoplastico a memoria di forma

Tutti i sistemi poliuretanici presentati qui di seguito vengono sintetizzati secondo il metodo dei prepolimeri, utilizzato su larga scala in ambito industriale. In questo processo si ottengono prepolimeri che hanno come terminazioni gruppi isocianato NCO per mezzo di una reazione di oligoesteri o oligoeteri difunzionali aventi gruppi terminali $-OH$ con un eccesso di diisocianato a basso peso molecolare (figura 1.18, reazione 1) e con l'eventuale aggiunta di diammine e dioli come estensori di catena. In questo modo si ottengono copolimeri poliuretanici lineari in cui una catena polimerica contiene segmenti ad alta polarità composti da legami uretanici e ureici in grado di formare un numero elevato di legami secondari (legami a idrogeno). Grazie alle loro forti interazioni molecolari, essi formano i cosiddetti segmenti rigidi racchiusi in una matrice amorfa, la quale corrisponde al segmento soft. Quest'ultima è caratterizzata da una T_g , solitamente diversa dalle temperature di utilizzo del materiale. Per questo motivo esso viene modificato in maniera tale che la temperatura di transizione sia situata in un range di temperature rilevante per la rispettiva applicazione. Inoltre durante il processo di separazione di fase nel segmento hard si formano dei "clusters" di dimensioni nanometriche, caratterizzati da alti valori di T_m o T_g , i quali agiscono da reticolanti fisici.

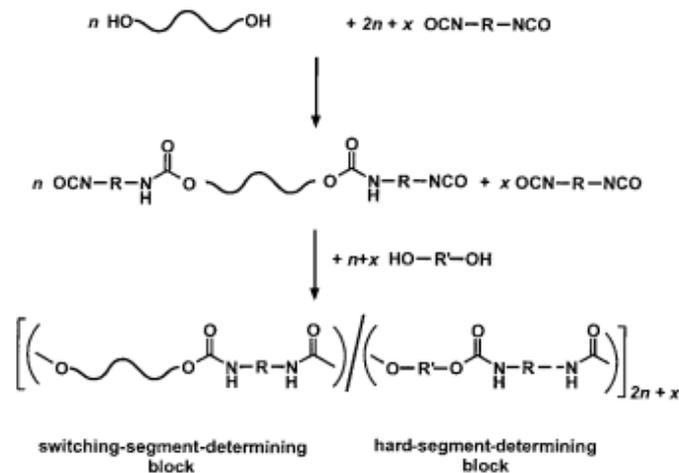


Figura 1.18 Metodo dei prepolimeri per la sintesi di poliuretani termoplastici. R e R' sono gruppi a catena corta.

Questi cosiddetti domini plastici si comportano come filler rinforzanti. La loro capacità di deflettere energia meccanica per deformazione permette di evitare la formazione di microcricche, impartendo, inoltre, resistenza alla rottura trasversale e all'impatto, al materiale. Nella tabella 1.1 vengono elencati alcuni materiali che permettono di ottenere poliuretani termoplastici con effetto memoria di forma termicamente indotto suddivisi in base alla natura della temperatura di transizione (T_m o T_g).

Tabella 1.1 Copolimeri a blocchi termoplastici con effetto di memoria termicamente indotto

Category according to Table 1	Hard-segment-forming phase	Switching-segment-forming phase	T_{trans} [°C]
<i>Multiblock copolymers with $T_{trans} = T_n$</i>			
1.1	MDI/1,4-butanediol	poly(ϵ -caprolactone) ($M_n = 1600, 2000, 4000, 5000, 7000, \text{ and } 8000$)	T_n of poly(ϵ -caprolactone) crystallites: 44–55
1.1	MDI/1,4-butanediol dimethylolpropionic acid	poly(ϵ -caprolactone) ($M_n = 2000, 4000, \text{ and } 8000$)	T_n of poly(ϵ -caprolactone) crystallites: 45–55
1.2 (mesogenic segments cause further transitions)	MDI/BEBP or BHBP	poly(ϵ -caprolactone) ($M_n = 4000$)	T_n of poly(ϵ -caprolactone) crystallites: 41–50
1.2 (mesogenic segments cause further transitions)	HDI/4,4'-dihydroxybiphenyl	poly(ϵ -caprolactone) ($M_n = 4000$)	T_n of poly(ϵ -caprolactone) crystallites: 38–59
1.2 (mixed T_g at -25 – 15 °C)	poly(ethylene terephthalate)	poly(ethylene oxide) ($M_n = 4000, 6000, 10000$)	T_n of poly(ethylene oxide) crystallites: 40–60
2.1	PS (14)	poly(1,4-butadiene) (15)	T_n of polybutadiene crystallites: 45–65
2.1 (ABA triblock copolymer)	poly(2-methyl-2-oxazoline)	poly(tetrahydrofuran) ($M_n = 4100$ – 18800)	T_n of poly(tetrahydrofuran) crystallites: 20–40
<i>Multiblock copolymers with $T_{trans} = T_g$</i>			
1.1 (separate T_g values for poly(tetrahydrofuran) segments with $M_n = 1000, 2000, 2900$)	MDI/1,4-butanediol	poly(tetrahydrofuran) ($M_n = 250, 650, 1000, 2000, 2900$)	T_g of poly(tetrahydrofuran) segments or mixed T_g : -56 – 54
1.2 (mixed T_g for poly(tetrahydrofuran) segments with $M_n = 250, 650$)			
1.3	MDI/1,4-butanediol	poly(ethylene adipate) ($M_n = 300, 600, 1000, 2000$)	T_g of poly(ethylene adipate) segments: -5 – 48
1.2–1.4	2,4-TDI or MDI	poly(propylene oxide) ($M_n = 400, 700, 1000$)	T_g : -45 – 48
	carbodiimide-modified diisocyanates (MDI and HDI)	poly(butylene adipate) ($M_n = 600, 1000, 2000$)	
	ethylene glycol or bis(2-hydroxyethyl)hydroquinone	poly(tetrahydrofuran) ($M_n = 400, 650, 700, 850, 1000$)	
	combination of (2,2'-bis(4-hydroxyphenyl)-propane (bisphenol A) and ethylene oxide	combination of (2,2'-bis(4-hydroxyphenyl)-propane (bisphenol A) and propylene oxide ($M_n = 800$)	
		poly(ethylene oxide) ($M_n = 600$)	

1.5 Applicazioni in ambito biomedicale

I polimeri a memoria di forma, grazie alla possibilità di intervenire sul loro modulo e la loro temperatura di transizione vetrosa, alla loro grande capacità di recupero e alle superfici biocompatibili hanno trovato largo spazio in campo biomedicale, in particolare la loro utilità può esser sfruttata nella costruzione di stent vascolari. Le loro differenti proprietà meccaniche sopra e sotto la T_g consentono di ottimizzarli al fine di conferir loro ottime flessibilità, resistenza a compressione e alto recupero di forma necessari per appropriati inserzione, posizionamento e funzionalità dello stent stesso. E' richiesta inoltre un'adeguata stabilità nel tempo.

In questi casi, infatti, si vuole agire con un trattamento in grado di ridurre eventuali ostruzioni di vasi sanguigni (restenosi) ed evitare così il rischio di embolie. I tradizionali interventi di ricanalizzazione e rivascularizzazione non sono molto efficaci data la concreta possibilità di avere nuove ostruzioni del vaso e fenomeni di iperplasia, soprattutto nelle arterie coronarie.

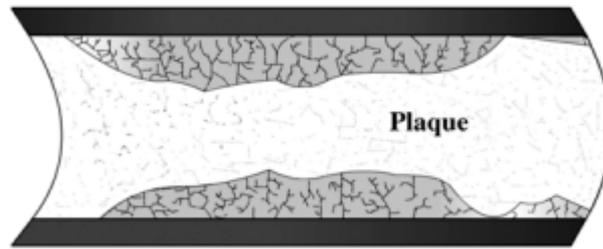


Figura 1.19 Placca all'interno di un vaso sanguigno

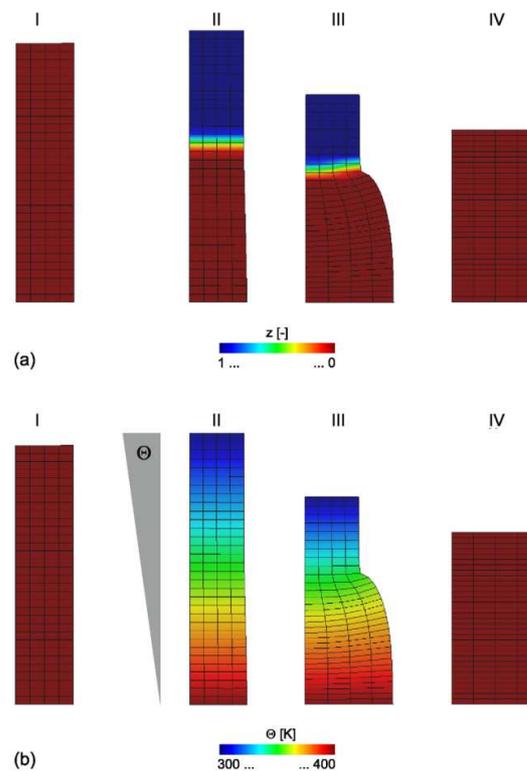


Figura 1.20 Risultato di una simulazione stazionaria (indipendente dalla velocità di deformazione) dello shape memory effect in uno stent: distribuzione (a) della frazione di fase vetrosa e (b) di temperatura. I dopo l'applicazione della forza ; II dopo la diminuzione della temperatura; III dopo rimozione della forza; IV dopo incremento della temperatura.

Per ovviare a queste complicazioni si è deciso di ricorrere a degli "stent", cioè endoprotesi in grado di mantenere aperto il vaso e consentire, così, il regolare flusso sanguigno. I primi stent sono stati costruiti in materiale metallico, ma recentemente ci si è posti l'obiettivo di realizzarli in materiale polimerico, dati i già citati vantaggi, tra i quali l'elevata biocompatibilità e biodegradabilità oltre a un miglior adattamento (minor rigidità) alle tortuosità che possono caratterizzare, per esempio, i vasi intercraniali.

Per simulare l'azione di questi stent un gruppo ingegneristico di Berlino ha realizzato delle forme tubolari, sottoposte, poi, a deformazioni assiali anche del 200%, che, portate alla temperatura di attivazione, hanno mostrato un incremento di circa il 100% di diametro. Infatti

questi stent possono acquisire una forma primaria delle dimensioni dell'arteria in questione, per poi essere deformati in una forma secondaria più piccola ed essere montati su un opportuno sistema di trasporto (si introduce lo stent in un catetere per mezzo di lamine, che permettono un perfetto posizionamento nella zona interessata) che lo condurrà al sito di interesse. Qui sarà termicamente attivato spontaneamente e recupererà la forma primaria (Wache H. M. *et al.*, 2003).

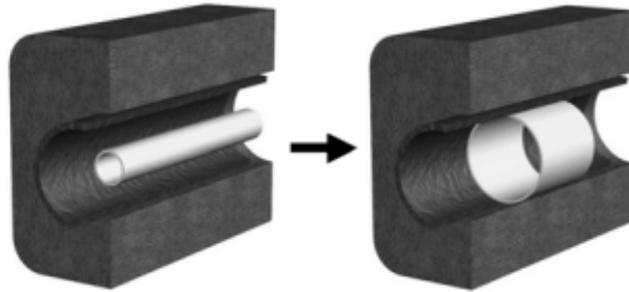


Figura 1.21 Effetto memoria di forma su uno stent: prima e dopo l'applicazione

Inoltre si è verificata la possibilità di introdurre all'interno dello stent degli elementi sotto forma di fogli, i quali si dispiegano quando lo stent si espande, funzionando come valvola di controllo.

In altri lavori (Mitsubishi LTD) sono state studiate le proprietà di stent neurovascolari, in particolare la pressione esterna alla quale essi collassano: una volta collocato nell'arteria, lo stent esercita una forza resistente in direzione radiale, conseguenza della pressione esterna generata dalle pareti. Essendo pochi i valori di questa grandezza disponibili in letteratura, si prende a riferimento la massima forza di compressione che lo stent può sopportare prima di collassare, cioè la pressione di collasso. Per calcolarla si tracciano dei modelli come quello usato, ad esempio, per un'arteria intercraniale, dove la pressione intraluminare è approssimata dalla pressione arteriosa media (MAP) mentre la pressione esterna include la pressione intracraniale (ICP) e il tono delle cellule del muscolo liscio dell'arteria cerebrale (CAST).

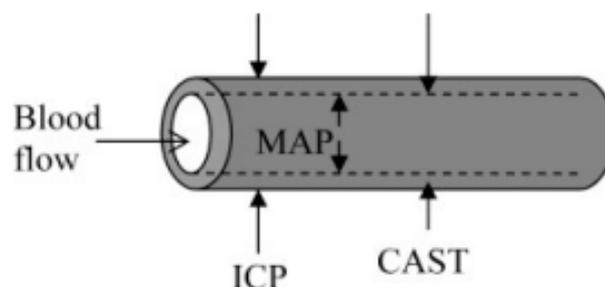


Figura 1.22 Forze esercitate su un'arteria intercraniale

Questi sono modelli semplicistici che non riproducono l'esatta situazione che si viene a creare quando lo stent è in vivo. Infatti MAP e ICP variano tra sistole e diastole e inoltre i vasi sono asimmetrici nelle dimensioni e nelle proprietà meccaniche determinando, così, una variazione nella distribuzione degli sforzi con conseguenti stress torsionali. In ogni caso risultano validi per questo tipo di analisi (Baer G M. *et al.*, 2009).

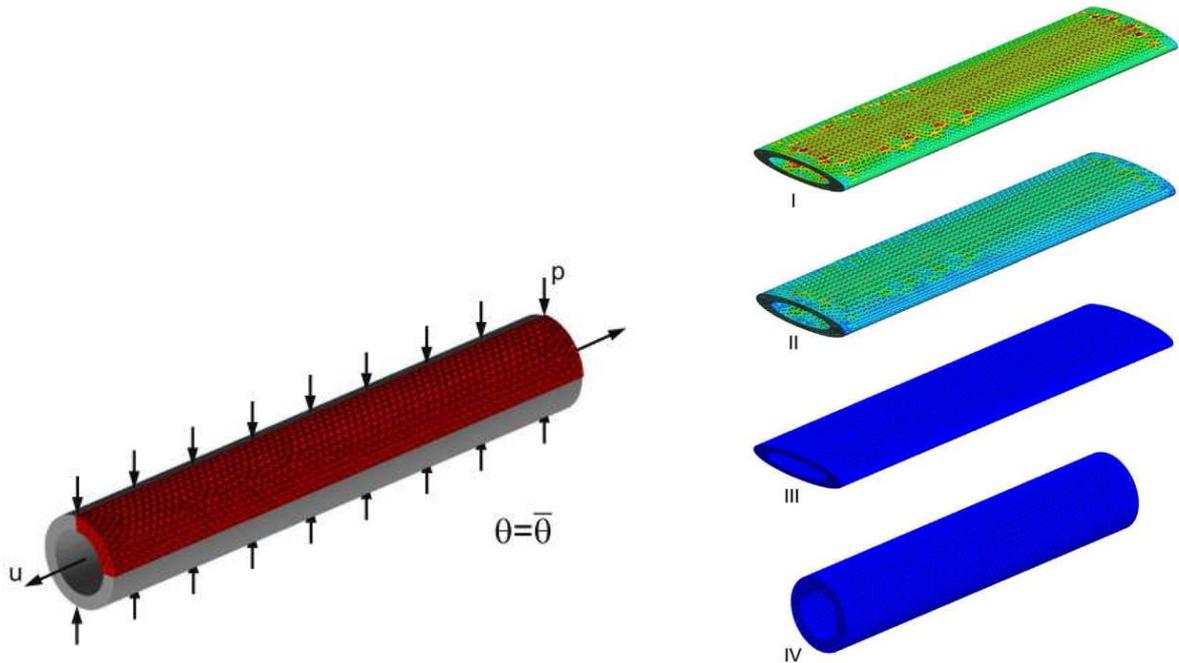


Figura 1.23 (a) Geometria e condizioni di carico tipiche di uno stent standard e (b) durante le fasi del fenomeno di memoria di forma

Un altro aspetto da sottolineare riguarda la geometria dello stent: se, invece di limitarsi a dare una forma tubolare ad esso, se ne ricavano dei fori sulla superficie in maniera omogenea, se ne possono ricavare dei vantaggi. Per fare un esempio, uno stent perforato per un 50%, tende a recuperare la forma permanente prima del corrispondente stent tubolare fatto dello stesso materiale, come si può osservare in figura 1.25, anche se dopo il 50% di recupero, il comportamento dei due è analogo. Questo andamento può essere spiegato da un incremento dello sforzo locale accumulato, dovuto alla concentrazione di sforzi associati ai fori sullo stent (Yacacki C.M. *et al.*, 2007).

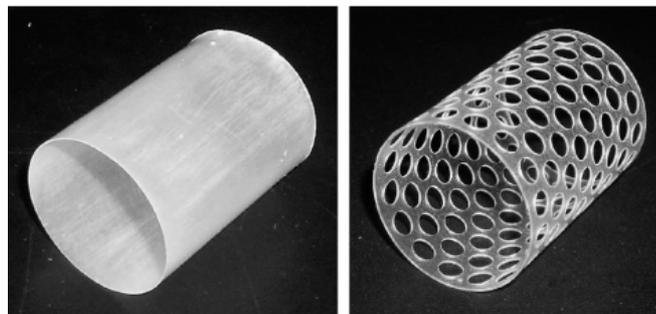


Figura 1.24 Stent polimerici solido (a sinistra) e perforato (a destra)

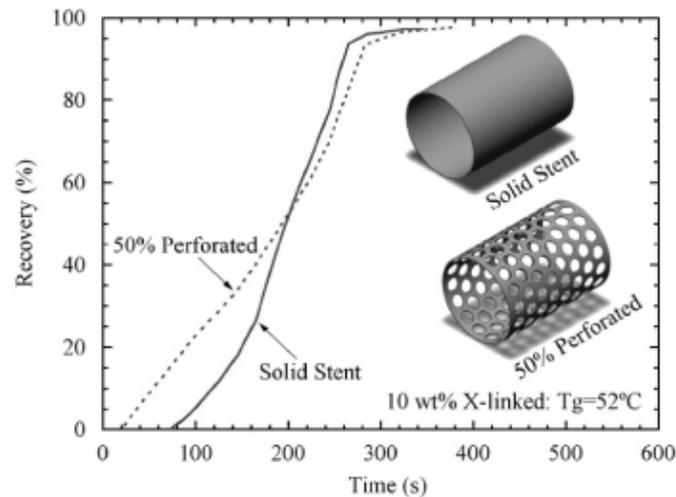


Figura 1.25 Confronto tra lo stent solido e quello perforato per una temperatura di recupero pari a 37°C, entrambi reticolati al 10% in peso di polimero con $T_g=52^\circ\text{C}$

Altre possibili applicazioni dei materiali a memoria di forma in campo biomedicale possono essere quelle di materiali di sutura. Risulta, infatti, problematico capire il giusto sforzo da applicare nella sutura di ferite o incisioni: se il filo venisse fissato troppo forte si potrebbe verificare la necrosi dei tessuti circostanti, se lo sforzo è troppo debole si potrebbe formare una cicatrice con scarse proprietà meccaniche che può portare alla formazione di ernie. Una soluzione possibile è quella di realizzare i fili di sutura in un materiale “intelligente”, in modo tale da poterli deformare in una forma temporanea con sforzo controllato, applicarli alla ferita in questa forma e stringere il nodo solo per attivazione termica, applicando la forza ottimale (Lendlein A. *et al*, 2002).

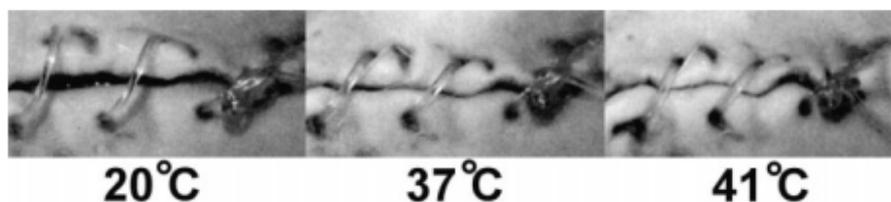


Figura 1.26 Effetto di memoria di forma per un materiale di sutura durante un esperimento eseguito su un animale.

Un'altra applicazione futura può essere nell'area delle valvole protesiche, grazie alla flessibilità di questi materiali. In questo caso il punto critico è lo sviluppo di un materiale che si comprima in un catetere di ragionevoli dimensioni e mantenga una certa stabilità strutturale entro la circonferenza della nuova valvola.

Tali materiali possono essere sfruttati per combattere un grave problema come quello dell'obesità tramite impianti intragastrici che, una volta in loco, sono in grado di gonfiarsi dopo un tempo predeterminato, fornendo al paziente un senso di sazietà dopo aver mangiato piccole quantità di cibo.

1.6 Biocompatibilità e rilascio farmaci

Se si parla di dispositivi da impiantare nel corpo umano bisogna soffermarsi sull'importanza che riveste la biocompatibilità del materiale e sulla sua capacità di rilasciare farmaci in grado di favorire la crescita delle cellule o la guarigione da eventuali patologie. Si ricordi, infatti, che i sopraccitati stent polimerici possono essere sfruttati anche come terapie antitumorali, se impiantati nei vasi che portano sangue alla zona interessata dal tumore stesso, con un dosaggio di farmaci fino al 35% in peso.

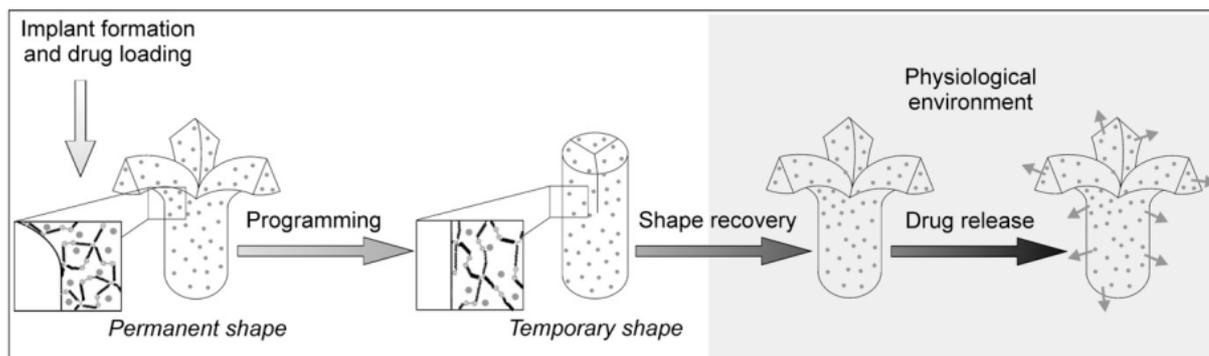


Figura 1.27 Programmazione, recupero di forma e rilascio farmaci di materiali a memoria di forma per applicazioni biomedicali

Per raggiungere un certo grado di biocompatibilità nuovi concetti terapeutici sono stati sviluppati sfruttando i vantaggi dei materiali biodegradabili come la possibilità di ricostruire tessuti su scaffold porosi, che vengono coltivati con cellule (ingegneria tissutale). In particolare si cercano di minimizzare gli effetti tossici scegliendo omo o co-polimeri che si è provati essere biocompatibili, cioè che non interagiscano in maniera dannosa coll'organismo. Nel caso degli stent è importante avere materiali biodegradabili, cioè che, una volta impiantati, subiscano sostanziali trasformazioni chimiche e/o fisiche che li portino a scomparire nel tempo evitando un secondo intervento chirurgico atto a rimuovere lo stent, e allo stesso tempo siano biorisorbibili, ovvero che vengano rimpiazzati dal tessuto biologico. Per verificare la biocompatibilità del materiale per esempio si fanno delle prove in vitro, dove si osserva la crescita e la proliferazione delle cellule (es. fibroblasti) tramite la valutazione della densità ottica (misure di assorbanza) per mezzo di saggi colorimetrici a base di sali di tetrazolio, i quali vengono metabolizzati, qualora la cellula sopravviva, da un enzima mitocondriale, portando alla formazione di cristalli di colore blu di formazano, insolubili in acqua. Una volta solubilizzati questi cristalli, per completare il test di vitalità, si fanno analisi allo spettrofotometro. La scelta migliore si è rivelata quella di utilizzare cellule staminali mieloidi pluripotenti (MSC) in grado di differenziarsi nei diversi tipi di cellule, una volta che lo stent è stato impiantato, evitando, così, il rischio di iperplasia (Ajili S.H. *et al.*, 2009). Ci si aspetta che nel giro di 7 giorni le cellule siano passate da uno stato di nucleo di crescita a una popolazione diffusa su tutta la superficie dell'impianto come illustrato in figura 1.28.

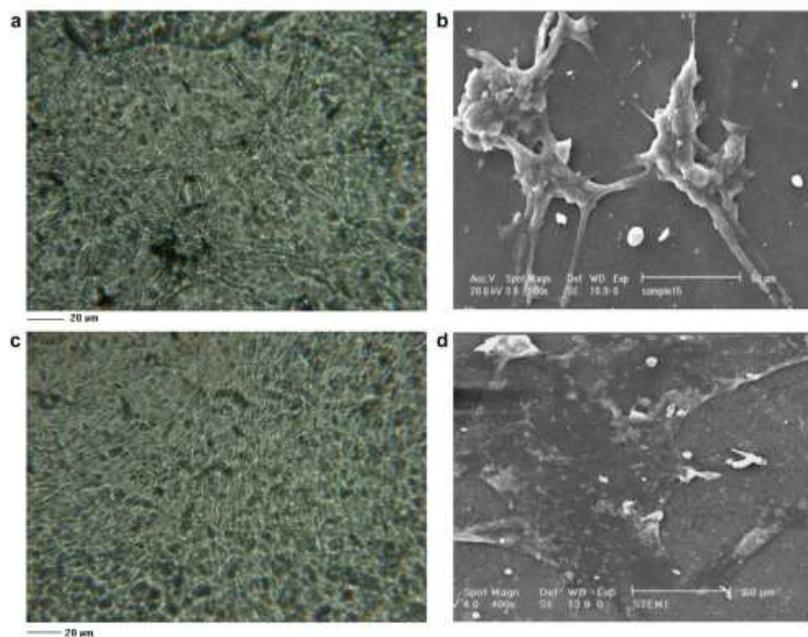


Figura 1.28 Morfologia di cellule staminali su un blend PU/PCL al giorno 1(a e b) e al giorno 7(c e d) ottenuta al microscopio ottico (a e c) e al SEM (b e d).

In particolare, in uno stent polimerico, il carico di farmaci viene introdotto o al momento della polimerizzazione o in fase di formatura. Per seguire poi il rilascio di tali farmaci all'interno dell'organismo ci si serve di materiale radioopaco, di solito solfato di bario, consentendo una sufficiente visibilità sotto i raggi X.

1.7 Metodo di sintesi alternativo di elastomeri poliuretanicici a memoria di forma

Fino ad adesso sono stati presi in considerazione materiali a memoria di forma, commercialmente disponibili, ottenuti per via chimica, cioè a partire dai monomeri originari, metodo molto costoso e complicato, attuabile solo da grandi multinazionali, provviste di reattori di polimerizzazione.

In questo lavoro di tesi, invece, si è voluto studiare un metodo di sintesi più semplificato, che implichi l'uso di macchinari presenti nelle più comuni aziende di trasformazione delle materie plastiche (plastografo brabender e/o estrusore).

Questa tecnica consiste nel produrre polimeri a memoria di forma realizzando dei blend polimerici con i tratti somatici tipici dei materiali a memoria di forma, cioè con due fasi omogeneamente disperse ma che presentino un certo grado di separazione di fase. Anzichè partire dai monomeri, si è partiti da polimeri già formati e selezionati in base a due criteri:

- ottenimento di elastomero poliuretano a memoria di forma in cui la T_{switch} fosse determinata da una temperatura di fusione. Per questo si sono prodotte miscele poliuretano-polietilenoossido;
- ottenimento di elastomero poliuretano a memoria di forma in cui la T_{switch} fosse determinata da una temperatura di transizione vetrosa . Per questo si sono prodotte miscele poliuretano-acido polilattico.

In entrambi i casi, vista l'applicazione del materiale come impianto all'interno del corpo umano, si è cercato di sviluppare sistemi in cui la T_{switch} fosse vicina a quella corporea. Non essendo riusciti a ottenere delle temperature di recupero accettabili coi criteri selezionati, si è pensato di lavorare sulle miscele poliuretano-acido polilattico (dove la temperatura di switch è una transizione vetrosa), aggiungendo del polietilenglicole (PEG) o polietilenoossido (PEO) di due diversi pesi molecolari con la funzione di plastificanti, in grado cioè di abbassare la T_{switch} fino ai valori richiesti, e cercando di ottenere buone percentuali di recupero.

Capitolo 2

Materiali utilizzati

2.1 Poliuretani

Sono chiamati poliuretani (PU) tutti i polimeri contenenti il gruppo uretanico.

La loro sintesi si realizza per mezzo della reazione tra isocianati, con più gruppi isocianici per molecola, e alcoli con due o più gruppi ossidrilici (dioli o polioli). Questa reazione è considerata un'eccezione alla tipica suddivisione tra reazioni di poliaddizione e policondensazione, in quanto essa, pur non presentando prodotti secondari, viene classificata come reazione di condensazione, a causa della sua cinetica.

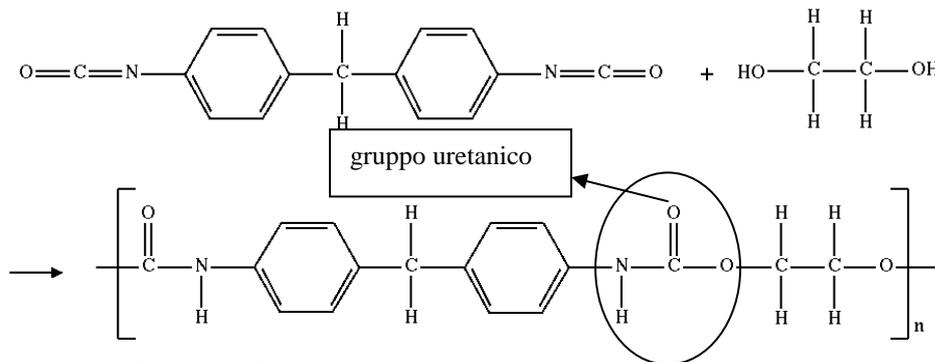


Figura 2.1 Reazione di formazione di un poliuretano a partire da un diisocianato e da glicole etilenico

Le caratteristiche e le proprietà del prodotto ottenuto dipendono sia dalla struttura dei prodotti di base, sia da catalizzatori e additivi, i quali, una volta miscelati ai polioli, contribuiscono a controllare la reazione di sintesi e a modificare le proprietà del polimero finale.

I polioli utilizzati nella sintesi dei poliuretani sono sostanze poliossidriliche con peso molecolare che va da 400 a 6000 g/mol e con funzionalità (gruppi ossidrilici reattivi per molecola) comprese tra 2 e 8. Possono derivare da poliesteri, polieteri o da una miscela dei due, con diversa lunghezza di catena, lineare o ramificata. La flessibilità della struttura del poliolo, la sua funzionalità e il suo peso molecolare contribuiscono a determinare il grado di reticolazione e le proprietà finali del poliuretano.

2.2 Poliuretani termoplastici

Con il termine poliuretani termoplastici si indicano quei materiali poliuretanicici che rammoliscono se riscaldati sopra la loro temperatura di transizione vetrosa: questo li rende

lavorabili con le tecniche caratteristiche di materiali plastici come estrusione, calandratura, stampaggio per iniezione.

Essi sono polimeri lineari, sintetizzati usando polioli con peso molecolare tra 1000 e 3000 g/mol e diisocianati con aggiunta di estensori di catena come glicole a basso peso molecolare. Principali proprietà di questi materiali, pur dipendendo dal rapporto molare tra estensore di catena e poliolo, sono: elevata lavorabilità, buone proprietà meccaniche, resistenza all'abrasione, alle basse temperature e ottime proprietà fonoassorbenti.

Essi sono spesso costituiti da copolimeri a segmenti o a blocchi, composti da due fasi, una più morbida, detta *soft segment* ed una più rigida, detta *hard segment*: quando viene applicata una deformazione il segmento flessibile, avendo basso modulo elastico, viene esteso nella prima parte della deformazione, ma al crescere di quest'ultima lo stress viene trasferito al segmento rigido. Aumentando ancora la deformazione si ha scorrimento tra i segmenti rigidi con conseguente plasticizzazione del materiale seguita da fenomeni di contrazione, allineamento delle catene polimeriche nella direzione di sollecitazione e incrudimento. Normalmente una deformazione del genere non può venire annullata per polimeri ordinari dopo la rimozione della forza, ma per questi polimeri la forma originale può essere recuperata per semplice riscaldamento.

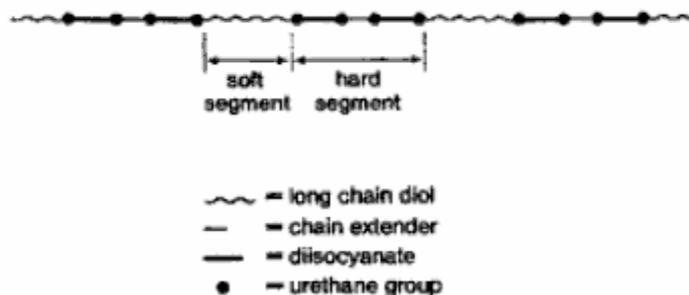


Figura 2.2 Struttura tipica di un poliuretano termoplastico

2.2.1 Segmenti soft

I segmenti soft sono segmenti flessibili che controllano le proprietà a bassa temperatura e la resistenza ai solventi. Le materie prime che forniscono flessibilità al polimero sono poliesteri e polieteri che terminano con gruppi ossidrilici. Di solito sono usati maggiormente i poliesteri rispetto ai polieteri: esempi di poliestere sono adipato, policaprolattone e policarbonati alifatici.

2.2.2 Segmenti hard

I principali componenti costituenti i segmenti rigidi (hard) delle catene di TPU sono isocianati ed estensori di catena. Solo pochi isocianati vengono impiegati con questa funzione: il più utilizzato è l'MDI (4,4' difenilmetano diisocianato) riportato di seguito:

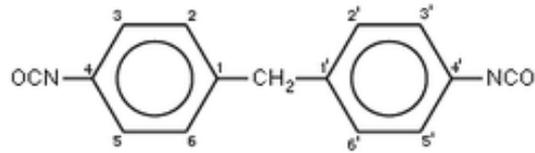


Figura 2.2 Formula di struttura del MDI

Un altro isocianato molto usato è l'HDI (esametilene diisocianato) con formula di struttura $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$. Riguardo agli estensori di catena si usano dioli a basso peso molecolare, come glicole etilenico o 1,4 butandiolo.

2.2.3 TPU base PCL: Laripur[®]

È un poliuretano termoplastico derivante dalla sintesi di MDI (difenilmetano 4,4' diisocianato) e poliolo a base PCL (policaprolattone) di cui viene riportata la formula in figura 2.3.

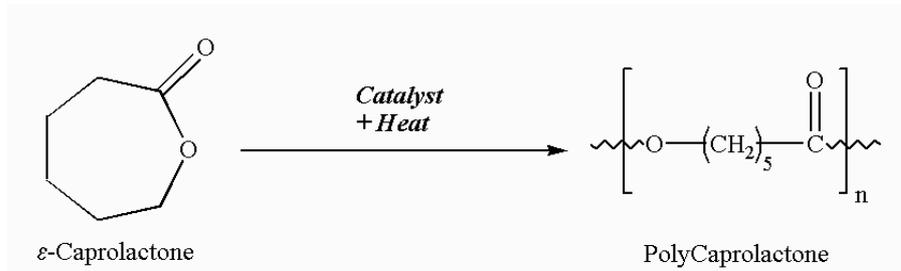


Figura 2.3 Reazione di polimerizzazione del caprolattone

In realtà il policaprolattone in figura 2.3, solo se presenta ai suoi estremi gruppi $-\text{OH}$ che lo rendano reattivo con MDI, corrisponde al poliolo utilizzato per la sintesi di tale TPU. Esso è un materiale tenace, resistente all'abrasione e all'usura, stabile contro l'azione dell'acqua e con buona resistenza ai solventi, alla luce e all'ossidazione, oltre che all'idrolisi. Il materiale è stato caratterizzato tramite DSC, individuando così la temperatura di transizione vetrosa e la temperatura di fusione delle parti cristalline.

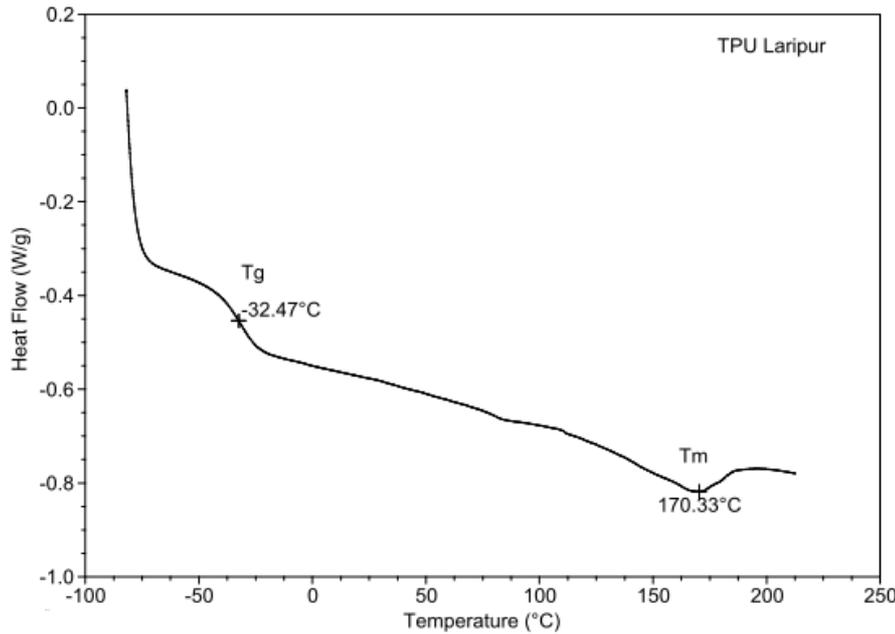


Figura 2.4 DSC di TPU base PCL-Laripur®: T_g e T_m

Dalla figura 2.4 si possono ricavare le temperature cercate, cioè la T_g , che è una proprietà attribuibile ai segmenti soft, derivanti dalle lunghe catene del poliolo, e la T_m , proprietà conferita al polimero dai segmenti hard, che corrisponde alla temperatura di fissazione della forma permanente (T_{perm}) del blend a memoria di forma.

In figura 2.5 viene riportato il grafico ottenuto mediante analisi DMA, con cui si è ricavata in maniera più accurata la temperatura di transizione vetrosa, che può assumere valori diversi a seconda di come essa venga determinata.

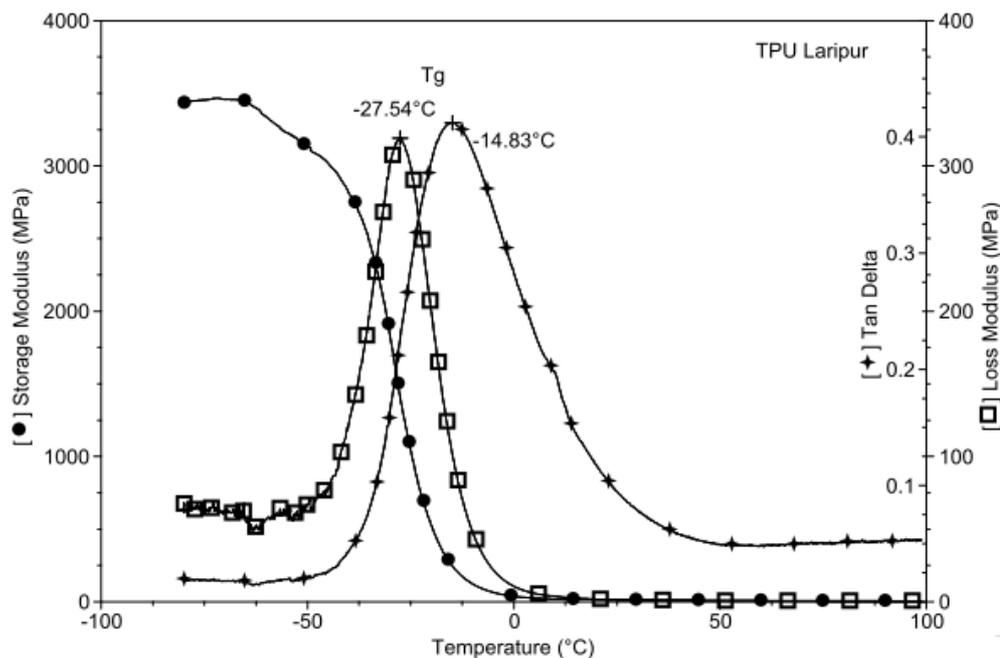


Figura 2.5 DMA di Laripur®: picco di $\tan\delta$ e loss modulus

Le temperature rilevate con DMA sono superiori a quelle registrate con DSC e ciò è naturale dal momento che le due tecniche misurano variazioni di proprietà diverse, che comunque si attuano entrambe durante la transizione di vetrosa; la DSC valuta variazioni di calore specifico, la DMA attivazione di moti macromolecolari che influiscono le proprietà meccaniche.

2.2.4 TPU base PEA

Anche questo poliuretano termoplastico è stato ottenuto dalla sintesi di MDI ma stavolta con un poliolo a base di polietilenadipato (peso molecolare del PEA pari a 172 g/mol) di cui si riporta la formula di struttura in forma polimerica.

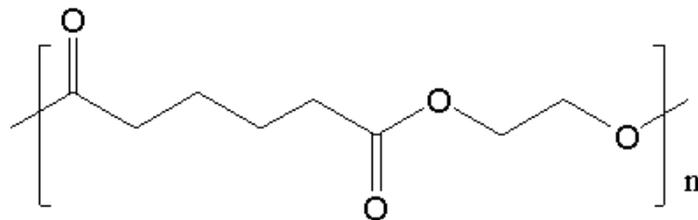


Figura 2.6 Formula di struttura del composto PEA

Come nel caso del TPU base PCL, anche qui il poliolo deve presentare agli estremi della catena dei gruppi -OH che lo rendono reattivo con il MDI .

Qui di seguito i grafici derivanti dalle analisi DSC e DMA eseguite su campioni di TPU base PEA.

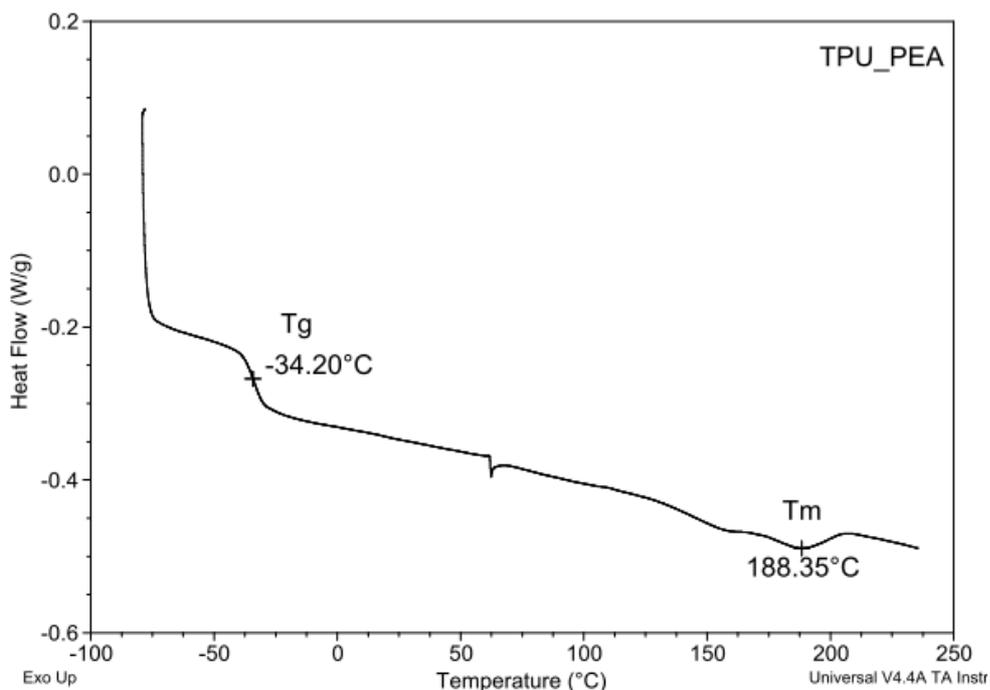


Figura 2.7 DSC del composto TPU_PEA

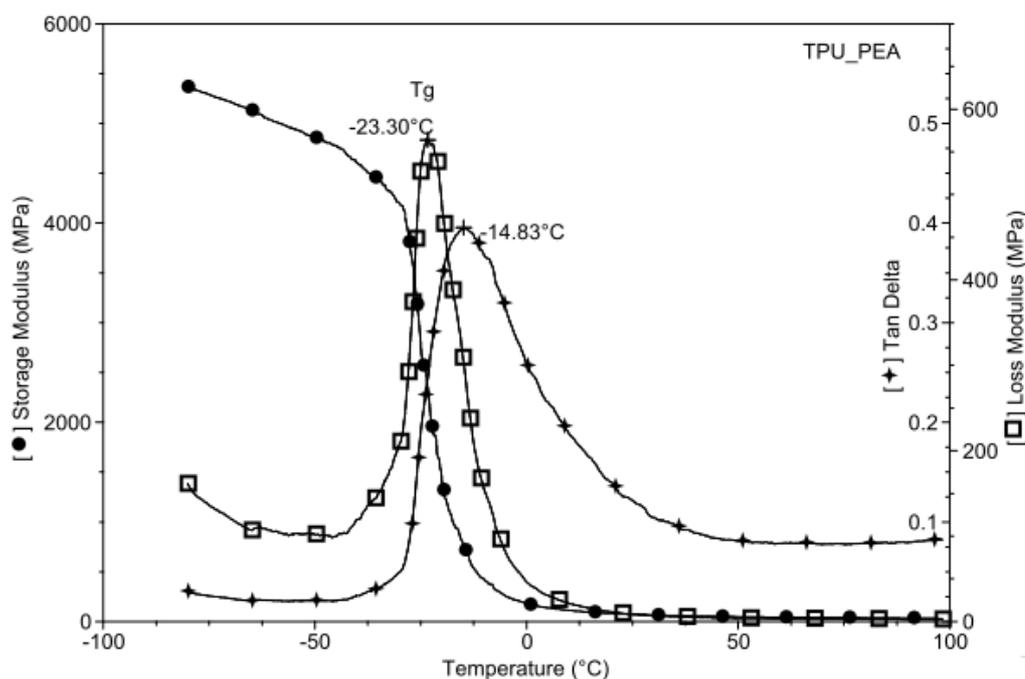


Figura 2.8 DMA del composto TPU_PEA

Come era lecito aspettarsi, si osservi che la T_g rilevata è molto simile a quella registrata per il TPU Laripur[®], essendo lo stesso poliuretano con base diversa. Addirittura nel caso del loss modulus le due misurazioni coincidono.

2.3 Polietilenossido (PEO)

È un polimero lineare ad alto grado di cristallinità (fino al 70-85% del polimero stesso) con una configurazione elicoidale. Viene ottenuto per polimerizzazione del glicole etilenico e dell'etilenossido (epossido). La catena polimerica si può quindi riassumere con l'intercalazione di un ossigeno ogni due metileni.

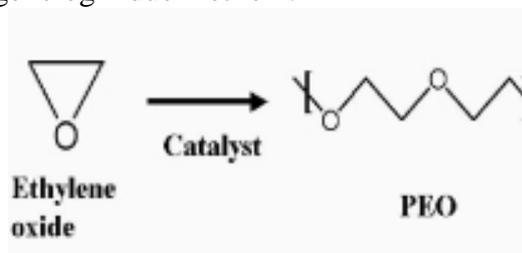


Figura 2.9 Sintesi del polietilenossido

A prima vista, osservando la DSC del PEO, si nota soltanto un picco endotermico molto grande, caratteristico della temperatura di fusione, ma se andiamo a riscaldare il grafico e a farne un ingrandimento si riesce a individuare anche la T_g del materiale. Questa difficoltà

deriva proprio dal fatto che la tecnica DSC è meno adatta a rilevare le temperature di transizione vetrosa.

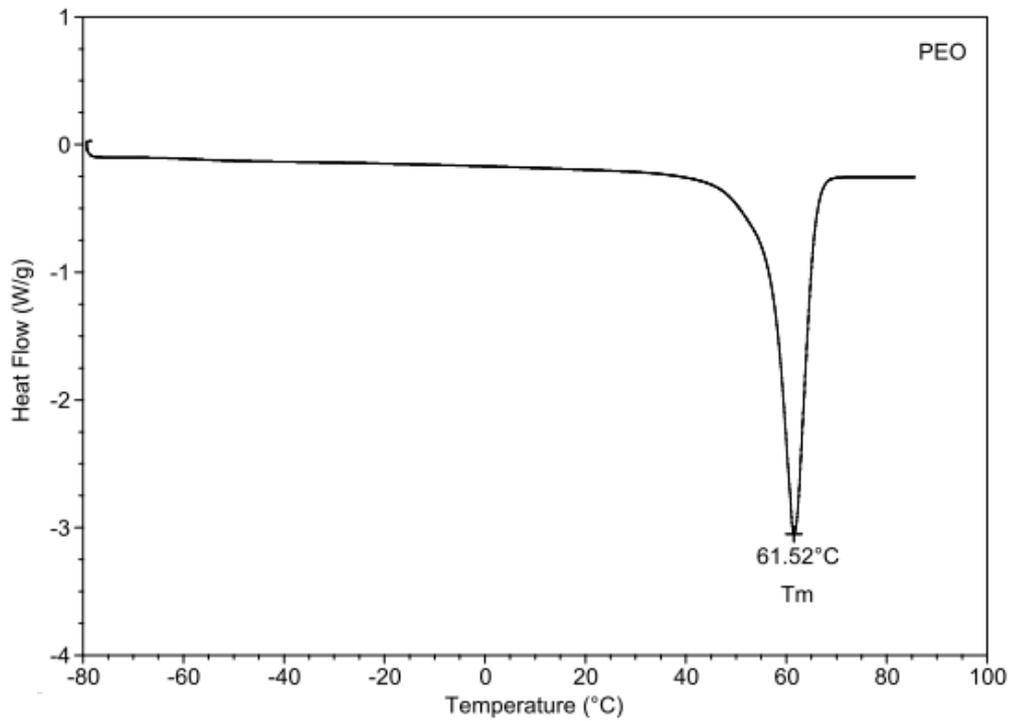


Figura 2.10 DSC del composto PEO

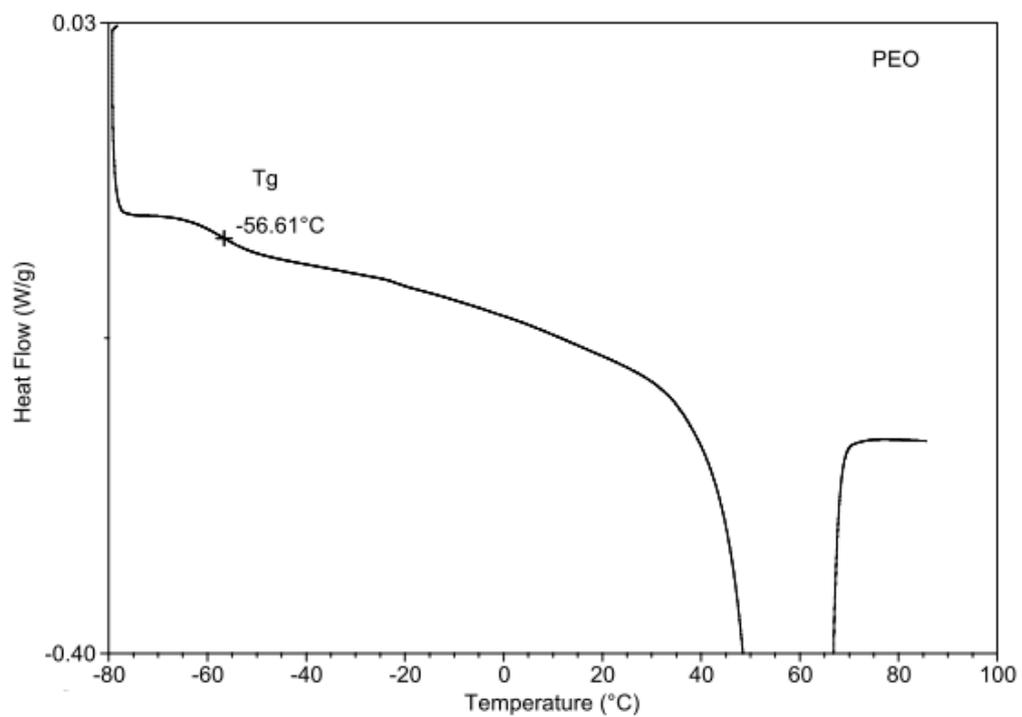


Figura 2.11 DSC del composto PEO focalizzata sulla T_g

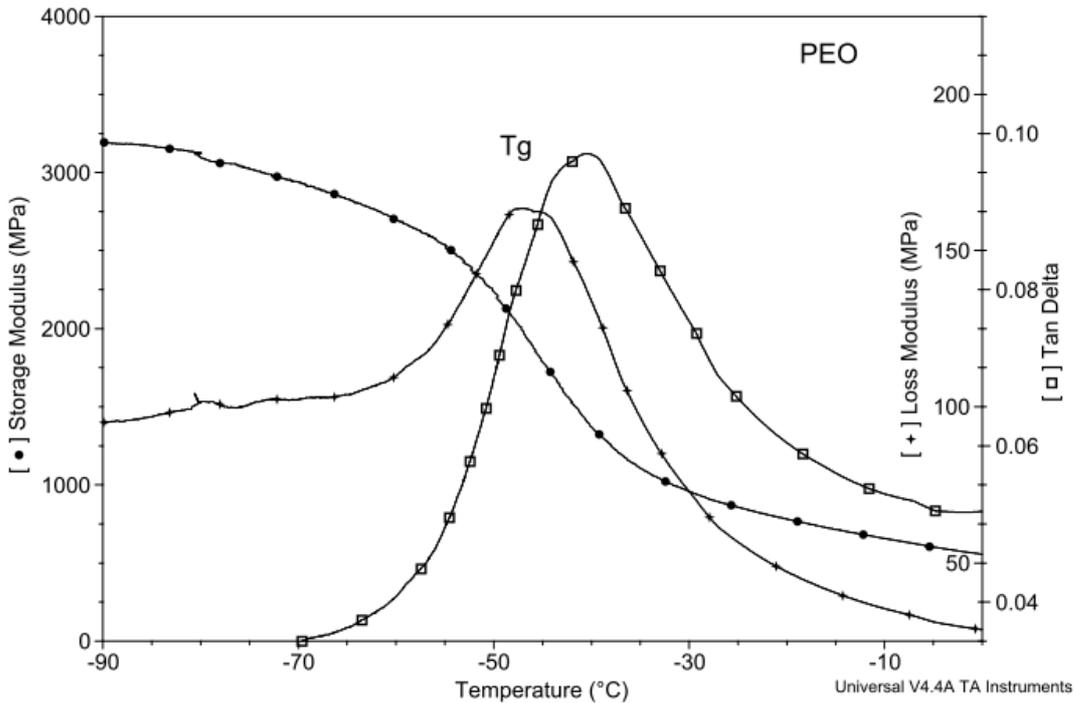


Figura 2.12 DMA del composto PEO

2.4 Acido polilattico (PLA)

Questo composto appartiene alla famiglia dei poliidrossiesteri, è biocompatibile, biodegradabile per idrolisi a 60°C e umidità maggiore del 20%, biorisorbibile, facilmente processabile mentre le proprietà meccaniche variano da quelle di un polimero amorfo a quelle di un polimero semicristallino. Esso viene sintetizzato ad alto peso molecolare tramite polimerizzazione cationica per apertura dell'anello del monomero con l'aiuto di un catalizzatore (zinco, piombo, antimonio ecc..). Esiste in due forme enantiomeriche (L-D) ma soltanto dell'isomero otticamente attivo (L) è possibile ottenere il polimero cristallino che fonde a circa 180°C.

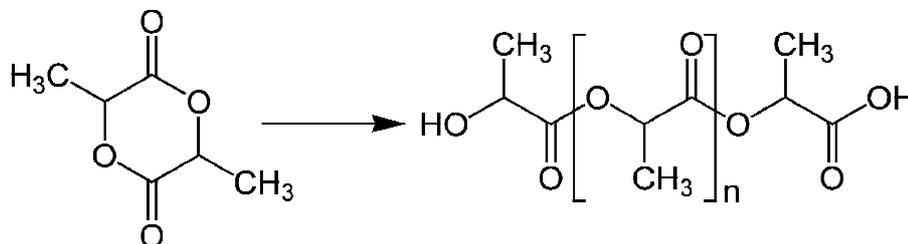


Figura 2.13 Sintesi del PLA

Ha buone proprietà meccaniche con modulo elastico e resistenza rispettivamente in range di 3.2-3.7 GPa e 55-60 MPa anche se in genere è piuttosto rigido e fragile, per questo vengono usati plastificanti in grado di migliorarne la processabilità, flessibilità e duttilità allo stato

vetroso. È particolarmente adatto ad applicazioni biomedicali, essendo un composto normalmente presente nell'organismo e quindi facilmente metabolizzabile.

Analogamente agli altri composti si riportano i grafici di DSC e DMA effettuate sul PLA, volte a caratterizzare il materiale stesso.

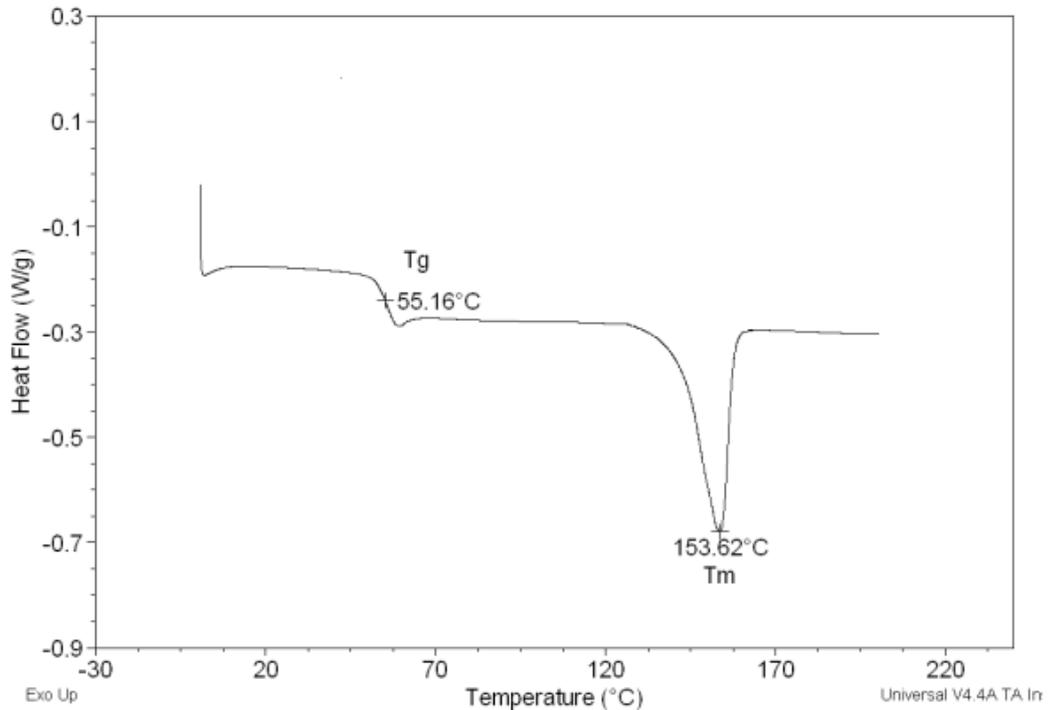


Figura 2.14 DSC del composto PLA

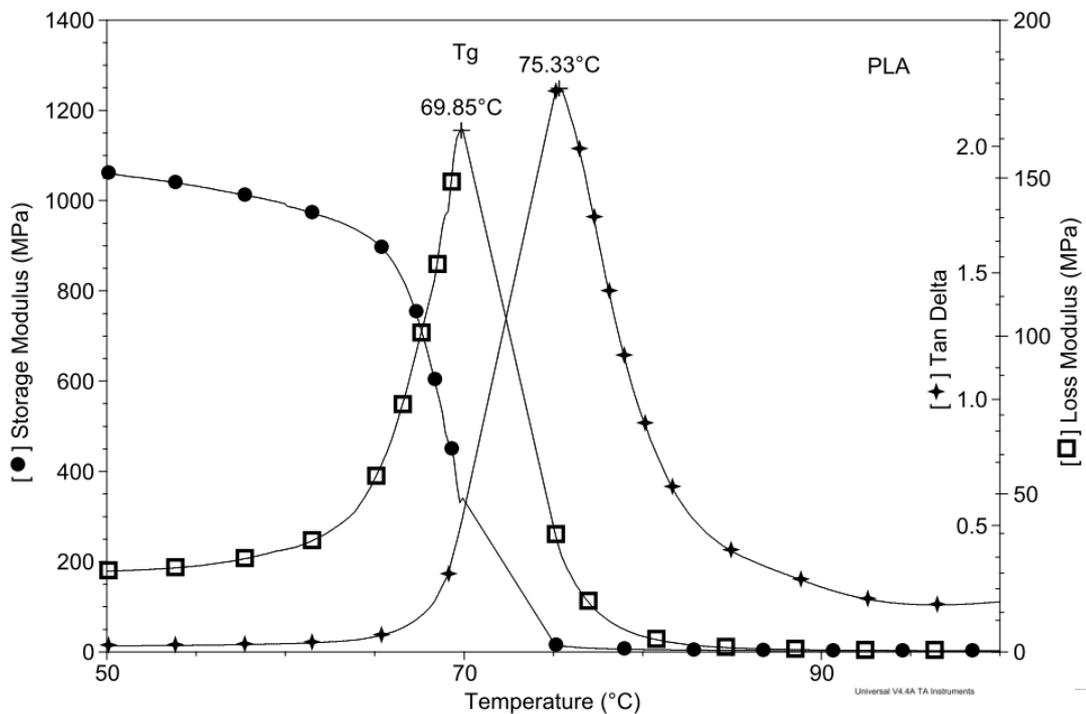


Figura 2.15 DMA del composto PLA

2.5 Polietilenglicole (PEG)

Con PEG e PEO si fa riferimento ad un oligomero o polimero di ossido di etilene. I due nomi sono chimicamente sinonimi, ma storicamente PEG ha la tendenza a fare riferimento a oligomeri e polimeri con una massa molecolare inferiore a 20.000 g / mol, PEO ai polimeri con una massa molecolare superiore a 20.000 g / mol. Il PEG viene preparato per polimerizzazione di ossido di etilene ed è disponibile in commercio in un ampio intervallo di pesi molecolari da 300 g / mol a 10.000.000 g / mol. È un liquido o un solido a basso punto di fusione, a seconda del suo peso molecolare. In questo lavoro sono stati utilizzati due diversi pesi molecolari: 300 g/mol e 1000 g/mol.

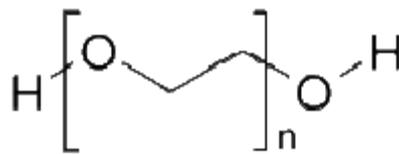


Figura 2.7 Formula di struttura del PEG

Esso viene molto spesso aggiunto come plastificante ad altri materiali, per migliorarne l'allungamento e ridurre la fragilità mantenendo alta la resistenza e la rigidità, a causa dell'abbassamento della temperatura di transizione vetrosa.

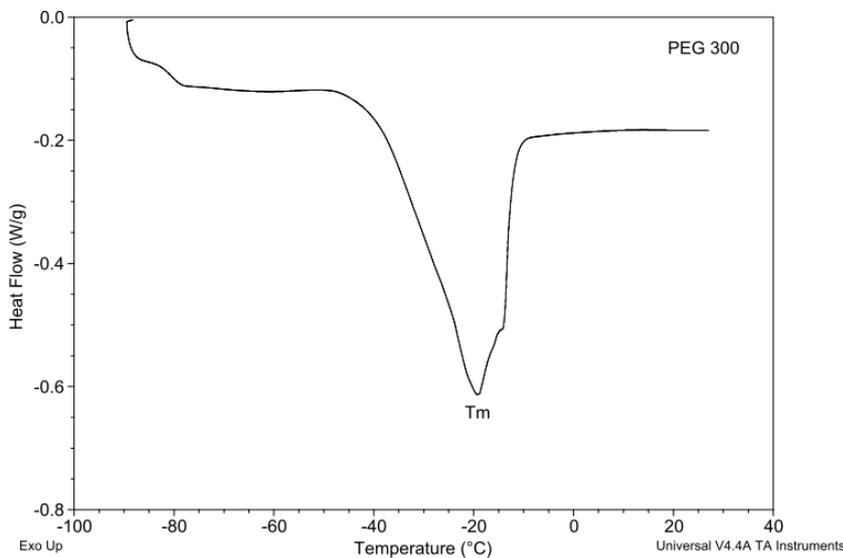


Figura 2.16 DSC del composto PEG con peso molecolare di 300 g/mol

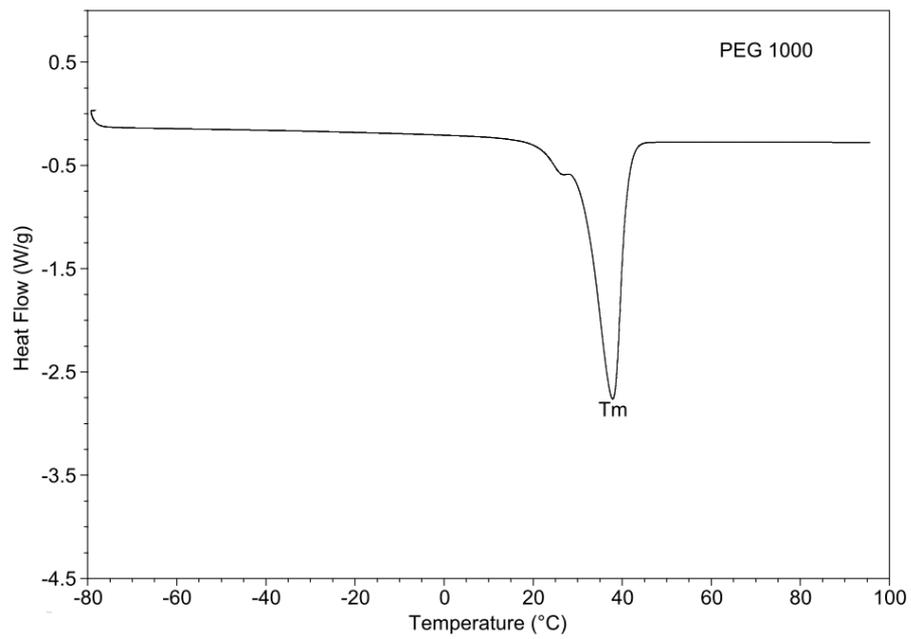


Figura 2.17 DSC del composto PEG con peso molecolare di 1000 g/mol

Come è possibile notare dai grafici delle figure 2.16 e 2.17 il PEG 300 a temperatura ambiente è liquido mentre il PEG 1000 è solido ma fonde a bassa temperatura (circa 40°C).

Capitolo 3

Tecniche di caratterizzazione

In questo capitolo vengono descritte le apparecchiature usate per la caratterizzazione dei materiali usati (componenti puri e miscele ottenute).

3.1 DSC (Calorimetria a Scansione Differenziale)

La Calorimetria a Scansione Differenziale è una tecnica che misura flussi di calore e temperature associate a transizioni del materiale sotto atmosfera controllata. Le informazioni che si possono ricavare tramite analisi DSC non sono riguardanti solo le temperature di transizione ma anche il grado di cristallinità, il calore specifico e l'endotermicità o l'esotermicità delle transizioni stesse. Lo strumento funziona in base alla legge che mette in relazione flusso di calore dQ con la variazione di temperatura dT secondo una legge termica equivalente a quella di Ohm:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dT}{R} \quad (3.1)$$

dove R è la resistenza elettrica del disco termoelettrico.

All'interno della cella di misura vengono posizionate due capsule portacampioni ermetiche in alluminio, termicamente isolate tra loro e contenenti la prima il materiale da caratterizzare e la seconda il riferimento (capsula vuota, quindi non presenta fenomeni eso- o endotermici).

I flussi di calore sono regolati da un computer, il quale fa sì che i due crogiuoli (su cui sono site le capsule portacampioni) si scaldino allo stesso modo, grazie al flusso di corrente elettrica: le transizioni termiche che avvengono nel materiale hanno come conseguenza l'emanazione di flussi di calore endotermici o esotermici. Il computer registra le variazioni di flusso e modifica il riscaldamento in modo da mantenerlo costante col campione di riferimento. Per esempio in corrispondenza della temperatura di fusione il campione da analizzare, per aumentare di 1°C la sua temperatura (proprietà detta capacità termica) assorbirà molto più calore del riferimento e quindi nel diagramma si riscontrerà uno scostamento verso il basso di ΔC_p (differenza tra la capacità termica del riferimento e la capacità termica della cella col campione in esame) in funzione della temperatura.



Figura 3.1 Portacampioni DSC

Le prove vengono eseguite sotto atmosfera inerte (in flusso di azoto) per evitare il rischio di possibili fenomeni ossidativi che potrebbero falsare i risultati delle analisi.

In figura 3.2 è riportata un'apparecchiatura presente in laboratorio, per poter effettuare questo tipo di analisi.



Figura 3.2 Apparecchiatura per analisi DSC, presente in laboratorio usata per caratterizzare i materiali

Di seguito si riporta, a titolo esemplificativo, un grafico tipico di questo analisi e come debba esser letto:

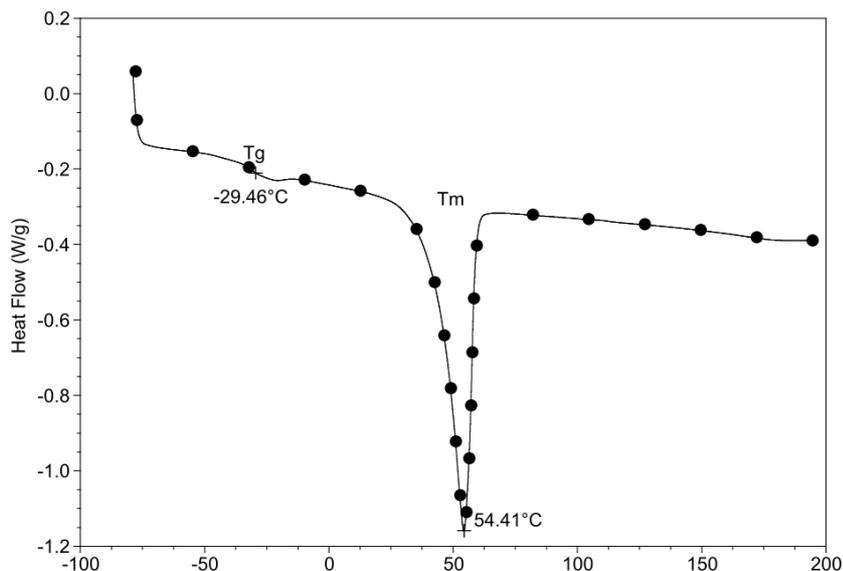


Figura 3.3 Esempio di DSC e sua lettura

In genere nell'analisi DSC vengono effettuati 3 cicli successivi: il primo di riscaldamento per annullare la storia termica del provino (cicli precedenti di riscaldamento, presenza di umidità

ecc.) , un raffreddamento e un altro riscaldamento che risulta essere quello valido per rilevare le proprietà effettive del materiale campione.

La T_g è individuabile in corrispondenza del flesso dello scalino che si ha in conseguenza della variazione di calore specifico alla transizione vetrosa. La fusione del materiale avviene laddove la curva presenta un picco endotermico. La temperatura di picco coincide con la temperatura di fusione mentre l'area del picco è proporzionale al grado di cristallinità del materiale utilizzato. Le due transizioni si manifestano con una morfologia diversa: nel caso della fusione abbiamo una vera e propria transizione termodinamica mentre il passaggio da stato vetroso a gommoso è un fenomeno cinetico. In realtà entrambe possono essere viste come transizioni termodinamiche, rispettivamente di primo e secondo ordine, poiché nel primo caso, al crescere della temperatura, si ha una discontinuità delle proprietà relative alla derivata prima dell'energia libera G , nella seconda delle proprietà relative alla derivata seconda di G .

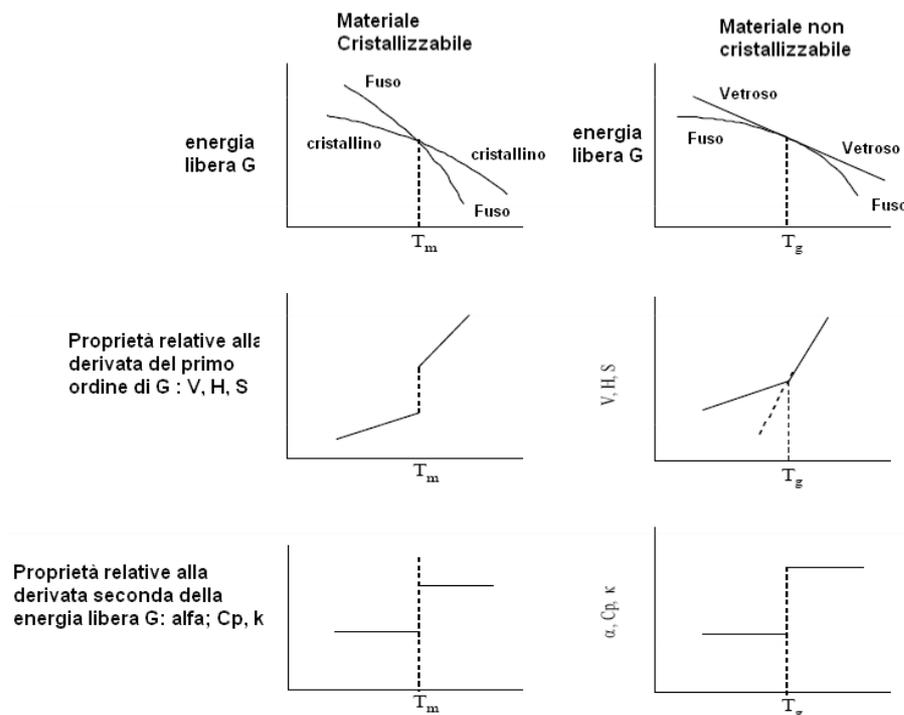


Figura 3.4 Termodinamica della fusione e della transizione vetrosa

3.2 Pressa idraulica

L'apparecchiatura per effettuare lo stampaggio a compressione (*compression molding*) consiste di due piatti termostataati uno dei quali fisso e l'altro mobile. Il piatto mobile è comandato da un sistema oleo-pneumatico con cui è possibile applicare pressioni, nel nostro caso fino a 200 bar. Per raffreddare i piatti ci si serve di un doppio sistema aria-acqua. Tramite pannello di controllo della pressa è possibile monitorare riscaldamento, raffreddamento e pressioni oltre che impostare programmi di stampaggio in più fasi di durata stabilita dall'utente. Tra i piatti della pressa si pongono piastre metalliche sagomate con il

profilo voluto dal provino o anche due semplici piastre quadrate tra le quali interporre il materiale, qualora non si richiedesse una forma del provino particolare. La concomitante azione di temperatura e pressione porta a fusione il polimero prima di favorire il riempimento dello stampo. Effettuato il raffreddamento all'interno della pressa, si potrà estrarre il materiale.



Figura 3.5 Pressa P200P utilizzata in laboratorio

3.3 DMA (Analisi Dinamico Meccanica)

Le proprietà dinamico meccaniche vengono studiate quantitativamente tramite apparecchiatura DMA con la quale viene applicata una sollecitazione sinusoidale al provino e una rampa di temperatura. Ciò che si analizza è la risposta del materiale a questa forza e da questa tutta una serie di informazioni come la viscosità, il modulo elastico, la temperatura di transizione T_g o il recupero della forma, studiando così particolari moti delle catene polimeriche. L'apparecchio usato in questo lavoro è una DMA 2980 della T.A. Instruments. Per portare il provino a temperature inferiori a quella ambiente si è fatto uso di azoto liquido.



Figura 3.5 a)DMA presente in laboratorio e b)clamp utilizzata per le prove a trazione di film

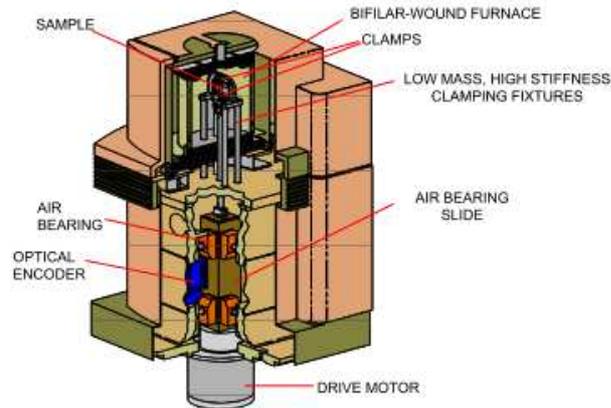


Figura 3.6 Schematizzazione dell'interno della DMA

Il campione può subire sollecitazioni di trazione, flessione o torsione. Quando il materiale è soggetto a una deformazione sinusoidale del tipo:

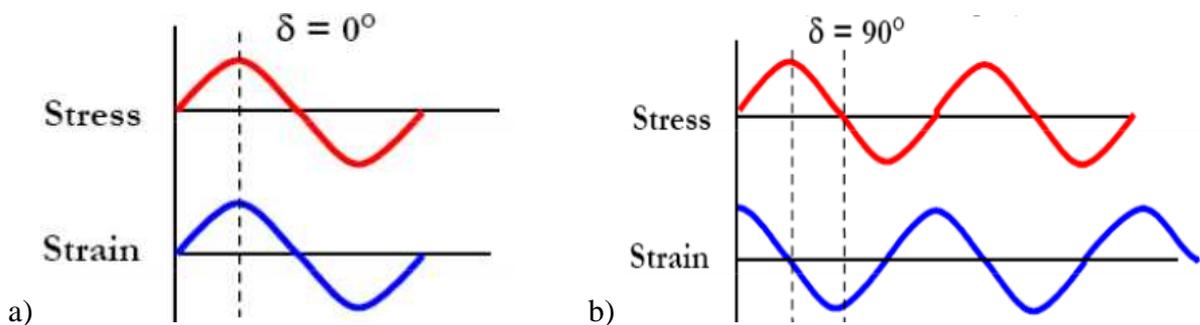
$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (3.2)$$

lo sforzo σ ad essa legato, è sfasato di un angolo δ rispetto alla deformazione imposta:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (3.3)$$

A seconda del materiale con cui si ha a che fare e della temperatura di prova, si ha una diversa risposta alla sollecitazione con diversi valori dell'angolo di sfasamento δ :

- $\delta = 0^\circ$, deformazione in fase con lo sforzo applicato, se il materiale si comporta come solido perfettamente elastico;
- $\delta = 90^\circ$, deformazione in opposizione di fase rispetto allo sforzo applicato, se il materiale si comporta come fluido perfettamente viscoso.
- δ variabile tra 0° e 90° quando il materiale è un sistema viscoelastico come sono solitamente i polimeri.



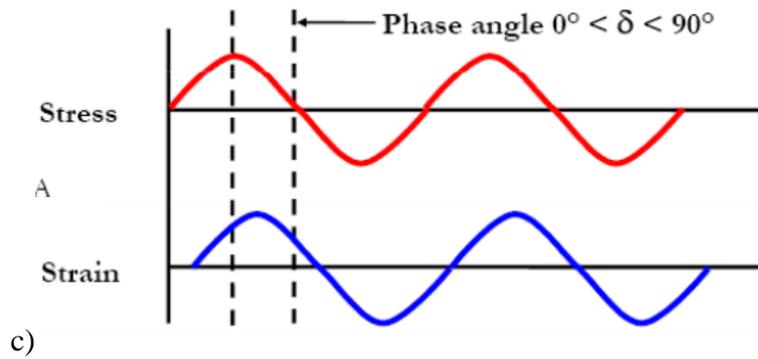


Figura 3.7 Differenza di fase δ fra curva sinusoidale di sforzo σ e deformazione ε in caso di: a)risposta elastica, b)risposta viscosa, c)risposta viscoelastica

Sviluppando la (3.3) con le tradizionali relazioni trigonometriche si ottiene:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos \delta + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin \delta \quad (3.4)$$

dove la risposta del materiale è frutto di due contributi, uno in fase con la deformazione che rappresenta la parte elastica della risposta alla sollecitazione e uno in quadratura, corrispondente alla parte tipica del fluido viscoso. Se si definisce *storage modulus* (E'), ovvero la misura dell'elasticità del materiale, e *loss modulus* (E''), l'abilità del materiale nel dissipare energia, come:

$$E' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \cos \delta \quad (3.5)$$

$$E'' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \sin \delta \quad (3.6)$$

è possibile ricavare un parametro importante, detto $\tan \delta$, un fattore di perdita che quantifica l'isteresi tipica dei fenomeni viscoelastici, cioè la dissipazione di energia di deformazione e quindi il ritardo nella risposta del materiale a tale deformazione:

$$\tan \delta = E'' / E' \quad (3.7)$$

Fare un'analisi DMA significa ricavare gli andamenti di *storage modulus*, *loss modulus* e $\tan \delta$ le cui variazioni, in funzione della temperatura corrispondono a variazioni di fase o di struttura del polimero. Effetti di risonanza che si instaurano tra la sollecitazione imposta e i moti molecolari che si attivano a determinate temperature producono i picchi nell'andamento di *loss modulus* e $\tan \delta$. Questi moti molecolari prendono il nome di transizioni termiche, la più importante delle quali è certamente la temperatura di transizione vetrosa (T_g). Essa è la temperatura minima alla quale sono possibili movimenti coordinati di catena e segna il passaggio del polimero dallo stato vetroso a quello gommoso. Quindi la T_g verrà misurata in corrispondenza dei picchi di *loss modulus* e $\tan \delta$, laddove lo *storage modulus* subisce un brusco calo. In quest'ultimo si possono individuare due plateau, quello precedente la transizione segna il valore di E_{glassy} , cioè il modulo elastico al di sotto della T_g , quello seguente di E_{rubbery} , cioè il modulo al di sopra della T_g . Si noti, inoltre, nel seguente grafico

ottenuto da DMA come il picco di loss modulus sia generalmente 10-20°C inferiore a quello della $\tan\delta$.

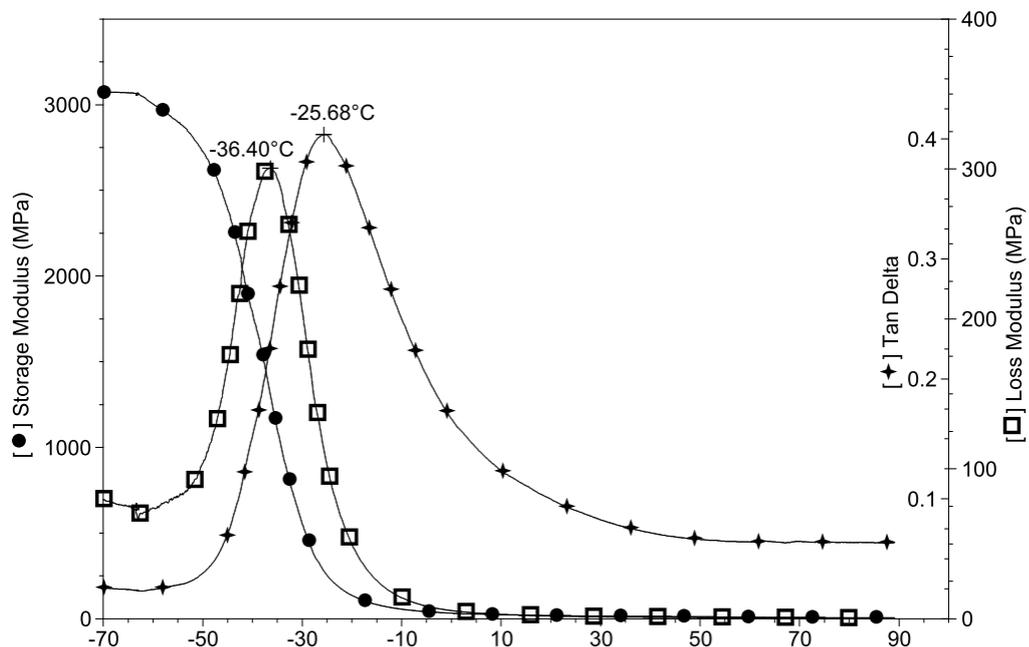


Figura 3.8 Esempio di grafico ottenuto mediante DMA

Oltre a questa funzione, la DMA è stata sfruttata, nel presente lavoro, in modalità controllo di forza per analizzare e quantificare l'effetto di memoria di forma attraverso prove di trazione a forza costante e cicli termo meccanici programmati secondo modalità che verranno descritte in seguito.

3.4 Plastografo Brabender®

Il plastografo Brabender® è un reometro di coppia, per scopi applicativi, di simulazione o ricerche di laboratorio. Lavorando con circa 50 grammi di materiale è l'unità ideale per i test atti alla misurazione delle proprietà reologiche del materiale e alla raccolta di dati da utilizzare successivamente in macchinari importanti più complessi come mixer o estrusori mono o bivate. Dispone di un motore da 3kW, un misuratore di coppia, fino a 150 Nm, e di un modulatore di velocità per variare i giri del rotore fra 1 e 150rpm. Quattro termocoppie permettono di controllare e memorizzare la temperatura del fuso. Tramite l'interfaccia collegata al computer si possono ottenere grafici che hanno in ascissa il tempo e in ordinata la coppia e/o la temperatura.

Con questo macchinario si ottengono informazioni sui tempi di lavorazione, sulle temperature e sulle coppie sopportabili dal materiale prima di arrivare al degrado dello stesso. Consente inoltre di miscelare in maniera decisa piccole quantità di materiale senza ricorrere a macchinari più complessi come gli estrusori.



Figura 3.9 Plastografo Brabender®

Nella figura 3.10 si può osservare un tipico grafico che appare al computer collegato al plastografo, durante la miscelazione dei due componenti del blend. Sull'asse delle ascisse la durata della prova mentre in ordinata si hanno momento torcente e temperatura. Nella prima fase di introduzione del materiale la temperatura scende mentre il momento sale rapidamente a causa dello sforzo compiuto dalle viti quando il materiale non è ancora fuso. Giunti a fusione, i due parametri si stabilizzano e se tale stabilizzazione permane significa che la fusione ha coinvolto tutto il materiale. Un tempo di permanenza totale intorno ai 12 minuti si è rivelato essere ottimo per evitare il degrado, delle miscele prodotte, all'interno del plastografo.

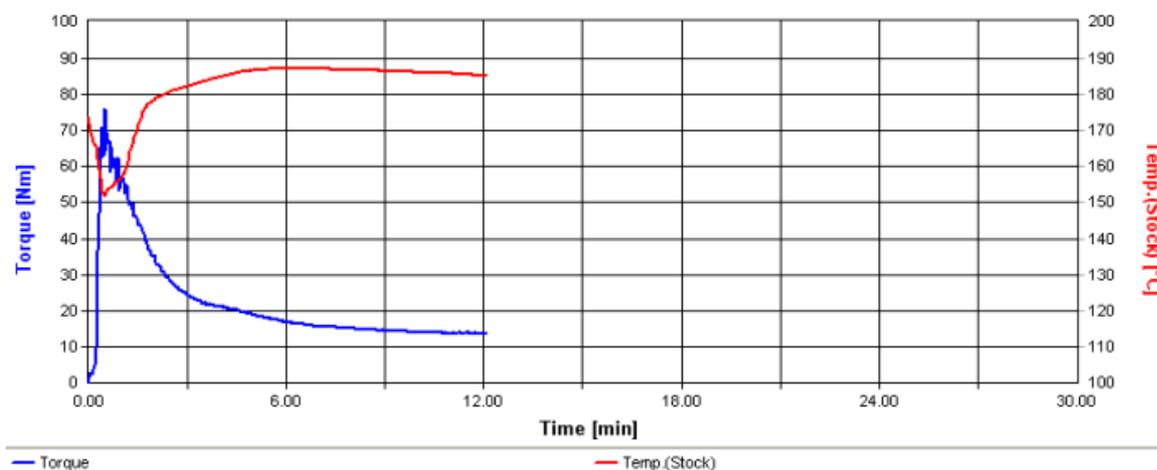


Figura 3.10 Esempio di grafico durante miscelazione al plastografo

Capitolo 4

Switch mediante temperatura di fusione: blend TPU/PEO

In questo capitolo l'obiettivo è illustrare i risultati della caratterizzazione di miscele binarie contenenti poliuretani termoplastici (TPU) a base policaprolattone (Laripur[®]) o a base polietilenadipato (TPU-PEA), miscelati con polietilenoossido (PEO) e evidenziarne le loro proprietà di memoria di forma.

In maniera particolare se ne sono ricavate le proprietà termo-meccaniche mediante analisi DSC e DMA. Queste hanno permesso di individuare temperatura di fusione e di transizione vetrosa dei blend, necessarie per determinare l'intervallo di temperature di switch e di memorizzazione della forma, oltre che per programmare il fenomeno di recupero.

Sempre osservando gli esiti di suddette analisi:

- si è controllato se i due componenti fossero tecnologicamente miscibili o meno;
- si è studiata la T_m in relazione alla temperatura di cristallizzazione T_c e si è andati a vedere se il sistema era miscibile anche da un punto di vista termodinamico, oltre che tecnologico;
- infine sono state analizzate le proprietà di memoria di forma in termini di programmabilità, mantenimento e recupero della forma permanente, servendosi ancora una volta di analisi DMA, in funzione di composizione e temperatura di deformazione.

4.1 Blend polimerici Laripur[®]-PEO

I risultati delle analisi DSC dei blend Laripur[®]-PEO di diversa composizione sono riportati in figura 4.1.

Le miscele sono state prodotte tutte nelle stesse condizioni di lavorazione al plastografo Brabender:

- temperatura di lavorazione pari a 175°C;
- tempo di permanenza nel plastografo pari a 12 min;
- velocità di rotazione delle viti 50 rpm.

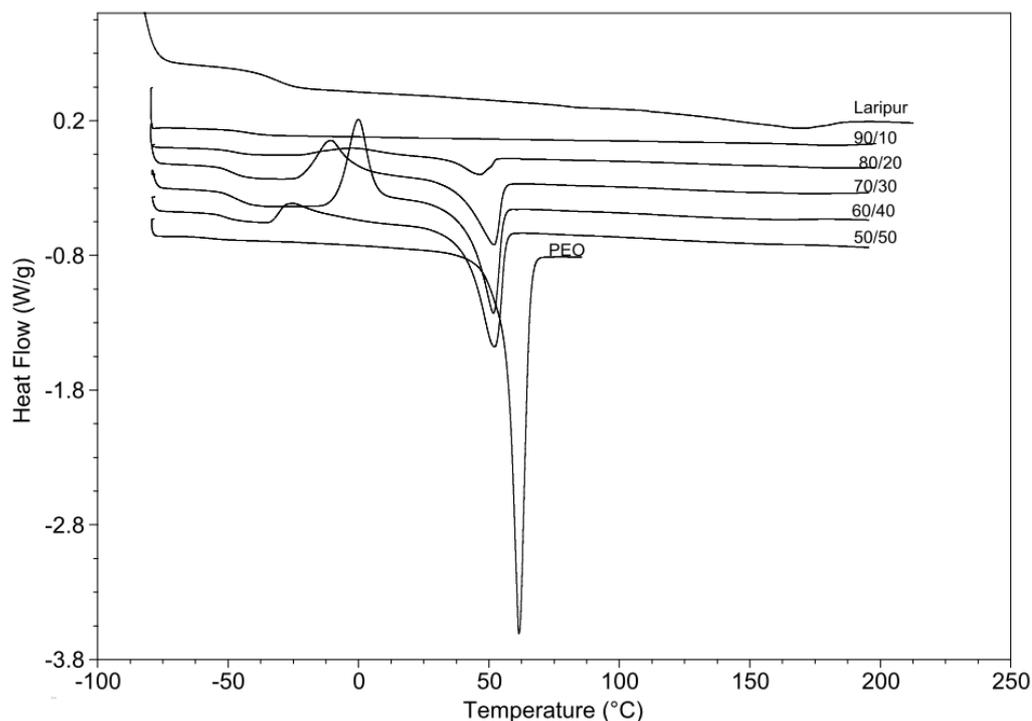


Figura 4.1 DSC delle miscele Laripur-PEO e dei puri per determinare T_m

Sono state effettuate delle analisi DSC nel range da -80°C a 200°C a una velocità di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ tranne la 80/20, analizzata a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ poiché questa non mostrava alcun picco a velocità maggiori. Dai risultati ottenuti si può osservare una stretta relazione tra composizione della miscela e temperatura di fusione del PEO nel blend: quest'ultima ha una certa tendenza a diminuire all'aumentare del contenuto di TPU in miscela. Inoltre il picco di fusione del PEO, al crescere di TPU, risulta meno accentuato, e quindi la sua area meno estesa, data la minor quantità di fase cristallina che fonde a questa temperatura, ovviamente correlabile alla minor quantità di PEO presente nel blend. In tre delle miscele esaminate è possibile rilevare anche picchi esotermici dovuti principalmente a fenomeni di ricristallizzazione che verranno accuratamente affrontati nel capitolo successivo. Nella miscela 90/10 risulta pressoché impossibile rilevare in maniera precisa la temperatura di fusione a causa dell'esigua quantità di PEO presente.

Più difficile è ricavare la temperatura di transizione vetrosa (T_g), per cui, per questo studio, si sono utilizzati i risultati delle analisi DMA sugli stessi campioni. Questa tecnica è infatti più adatta a tale scopo rispetto alla DSC in quanto è molto più sensibile di essa.

L'analisi è stata effettuata in un range di temperature da -80°C a 90°C a una velocità di $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ su film rettangolari ricavati dalle miscele sottoposte a stampaggio per compressione.

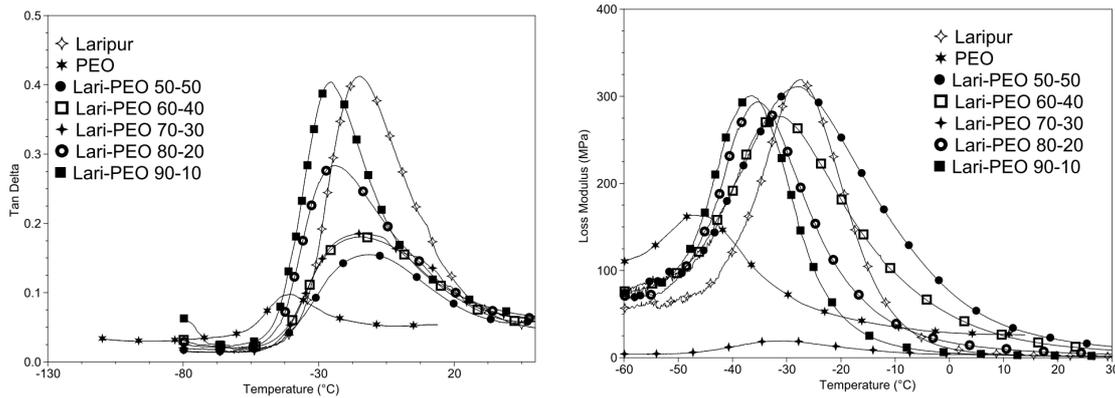


Figura 4.2 DMA di PEO, TPU (Laripur) e blend TPU/PEO: picchi di Tan delta e Loss modulus per determinare T_g

Tabella 4.1 Valori di T_m e di T_g (espresse in °C) delle miscele Laripur-PEO determinate mediante differenti analisi : DSC e DMA.

Tipo analisi	DSC		DMA	
	$T_{m, PEO}$ (T_{trans})	$T_{m, TPU}$ (T_{perm})	T_g da $\tan\delta$	T_g da loss modulus
PEO	62		-41	-47
50/50	54	170	-11	-28
60/40	52	170	-13	-32
70/30	50	170	-17	-30
80/20	47	170	-24	-36
90/10	Non rilevabile	170	-25	-36
Laripur [®] TPU		170	-15	-28

Dalle analisi delle curve DMA si può osservare che le miscele presentano una sola T_g per cui si può affermare che sussiste la miscibilità tecnologica dei due componenti della miscela, e quindi che la dispersione è avvenuta su scala nanometrica (raggio di girazione molecolare minore di 15 nm). Ciò è deducibile anche dalla derivata prima e seconda delle curve di $\tan\delta$ e loss modulus. In caso contrario si sarebbero registrate due distinte T_g indipendenti dalla composizione del blend. In tabella 4.1 T_{perm} rappresenta la temperatura di transizione più alta della fase congelante e responsabile della fissazione della forma permanente mentre T_{trans} è una temperatura di transizione più bassa, tipica della fase termicamente reversibile, che permette la funzione di switch molecolare.

Pur essendo facile da misurare, sulla misura della T_g delle miscele esistono delle incertezze intrinseche, in quanto essa non è sensibile alla presenza di un secondo componente in miscela in percentuale in peso inferiore a 10 (questo è il motivo per cui prendiamo in considerazione miscele che abbiano almeno il 10% in peso di fase soft) ed è valida solo per miscele contenenti polimeri le cui T_g differiscono di almeno 10°C. In ogni caso va precisato che la T_g non è sensibile tanto alla miscibilità termodinamica, quanto più al grado di dispersione, come dimostrato da Schultz e Young (1980). Per verificare che questi componenti fossero effettivamente termodinamicamente miscibili si è effettuata l'analisi del melting point depression.

4.1.1 Melting point depression

La compatibilità tra il poliuretano termoplastico (Laripur[®]) e il polietilenoossido (PEO) è stata verificata tramite analisi dell'abbassamento della temperatura di fusione (melting point depression) del PEO in miscela rispetto a quella del puro. Tale abbassamento è spiegato dalla diminuzione del potenziale chimico del polimero (cristallino) quando ad esso viene aggiunto un diluente miscibile. Precisamente si ha un abbassamento dell'*equilibrium melting point*. Secondo la teoria di Flory-Huggins, il *melting point depression* ΔT_m^0 è dato da:

$$\Delta T_m^0 = T_m^{0'} - T_m^0 = -B_{12} \frac{V_{2u}}{\Delta H_f^0} T_m^0 \phi_1^2 \quad (4.1)$$

T_m^0 : equilibrium melting point del blend;

$T_m^{0'}$: equilibrium melting point del componente cristallizzabile puro;

ΔH_f^0 : calore di fusione di un cristallo perfetto per mole di unità ripetitiva;

V_{2u} : volume molare dell'unità ripetitiva;

Φ_1 : frazione volumetrica del componente in miscela;

B_{12} : densità di energia d'interazione tra i due polimeri.

Per il calcolo esatto del parametro B bisogna determinare in maniera esatta le temperature del *melting equilibrium*, tramite l'approccio di Hoffman e Weeks. (Hoffman, J. D., and Weeks, J. J., 1962). Esso consiste nell'individuare il punto d'intersezione tra la retta di equazione $T_c = T_m$ (dove T_c è la temperatura di cristallizzazione isoterma a cui è stato sottoposto il campione, T_m corrisponde a T_m^0 e $T_m^{0'}$ a seconda che si parli della miscela o del componente cristallizzabile puro) e la retta che fitta le temperature di fusione sottoposte a diverse isoterme di cristallizzazione. Un limite, però, di questo metodo, è che T_m^0 dipende sia dalla temperatura che dal tempo di ricristallizzazione.

Il ciclo di analisi effettuato consiste in:

- fusione del PEO puro o delle miscele a 100°C per 3 minuti;
- raffreddamento e isoterma ad una temperatura compresa tra 20°C e 40°C in modo da consentire la completa cristallizzazione;
- riscaldamento (velocità di 20°C/min) fino a 120°C per portare nuovamente a fusione il campione.

Osservando il grafico corrispondente, la temperatura registrata al picco di fusione rappresenta la T_m mentre la temperatura di isoterma è la temperatura definita come T_c . In figura 4.3, ad esempio, il valore di T_m è pari a 25°C (valore corrispondente al picco di fusione a 158,5 min) mentre T_c è pari a 20°C.

Le isoterme sono state eseguite a diversi valori di T_c (in un range che va da 20°C a 40°C) per lo stesso campione e mantenute per diversi tempi (150, 300, 500 minuti). Si sono ottenuti

diversi valori di T_m in funzione di T_c e sono stati fittati linearmente (metodo numerico della minimizzazione degli scarti al quadrato) in maniera tale da rintracciare la retta che intersechi la retta di equazione $T_c=T_m$ e permetta di stabilire le temperature di fusione all'equilibrio (cioè T_m^0 e $T_m^{0'}$).

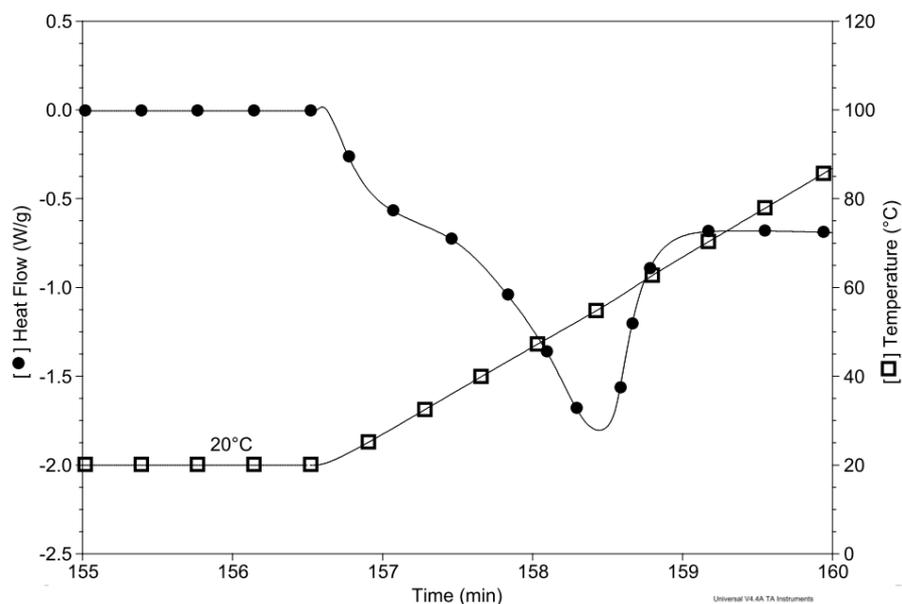


Figura 4.3 DSC con isoterma e rampa di riscaldamento per determinare T_m (T_m^0 e $T_m^{0'}$ a seconda che si parli del blend o del puro) in funzione di T_c .

Le miscele analizzate presentano le seguenti composizioni (rapporto in peso di Laripur[®] e PEO rispettivamente): 50/50, 60/40, 70/30, 80/20; per il 90/10 è stato impossibile ottenere dati perchè nessuna durata dell'isoterma permetteva di avere una cristallizzazione che portasse, al riscaldamento, a un picco di fusione rilevabile. Dalle analisi effettuate, per una stessa composizione della miscela, si possono fare alcune osservazioni:

- le T_m registrate, per uno stesso tempo di isoterma, aumentano con la T_c ;
- i picchi di fusione, a parità di durata dell'isoterma, sono meno evidenti al crescere di T_c .

Ciò si verifica per il fatto che la cristallizzazione di un polimero semicristallino non è un fenomeno attivato termicamente, perché all' aumentare di T_c la cristallizzazione risulta meno efficace, in quanto, per compiersi, richiede un certo grado di sottoraffreddamento rispetto a T_m . Maggiore è quest'ultimo, maggiore è il grado di cristallizzazione, pur restando sopra la T_g , dove la cristallizzazione è controllata dalla diffusione. Ecco perché, quando sono state effettuate le analisi a T_c alte, in certi casi, per rilevare il picco di fusione, si è dovuti ricorrere a isoterme superiori ai 150 min. Infatti l'estensione del picco di fusione, registrato tramite DSC, è direttamente proporzionale al grado di cristallizzazione. In altre parole la situazione per cui $T_c=T_m$ è in realtà inattuabile: essa si potrebbe realizzare solo in presenza di cristalli di

dimensioni grandissime (teoricamente infinite), in modo da minimizzare effetti superficiali, e privi di difetti ma come è noto non esistono polimeri perfettamente cristallini, quindi tale condizione è raggiungibile solo tramite modelli teorici.

Una volta determinate T_m^0 e $T_m^{0'}$ dall'intersezione delle rette, si va a calcolare il parametro β dall'equazione di Hoffman e Weeks che lega l'equilibrium melting point alle misure sperimentali:

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{1}{2\beta}\right) + \frac{T_c}{2\beta} \quad (4.2)$$

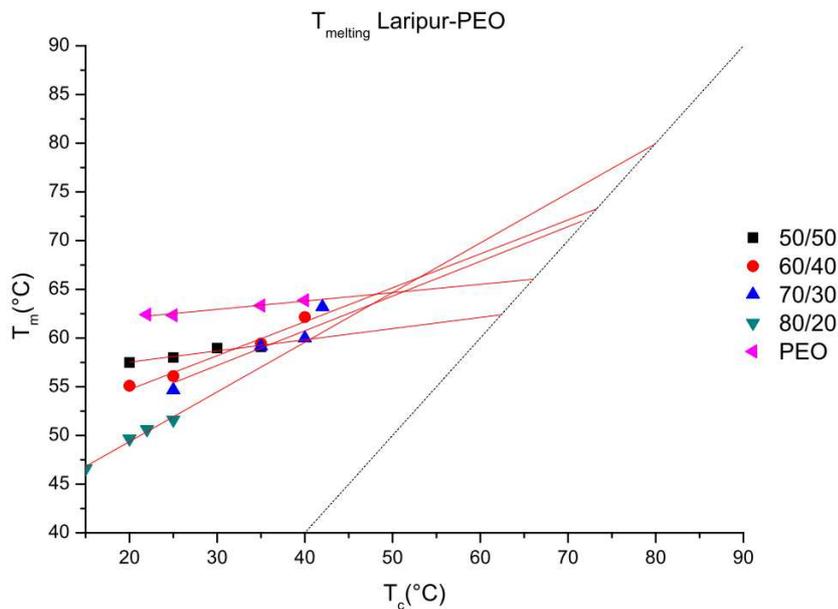


Figura 4.4 Determinazione melting point depression delle miscele Laripur-PEO

L'approccio del *melting point depression* è stato intrapreso al fine di determinare se i componenti del blend siano o meno miscibili termodinamicamente. L'analisi DMA ci ha permesso di stabilire che essi sono miscibili tecnologicamente, cioè che il materiale è miscibile per domini molecolari con raggio di girazione inferiore a 15nm. Questo approccio, invece ci dovrebbe dire che essi lo sono per domini con raggio di girazione inferiore ai 10nm. Il raggio di girazione molecolare è così definito dalla meccanica classica:

$$R_g^2 = \frac{1}{n+1} \sum_{i=0}^n \rho_i^2 \quad (4.3)$$

dove ρ_i è il modulo del vettore che unisce il centro di massa della catena con i singoli gruppi monomerici costituenti la catena principale A_0, A_1, \dots, A_{n+1} .

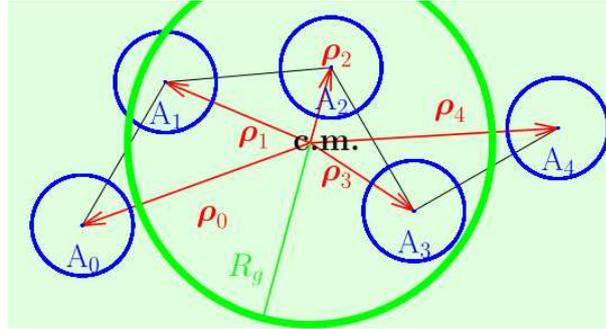


Figura 4.5 Schematizzazione del raggio di girazione molecolare

La miscibilità è verificata da un abbassamento del punto di fusione all'equilibrio ($\Delta T_m^0 > 0$) in quanto il sistema è caratterizzato da un valore negativo del parametro di Flory-Huggins. Tradizionalmente la densità di energia d'interazione tra i due polimeri viene indicata dal parametro χ_{12} . Al suo posto può venire usato il parametro B_{12} che è collegato al precedente da questa relazione:

$$\chi_{12} = \frac{B_{12}V_{2u}}{RT} \quad (4.4)$$

Il melting point depression è direttamente correlato al parametro di Flory-Huggins χ_{12} ed è una misura della miscibilità dato che esso è negativo ogniqualvolta un blend risulti miscibile. Una mancanza di melting point depression fa sì che questo sia nullo. Infatti al secondo membro dell'equazione sopra troviamo che le grandezze V_{2u} , ΔH_f^0 , T_m^0 , Φ_1^2 hanno valore positivo, quindi se anche ΔT_m^0 è positivo, per avere miscibilità termodinamica, B deve essere negativo.

Tabella 4.2 Equilibrium melting point, melting point depression, parametro β dell'equazione della retta che fitta i dati ottenuti e parametro B di Flory-Huggins.

Blend (TPU Laripur - PEO)	β	T_m^0	ΔT_m^0	B
50/50	2.25	62.39	3,64	<0
60/40	1.44	73.26	-7.23	>0
70/30	1.40	71.57	-5.54	>0
80/20	1.98	79.91	-13.88	>0

Come si può notare dalla tabella solo la miscela di composizione 50/50 si può ritenere miscibile termodinamicamente visto che le altre tre danno un $\Delta T_m^0 < 0$. Quindi le miscele con meno del 50% di PEO non risultano termodinamicamente miscibili. La temperatura di fusione di equilibrio del PEO (T_m^0) è pari a 66,03 °C.

4.2 Blend polimerici TPU_PEA-PEO

Come nel caso precedente, per i blend TPU_PEA-PEO sono state condotte analisi DMA e DSC di cui vengono riportati i rispettivi grafici. Le miscele sono state tutte prodotte in queste condizioni:

- temperatura di lavorazione pari a 175°C;

- tempo di permanenza nel plastografo pari a 13 minuti;
- velocità di rotazione delle viti pari a 50rpm;

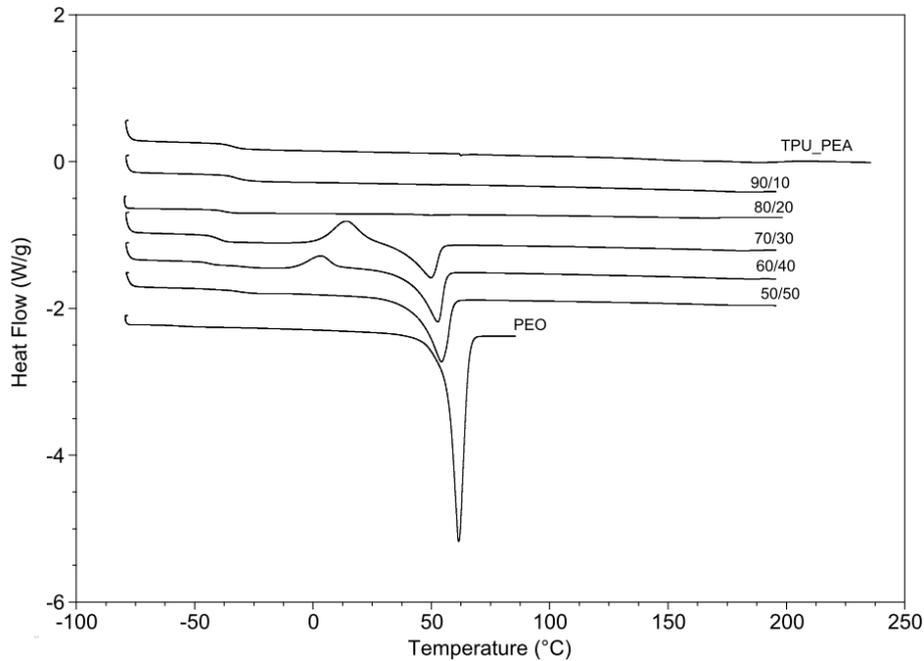


Figura 4.6 DSC delle miscele TPU_PEA-PEO e dei puri per determinare T_m

Dalle DSC effettuate si nota che vi è una relazione tra la composizione della miscela e la temperatura di fusione del PEO, cioè quest'ultima diminuisce all'aumentare di percentuale in peso di poliuretano. Non sono rilevabili le temperature di fusione per le miscele 80/20 e 90/10. Inoltre risulta invariata la temperatura di fusione del TPU_PEA in miscela.

Per rilevare la T_g delle diverse miscele, come già detto, si è utilizzata l'analisi DMA di cui vengono riportati i grafici.

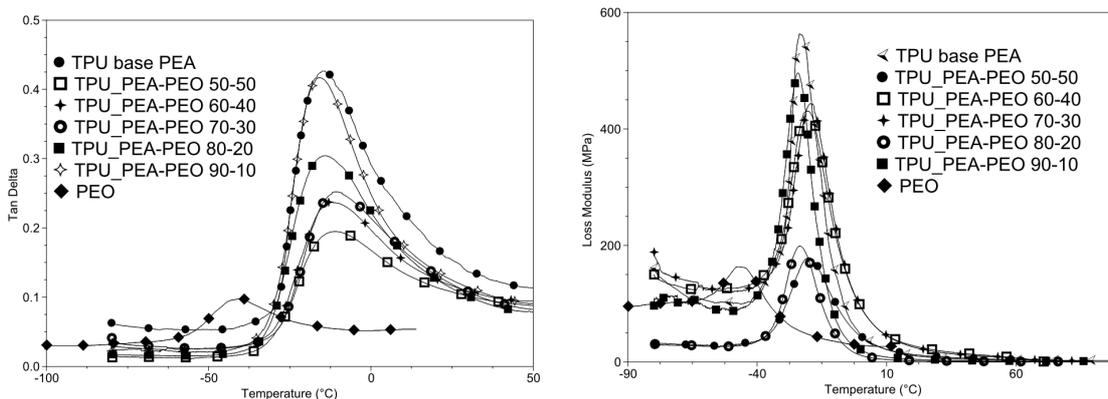


Figura 4.7 DMA di PEO, TPU e blend TPU/PEO: picchi di Tan delta e Loss modulus per determinare T_g

Tabella 4.3 Valori di T_m e di T_g (esprese in °C) delle miscele TPU_PEA-PEO determinate mediante differenti analisi : DSC e DMA.

Tipo analisi	DSC		DMA	
	$T_{m, PEO}$ (T_{trans})	T_{m, TPU_PEA} (T_{perm})	T_g da $\tan\delta$	T_g da loss modulus
PEO	62		-41	-47
50/50	54	188	-11	-20
60/40	53	188	-12	-21
70/30	50	188	-11	-20
80/20	Non rilevabile	188	-14	-24
90/10	Non rilevabile	188	-16	-27
TPU_PEA		188	-15	-23

Dalle analisi delle curve DMA si può osservare che le miscele presentano una sola T_g per cui si può affermare che sussiste la miscibilità tecnologica dei due componenti della miscela, e quindi che la dispersione è avvenuta su scala nanometrica (< 15 nm). Ciò è deducibile anche dalla derivata prima e seconda delle curve di $\tan\delta$ e loss modulus. In caso contrario si sarebbero registrate due distinte T_g indipendenti dalla composizione del blend. D'altra parte visto che ciò non implica necessariamente anche la miscibilità termodinamica dei due componenti, per verificare che questi componenti fossero effettivamente miscibili si è proceduto in modo analogo alle miscele Laripur[®]-PEO.

4.2.1 Melting point depression

Si è studiata la miscibilità termodinamica tra poliuretano termoplastico (TPU base PEA) e polietilenoossido analizzando l'abbassamento della temperatura di fusione (melting point depression) del PEO in miscela rispetto al puro, analogamente a quanto eseguito in precedenza (§ 4.1.1). I dati sperimentali sono stati ottenuti tramite analisi DSC costituite da un'isoterma tale da permettere la cristallizzazione e una rampa di riscaldamento che consenta di rilevare il picco di fusione. Le miscele espresse rispettivamente come rapporto in peso di TPU_PEA e PEO presentano queste composizioni: 50/50, 60/40, 70/30, 80/20. Ancora una volta per la composizione 90/10 è stato impossibile ottenere dati utili perchè nessuna durata dell'isoterma permetteva di avere una cristallizzazione che portasse, al riscaldamento, a un picco di fusione rilevabile per valori di T_c superiore ai 22°C.

La retta di interpolazione delle diverse temperature di fusione (T_m) in funzione delle temperature di cristallizzazione isoterma (T_c) è stata determinata in modo numerico mediante minimizzazione degli scarti quadratici.

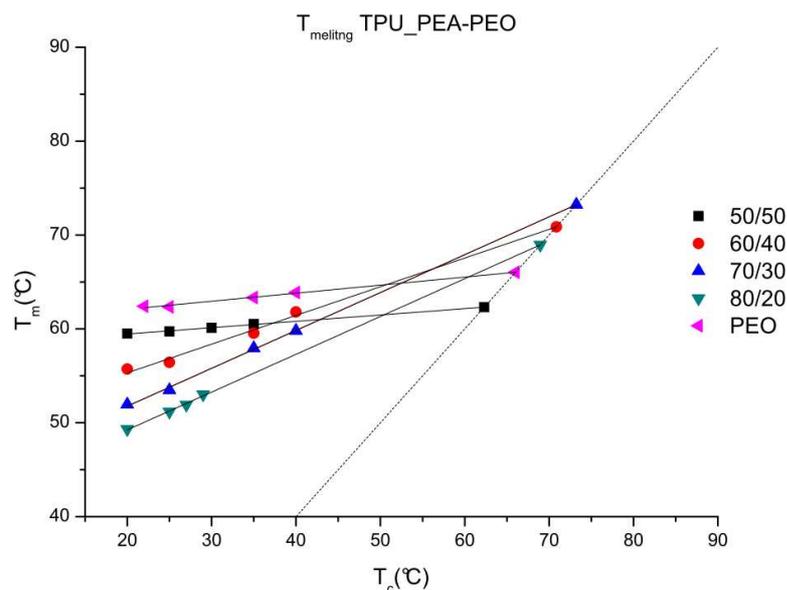


Figura 4.8 Determinazione melting point depression delle miscele TPU_PEA-PEO

Nella tabella seguente vengono riportate le diminuzioni di temperatura di fusione del PEO in miscela (ΔT_m^0); soltanto una è positiva (50/50) e quindi soltanto in quel blend il poliuretano e il polietileno sono termodinamicamente miscibili. Si ricordi che la temperatura di fusione del PEO all'equilibrio è $66,03^\circ\text{C}$.

Tabella 4.4 Equilibrium melting point, melting point depression, parametro β dell'equazione della retta che fitta i dati ottenuti e parametro B di Flory-Huggins

Blend (TPU_PEA- PEO)	T_m^0	ΔT_m^0	β	B
50/50	62.31	3.71	7.38	<0
60/40	70.87	-4.84	1.63	>0
70/30	73.24	-7.21	1.24	>0
80/20	68.95	-2.92	1.24	>0

4.3 Caratterizzazione delle proprietà di memoria di forma

In questa sezione del capitolo vengono descritte le tecniche per caratterizzare le proprietà di deformabilità e di recupero delle diverse miscele a memoria di forma: lo scopo è quello di valutare l'entità della deformazione impressa al campione (deformabilità) atta a conferire la forma temporanea, calcolandone la perdita dovuta al ritorno elastico, e l'entità del recupero della forma permanente, in funzione della temperatura di deformazione e/o recupero e della composizione. Le prove sono state condotte a temperature di deformazione e recupero comprese tra i 30 e gli 80°C , ma il target di questo lavoro rimane un intervallo di temperatura attorno ai $35-40^\circ\text{C}$, cioè la temperatura corporea, visto che si sta parlando di polimeri per applicazioni biomedicali.

È stato costruito un protocollo basato sulla deformazione dei provini e sulla quantificazione del recupero in funzione delle temperature a cui staziona il provino stesso dopo aver acquisito la forma temporanea. I provini utilizzati sono stati prelevati dai film ottenuti per stampaggio a compressione dei blend polimerici a temperature superiori alla temperatura permanente (T_{perm}), quindi a circa 175°C , vale a dire, in questo caso, a una temperatura maggiore di quella di fusione del TPU Laripur[®] o del TPU base PEA. Per poter adattare i provini all'apparecchiatura della DMA li si è ritagliati con dimensioni di circa 20 mm di lunghezza e 10 mm di larghezza.

La procedura a cui essi sono stati sottoposti consta delle seguenti fasi :

- raggiungimento della temperatura di deformazione che è stata mantenuta per 2 minuti;
- applicazione di una forza compresa tra 0,1 e 18 N (che è la forza massima applicabile dalla DMA) a seconda della composizione della miscela in modo da ottenere, per quanto possibile, deformazioni che si aggirino attorno al 150%;
- è stata mantenuta questa forza per un tempo di circa 10 minuti alla stessa temperatura;
- la fase di programmazione del materiale termina con l'abbassamento della temperatura da quella di deformazione a 15°C , cioè a una temperatura inferiore di almeno $20\text{-}30^{\circ}\text{C}$ a quella di switch teorica, mantenendo sempre il carico applicato.
- a quel punto il valore della forza è stato abbassato a 0.001 N e si è mantenuta la temperatura di 15°C per valutare la deformazione effettivamente impressa (deformabilità).
- si è registrato il graduale recupero della deformazione con step isotermi della durata di 10 minuti a temperature che si differenziano di 5°C l'una dall'altra, il tutto a partire dai 40°C .

La temperatura di deformazione è stata fissata ad 80°C per condurre un primo screening per individuare a quale temperatura il recupero inizi ad essere apprezzabile, per poi concentrarsi su un intervallo più ristretto. In un secondo momento, infatti sono state selezionate alcune delle miscele più performanti e le si è sottoposte a cicli consecutivi di deformazione e recupero in un campo di temperature più ristretto per capire l'influenza della storia meccanica e termica del materiale sulle prestazioni di recupero. Su tali miscele si è anche analizzato l'effetto della variazione della temperatura di deformazione che è stata variata da 80 a 70 , 50 e 30°C .

Con la procedura di screening si ottiene quindi una relazione tra la temperatura di recupero e l'entità del recupero stesso. Un esempio delle informazioni ricavabili da questo screening lo si può vedere in figura 4.9.

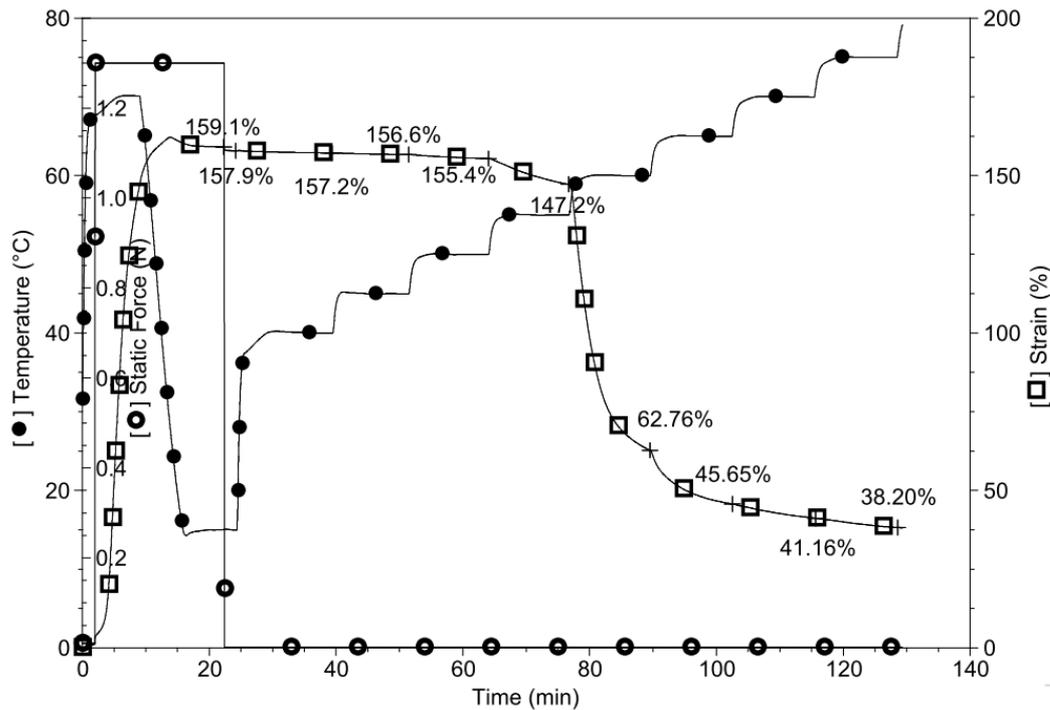


Figura 4.9 Valutazione del recupero e della temperatura di switch della miscela

In questo grafico vengono riportate tre grandezze diverse in funzione del tempo: la temperatura, la forza applicata e la deformazione. Come si può vedere dalla figura, il provino è mantenuto per 10 minuti a una temperatura di 80°C (circa 20°C superiore a quella di transizione del segmento soft, cioè la temperatura di fusione del PEO) mentre viene applicata una forza costante (in questo caso 1,3 N). La temperatura viene fatta diminuire fino ai 15°C, cioè sotto la temperatura di switch, dove, una volta rilasciata la forza, si mantiene tale temperatura per 1 minuto, in maniera tale da poter quantificare il rilascio elastico. In seguito, terminata quindi la fase di programmazione, si osservano degli scalini corrispondenti agli step delle diverse isoterme. I valori di deformazione percentuale, segnati nel grafico e registrati alla fine di ciascuna isoterma, danno un'idea del recupero della forma che si ha nel materiale ad ogni step, al crescere della temperatura. La deformazione residua finale rappresenta il contributo di natura viscosa irrecuperabile. In poche parole la situazione è molto simile a quella che viene descritta dal modello a quattro elementi che si ottiene mettendo in serie il modello di Maxwell (pistone e molla in serie) e Voigt (pistone e molla in parallelo) dove i quattro elementi subiscono uno sforzo costante e la deformazione è la somma del contributo elastico, viscoelastico e viscoso. La prima viene recuperata istantaneamente, la seconda viene recuperata nel tempo mentre la terza è irrecuperabile. Le molle rappresentano il comportamento elastico puro mentre il pistone "a scarsa tenuta", il comportamento viscoso.

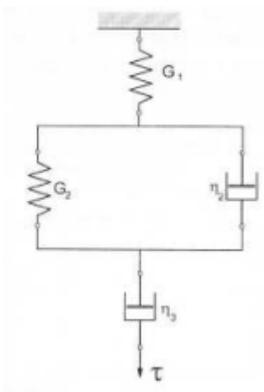


Figura 4.10 Il modello a quattro elementi

Il contributo viscoelastico è proprio quello che ha a che fare con l'effetto memoria di forma, anche ricordando l'equivalenza tempo- temperatura per i polimeri. Infatti processi che si attuano sul lungo termine a temperatura ambiente, come il recupero della deformazione viscoelastica, possono essere accelerati con l'aumento di temperatura come descritto dalla teoria di Williams, Landel e Ferry.

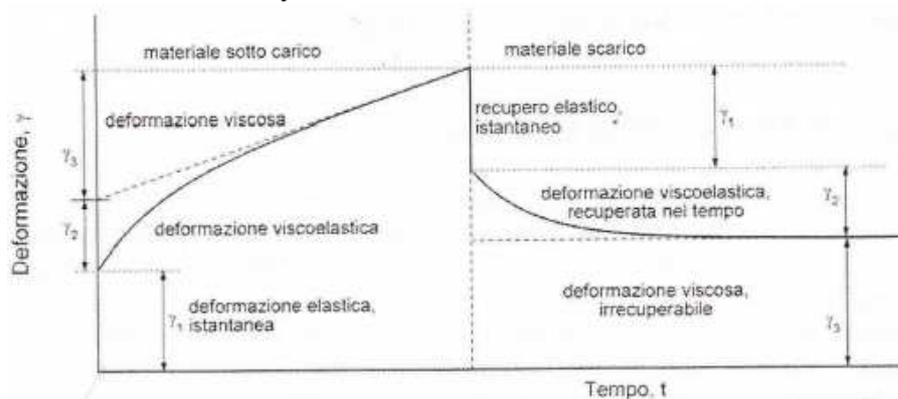


Figura 4.11 Deformazione complessiva in un modello a quattro elementi

4.3.1 Miscela Laripur-PEO

Sono state realizzate cinque differenti miscele a due componenti, contenenti Laripur[®] e PEO, che si differenziano per la composizione: si va da un 50 a un 90% in peso di poliuretano termoplastico, il resto è PEO. Non si è utilizzata una percentuale inferiore al 50% di TPU in quanto questa è quella minima necessaria per assicurare l'esistenza della forma permanente e le proprietà meccaniche essenziali per la resistenza del materiale. Indichiamo questi campioni con le sigle 50/50, 60/40, 70/30, 80/20 e 90/10.

Con la seguente indagine preliminare si intende capire a quale temperatura le singole miscele inizino a presentare un recupero degno di nota e in quale modo il Laripur[®], all'aumentare della sua percentuale, influenzi le prestazioni del materiale in termini di deformabilità e recupero. Si considera inizialmente l'analisi dei recuperi di tutte le miscele Laripur[®]-PEO

quando i provini vengono deformati alla temperatura di 80°C ,cioè a una temperatura pari a circa $T_{trans} + 20^{\circ}\text{C}$, per poi rilevare i recuperi dai 40 ai 75°C.

Nelle tabelle illustrate vengono riportate diverse grandezze che sono così definite:

$$\varepsilon_{tot}(\%) = \frac{l_{def} - l_{in}}{l_{in}} \times 100 \quad (4.5)$$

$$rec(\%) = \frac{\varepsilon_f(\%) - \varepsilon_{res}(\%)}{\varepsilon_f(\%)} \times 100 \quad (4.6)$$

dove:

l_{def} : lunghezza del provino ottenuta in seguito all'applicazione della forza prima della rimozione di quest'ultima

l_{in} : lunghezza iniziale del provino,

$\varepsilon_f(\%)$: deformazione massima ottenuta dopo rimozione della forza,

$\varepsilon_{res}(\%)$: deformazione residua dopo il recupero ad una certa temperatura e per un certo un periodo di tempo.

Altre grandezze presenti nelle diverse tabelle sono $\varepsilon_{tot}(\%)$ e $\varepsilon_{persa}(\%)$; la prima è stata determinata mediante l'equazione 4.5. Considerando che $\varepsilon_f(\%)$ rappresenta la deformazione residua dopo rimozione della sollecitazione, la seconda è data dalla differenza tra $\varepsilon_{tot}(\%)$ e $\varepsilon_f(\%)$.

Tabella 4.5 Recuperi delle miscele Laripur[®]-PEO di diverse composizioni alle diverse temperature con temperatura di deformazione fissata a 80°C.

Composizione (TPU-PEO)	$\varepsilon_{tot}(\%)$	$\varepsilon_f(\%)$	$\varepsilon_{persa}(\%)$	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C
50/50	146	145	1	1	1	1	4
60/40	176	172	2	3	4	9	26
70/30	181	166	8	6	10	18	36
80/20	168	85	50	16	21	26	31
90/10	181	94	48	18	24	29	35

Composizione (TPU-PEO)	rec% 60°C	rec% 65°C	rec% 70°C	rec% 75°C
50/50	52	61	64	67
60/40	56	62	65	68
70/30	54	58	61	64
80/20	37	42	47	52
90/10	41	46	51	56

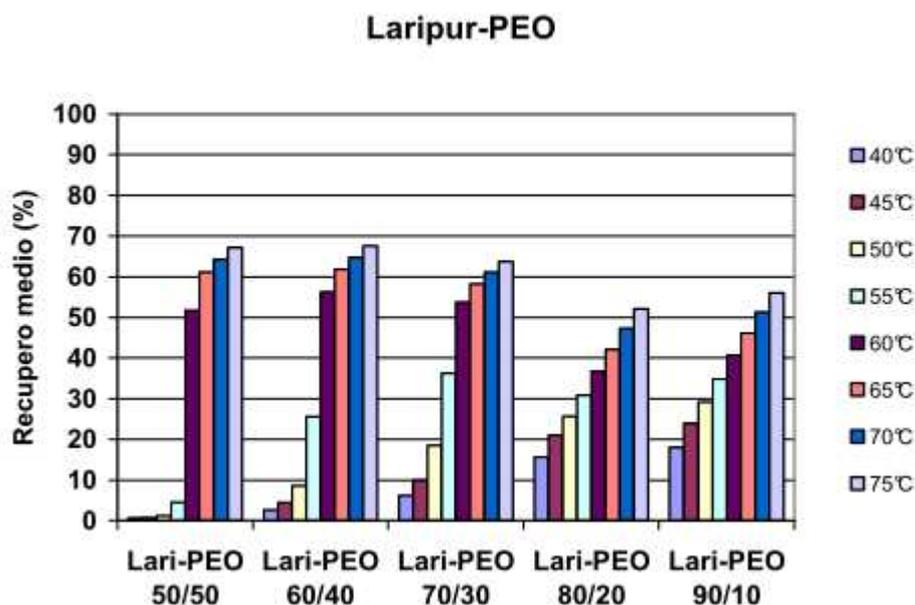


Figura 4.12 Istogramma di confronto per i recuperi delle miscele Laripur-PEO

I dati riportati in tabella mostrano come, a seconda della composizione delle miscele, si abbiano recuperi importanti a partire da un certo intervallo di temperature.

Ad esempio nella miscela 50/50 su un recupero totale di circa il 70%, più del 50% della deformazione viene recuperata tra i 55 e i 60 °C, così come per la miscela 60/40 valgono le stesse considerazioni, mentre per la 70/30 il grosso del recupero si ha intorno ai 55°C anche se il recupero in valore percentuale assoluto è minore rispetto alle precedenti miscele e diminuisce ancora di più all'aumentare del poliuretano presente. Analogamente, i blend 80/20 e 90/10 mostrano recuperi inferiori rispetto alle miscele precedenti.

Quindi, come detto, all'aumentare del quantitativo di TPU in miscela il recupero assoluto alla T_{switch} è sempre minore in quanto il PEO funge da segmento soft ed è responsabile del recupero della deformazione e dell'annullamento della forma temporanea a causa del rilassamento delle tensioni congelate al di sotto di T_{switch} . Perciò più PEO è presente in miscela più marcato è il fenomeno di recupero della forma permanente.

Altra annotazione molto importante riguarda la deformazione elastica recuperata istantaneamente al rilascio della forza applicata ($\epsilon_{persa}(\%)$) la quale è inversamente proporzionale alla percentuale di PEO in miscela: infatti sono proprio i suoi domini cristallini e la loro rigidità a permettere il mantenimento della forma temporanea, per effetto della reticolazione fisica, almeno fino a T_{switch} . È chiaro che se la percentuale di PEO è molto bassa il ritorno elastico è preponderante e infatti nelle miscele 80/20 e 90/10 la deformazione persa raggiunge valori anche del 50% circa.

Per effettuare ulteriori caratterizzazioni volte a determinare l'effetto della storia meccanica, della temperatura e del tempo di deformazione sulle proprietà di recupero, l'attenzione è stata focalizzata sulle miscele 50/50 e 60/40 che presentano le migliori performance in termini di

recupero, in quanto i blend con minori contenuti di PEO mostrano recuperi inferiori, che hanno comunque luogo a temperature superiori.

4.3.1.1 Influenza dei cicli sul recupero

In questo paragrafo vengono riportati i dati riguardanti cicli di deformazione e recupero a cui è stato sottoposto uno stesso provino: in questo modo si vuole analizzare l'effetto della storia meccanica sul recupero finale del materiale. In questo caso si è scelto di concentrare l'attenzione sull'intervallo compreso tra 40°C e 65°C, non essendo stati rilevati incrementi significativi di recupero a temperature più elevate. La deformazione è stata impressa a 80°C. In tabella 4.6 e 4.7 $\varepsilon_v(\%)$ indica il quantitativo di deformazione residua per ogni ciclo.

Tabella 4.6 Dati sperimentali riguardanti i recuperi della miscela Lari-PEO 50/50 per quattro cicli di recupero consecutivi.

Laripur-PEO 50/50										
n°ciclo	$\varepsilon_{tot}(\%)$	$\varepsilon_f(\%)$	$\varepsilon_{persa}(\%)$	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C	rec% 60°C	rec% 65°C	$\varepsilon_v(\%)$
I	177	175	1	0	1	1	6	55	63	37
II	99	98	1	1	1	2	7	70	81	19
III	84	83	1	1	1	2	7	75	90	10
IV	60	59	1	1	1	2	8	86	100	0

Tabella 4.7 Dati sperimentali riguardanti i recuperi della miscela Lari-PEO 60/40 per quattro cicli di recupero consecutivi

Laripur-PEO 60/40										
n°ciclo	$\varepsilon_{tot}(\%)$	$\varepsilon_f(\%)$	$\varepsilon_{persa}(\%)$	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C	rec% 60°C	rec% 65°C	$\varepsilon_v(\%)$
I	143	139	3	2	4	7	26	54	58	41
II	65	62	4	3	5	10	36	81	87	12
III	65	62	4	3	5	10	37	84	90	10
IV	62	59	5	3	6	13	44	93	100	0

Le performance di recupero per entrambe le miscele migliorano sempre di più coi cicli soprattutto ad alte temperature, e a 65°C, dopo 4 cicli, il recupero della deformazione è totale. La deformazione persa rimane bassa anche in virtù del fatto che si sta parlando di miscele con rispettivamente il 50 e il 60 % in peso di TPU, quindi con una componente elastomerica in quantitativi relativamente bassi.

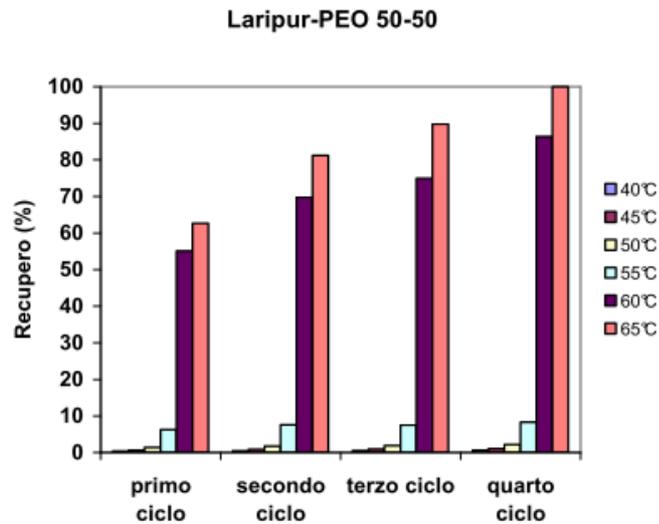


Figura 4.13 Istogrammi di confronto tra i diversi cicli di recupero della miscela Laripur-PEO 50/50 per una temperatura di deformazione pari a 80°C.

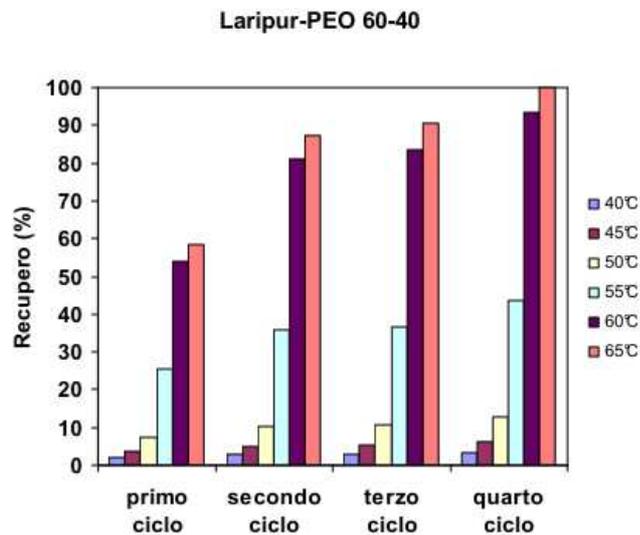


Figura 4.14 Istogramma di confronto tra i diversi cicli di recupero della miscela Laripur-PEO 60/40 per una temperatura di deformazione pari a 80°C.

4.3.1.2 Effetto del tempo di deformazione sul recupero

Allo scopo di analizzare l'effetto del tempo di deformazione sul recupero per le miscele in questione, sono state eseguite delle prove deformando il materiale a 80°C alla DMA. Dopo aver raggiunto tale temperatura si è applicato un carico simile a quelli utilizzati nelle analoghe prove di recupero svolte precedentemente per una durata pari a soli 2 minuti. Per la composizione 50/50 è stato applicato un carico di 0.4 MPa per un tempo di 2 min. Nella figura seguente si può osservare il grafico pertinente a tale prova.

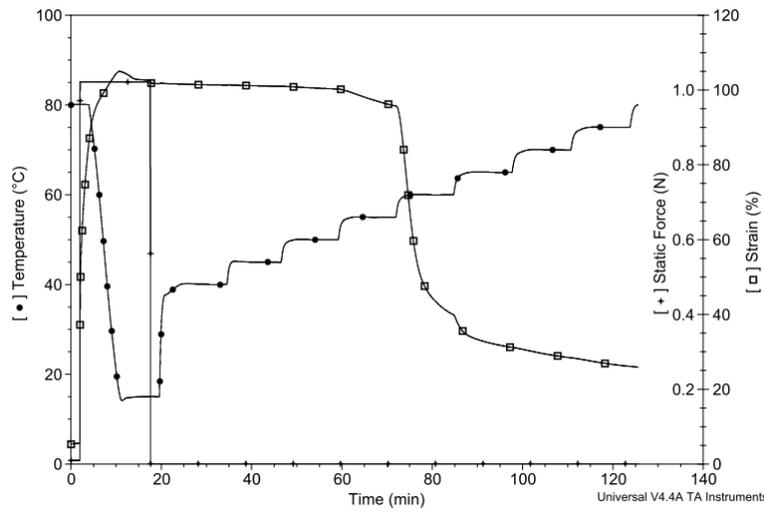


Figura 4.15 Prove di recupero per il blend Laripur-PEO 50-50

Tabella 4.8 Prove di recupero per il blend Lari-PEO 50-50 effettuate con parametri imposti dal creep test

$\epsilon_{tot}(\%)$	$\epsilon_f(\%)$	$\epsilon_{persa}(\%)$	rec%	rec%	rec%	rec%	rec%
			40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
103	102	1	0	1	1	6	61

rec%	rec%	rec%
65°C	70°C	75°C
69	72	74

Sul piano dei recuperi non si sono ottenuti né miglioramenti né peggioramenti rilevanti: i valori sono all'incirca uguali a quelli delle prove precedenti, con tempo di deformazione pari a 10 min, o di 2-3 % superiori.

Per la miscela 60/40 si è applicato un carico di 0.55 MPa. Come si può vedere dai grafici relativi c'è stato solo un lieve miglioramento rispetto a quelli che erano i dati sperimentali delle prove di recupero precedenti.

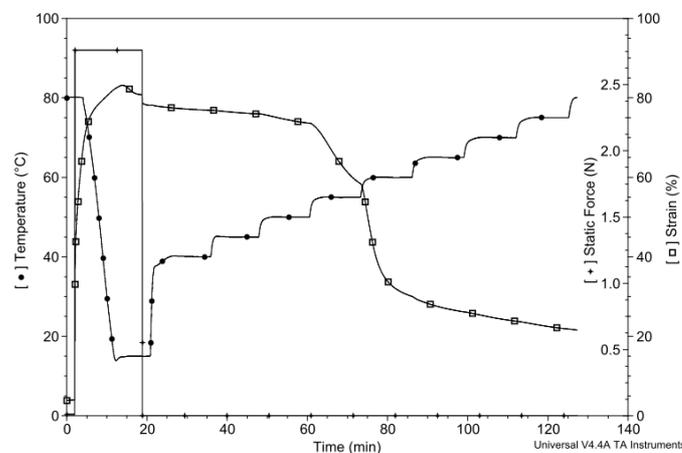


Figura 4.16 Prove di recupero per il blend Laripur-PEO 60-40

Tabella 4.9 Prove di recupero per il blend Lari-PEO 60-40 effettuate con parametri imposti dal creep test

$\epsilon_{tot}(\%)$	$\epsilon_f(\%)$	$\epsilon_{persa}(\%)$	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C	rec% 60°C
81	78	3	2	3	6	25	62

rec% 65°C	rec% 70°C	rec% 75°C
67	70	72

Quindi per entrambe le miscele si può dire che ridurre i tempi di deformazione non influenzi in maniera decisiva i recuperi e le prestazioni non varino.

4.3.1.3 Influenza della temperatura di deformazione sulle proprietà di recupero

Ci si sofferma ora sugli effetti che produce una diminuzione della temperatura a cui viene impressa la deformazione, sul recupero percentuale.

Le temperature a cui è stata impressa la deformazione sono nell'ordine 80°C, 70°C, 50°C e 30°C. Sono state calcolate anche le deviazioni standard, in base a tre prove dello stesso tipo per ogni temperatura di deformazione.

Tabella 4.10 Dati sperimentali riguardanti i recuperi della miscela Laripur-PEO 50-50 per diverse temperature di deformazione.

Laripur-PEO 50/50							
Prima prova							
$T_{def} (°C)$	$\epsilon_{tot}(\%)$	$\epsilon_f(\%)$	$\epsilon_{persa}(\%)$	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C
80	146	145	1	1	1	1	4
70	159	158	1	0	1	2	7
50	204	138	32	28	37	46	58

$T_{def} (°C)$	rec% 60°C	rec% 65°C	rec% 70°C	rec% 75°C
80	52	61	64	67
70	60	71	74	76
50	80	87	88	89

Tabella 4.11 Dati sperimentali riguardanti i recuperi della miscela Laripur-PEO 50-50 per diverse temperature di deformazione.

Seconda prova							
$T_{def} (°C)$	$\epsilon_{tot}(\%)$	$\epsilon_f(\%)$	$\epsilon_{persa}(\%)$	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C
80	200	199	1	0	1	2	8
70	154	153	1	0	1	1	5
50	243	156	36	22	29	37	51

T_{def} (°C)	rec% 60°C	rec% 65°C	rec% 70°C	rec% 75°C
80	57	66	69	72
70	54	65	68	72
50	75	81	83	84

Tabella 4.12 Dati sperimentali riguardanti i recuperi della miscela Laripur-PEO 50-50 per diverse temperature di deformazione.

Terza prova							
T_{def} (°C)	ϵ_{tot} (%)	ϵ_{f} (%)	ϵ_{persa} (%)	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C
80	169	168	1	0	1	2	7
70	151	150	1	0	1	2	7
50	200	119	40	31	40	49	60

T_{def} (°C)	rec% 60°C	rec% 65°C	rec% 70°C	rec% 75°C
80	55	65	68	72
70	59	69	72	74
50	76	84	86	87

Laripur-PEO 50-50

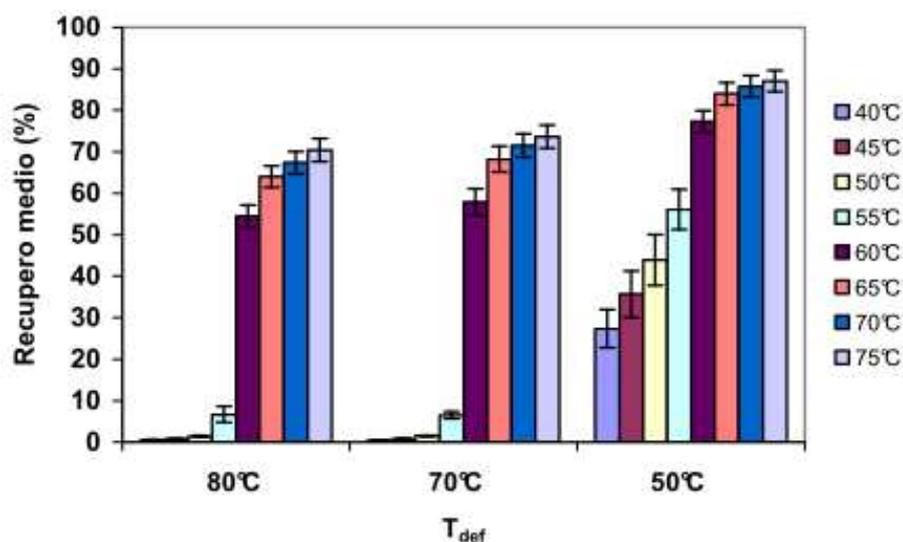


Figura 4.17 Istogramma di confronto per i recuperi della miscela Laripur-PEO 50-50 a diverse temperature di deformazione.

Tabella 4.13 Dati sperimentali riguardanti i recuperi della miscela Laripur-PEO 60-40 per diverse temperature di deformazione.

Laripur-PEO 60/40							
Prima prova							
T_{def} (°C)	ϵ_{tot} (%)	ϵ_{f} (%)	ϵ_{persa} (%)	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C
80	176	175	2	3	4	9	26
70	146	142	3	3	5	10	33
50	162	112	31	28	37	44	55

T_{def} (°C)	rec% 60°C	rec% 65°C	rec% 70°C	rec% 75°C
80	56	62	65	68
70	63	69	71	73
50	73	77	78	79

Tabella 4.14 Dati sperimentali riguardanti i recuperi della miscela Laripur-PEO 60-40 per diverse temperature di deformazione.

Seconda prova							
T_{def} (°C)	ϵ_{tot} (%)	ϵ_{f} (%)	ϵ_{persa} (%)	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C
80	172	167	3	3	4	9	32
70	159	155	3	3	5	10	32
50	191	126	34	29	37	45	56

T_{def} (°C)	rec% 60°C	rec% 65°C	rec% 70°C	rec% 75°C
80	56	60	63	66
70	62	68	70	72
50	73	76	77	78

Tabella 4.15 Dati sperimentali riguardanti i recuperi della miscela Laripur-PEO 60-40 per diverse temperature di deformazione.

Terza prova							
T_{def} (°C)	ϵ_{tot} (%)	ϵ_{f} (%)	ϵ_{persa} (%)	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C
80	171	167	2.5	2.5	4	9	31
70	158	153	3	3	5	10	33
50	186	135	28	27	35	43	54

T_{def} (°C)	rec% 60°C	rec% 65°C	rec% 70°C	rec% 75°C
80	58	64	67	70
70	64	70	72	73
50	74	79	80	82

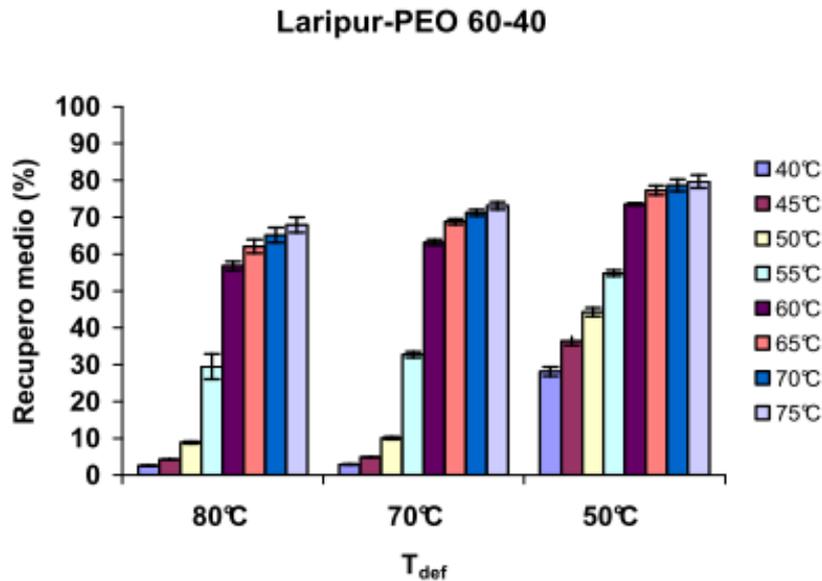


Figura 4.18 Istogramma di confronto per i recuperi della miscela Laripur-PEO 60-40 a diverse temperature di deformazione.

Deformando a 80°C, si è già detto, come questo materiale presenti recupero significativo tra i 55 e i 60°C con buone percentuali di recupero e un basso quantitativo di deformazione persa per ritorno elastico (0,75% per il 50/50, 2-3% per il 60/40). Analoga situazione si ritrova per lo stesso materiale ma deformando a una temperatura di 70°C. I grafici di figura 4.17 e 4.18 riportano anche le deviazioni standard delle singole prove. Come si può osservare, esse sono mediamente inferiori al 2,5% di deformazione, tranne in un caso in cui si arriva al 3,4% quindi si può affermare che la procedura di programmazione è facilmente ripetibile. Con questi presupposti, il materiale avrebbe buone proprietà di recupero ma non è ancora adatto ad applicazioni di tipo biomedicale vista la T_{switch} molto superiore alla temperatura corporea.

Per poter valutare la possibilità di ottenere recuperi significativi anche a temperature più basse dei già citati 55°C, si può pensare di deformare il materiale a temperature inferiori, ossia a temperature alle quali la fase reversibile, il PEO, è solo parzialmente e non completamente fuso. Si sono quindi analizzate le prestazioni dei materiali deformati/programmati a 50°C.

Nei seguenti grafici (fig 4.19, tab 4.16) è possibile fare un confronto sull'entità dei recuperi medi in funzione della temperatura ottenuti utilizzando diverse temperature di programmazione (i.e. deformazione) di una stessa miscela.

Dai dati di recupero ottenuti utilizzando diverse temperature di deformazione, (figura 4.17 e 4.18), si osserva che, conferendo la forma temporanea al provino a 50°C, il processo di recupero della forma permanente si attiva a temperature inferiori rispetto al caso di deformazione a 70 o 80°C. A 40°C infatti si registra un recupero di circa il 30% a fronte di un esiguo 0,5 % che si aveva alla stessa temperatura di recupero ma a temperature di deformazione più alte, a 50 °C il recupero ha già raggiunto il 50%, e all'ulteriore aumento di temperatura si ha un recupero di forma quasi totale e che si mantiene più elevato rispetto a quanto ottenibile con deformazioni a 70 o 80°C.

In figura 4.18 e 4.19 si può osservare meglio ciò che è stato appena detto. Analizzando il *recovery ratio*, ovvero il rapporto tra il singolo recupero e il corrispondente recupero massimo ottenibile, in funzione della temperatura di recupero, si è ricavata la temperatura di inizio recupero (RT_s) per ogni temperatura di deformazione, ottenuta come intersezione con l'asse delle ascisse della linea tangente al grafico di recupero nella zona in cui effettivamente si manifesta la maggior parte del recupero. Come si osserva dai dati riportati nelle tabelle 4.16 e 4.17, deformando i blend a una temperatura poco inferiore alla T_{trans} si hanno recuperi migliori che partono a temperature vicine a quella corporea rispetto ai blend deformati a 70°C e 80°C.

I migliori risultati ottenibili programmando la forma a 50°C sono legati al fatto che in questo modo è possibile indurre nella fase reversibile delle tensioni interne che vengono successivamente congelate durante il raffreddamento a 15°C. Le tensioni interne che si accumulano derivano dalla deformazione di zone ancora parzialmente cristalline (poiché non ancora fuse) ad opera della forza di trazione applicata in fase di programmazione, in maniera del tutto analoga a quanto avviene nei comuni processi di stiro utilizzati ad esempio nel settore delle fibre o dei film orientati.

In tal modo le tensioni interne accumulate dal provino, unitamente alla fusione della fase reversibile, fungono da forza motrice per il recupero. D'altra parte va ricordato che il rilassamento di tali tensioni avviene a temperature inferiori rispetto alla fusione della fase reversibile e pertanto il recupero della forma permanente inizierà a temperature inferiori rispetto al caso di recupero dovuto alla sola fusione della fase reversibile.

Lo svantaggio, seppur minimo, di effettuare la programmazione ad una temperatura di 50°C è la necessità di utilizzare forze di deformazioni più elevate per avere una deformazione residua iniziale confrontabile con quelle delle deformazioni a 70 e 80°C. Questo è abbastanza ovvio in considerazione del fatto che il PEO, cioè la fase reversibile, è solo parzialmente fuso per cui ha un modulo elastico non nullo e richiede quindi una certa sollecitazione per essere deformato (a differenza invece di quanto avviene a 70 e 80°C a cui è completamente fuso).

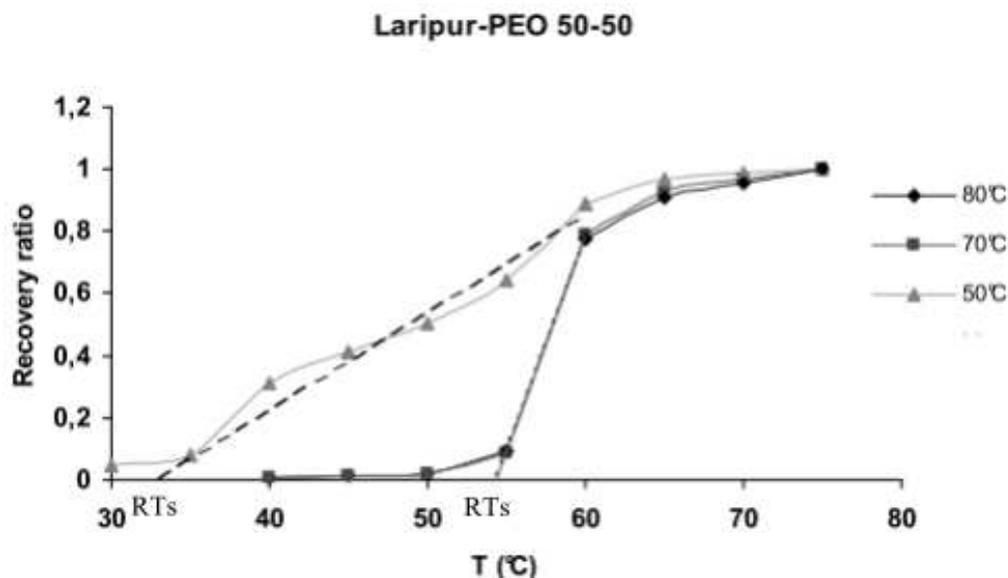


Figura 4.19 Recovery ratio in funzione della temperatura per la miscela Laripur-PEO 50-50 per tre diverse temperature di deformazione.

Tabella 4.16 Dati di memoria di forma per il blend Laripur-PEO 50-50 a diverse temperature di deformazione

Laripur-PEO 50-50		
$T_{def}(^{\circ}C)$	$RT_s(^{\circ}C)$	Recovery ratio a 40°C
50	34	0.31
70	54	0
80	54	0

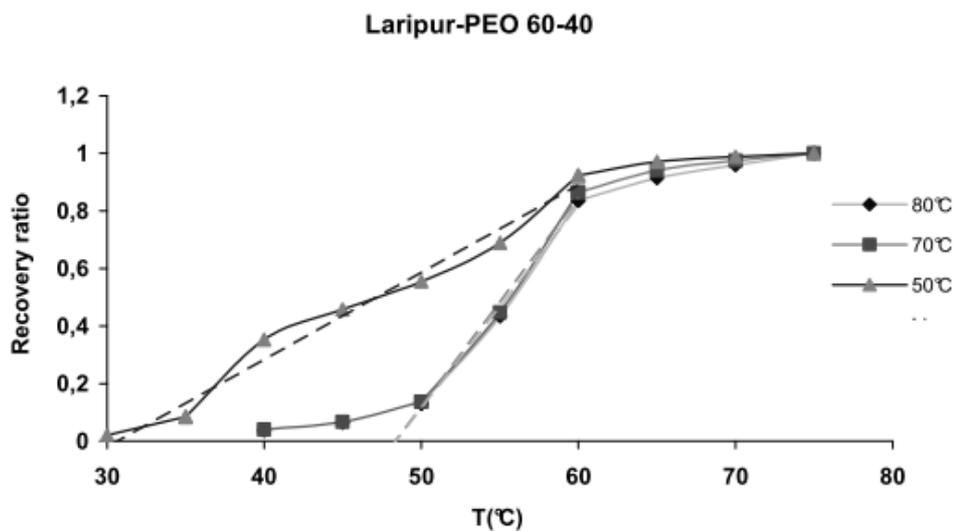


Figura 4.20 Recupero medio in funzione della temperatura per la miscela Laripur-PEO 60-40 per tre diverse temperature di deformazione.

Tabella 4.17 Dati di memoria di forma per il blend Laripur-PEO 60-40 a diverse temperature di deformazione

Laripur-PEO 60-40		
$T_{def}(^{\circ}C)$	$RT_s(^{\circ}C)$	Recovery ratio a 40°C
50	32	0.35
70	48	0.04
80	48	0.04

Per quanto riguarda la deformazione a 30°C, si sono ottenute deformazioni estremamente modeste e variabili, in quanto la temperatura di deformazione risulta molto al di sotto di quella di transizione e pertanto non è possibile deformare in maniera significativa la fase reversibile che presenta, a queste temperature, una rigidità ancora elevata, essendo ancora completamente cristallina e non parzialmente fusa. La scarsa deformabilità dei blend a queste temperature ha quindi imposto di non soffermarsi sui risultati di tali analisi.

4.3.2 Miscele TPU_PEA-PEO

Sono state ripetute le medesime prove per miscele a due componenti, costituiti da TPU base polietilenadipato e polietilenossido per le composizioni 70/30, 80/20 e 90/10. Ancora una volta vengono riportati in tabella i recuperi di queste miscele in funzione della temperatura. Inizialmente erano stati deformati con le stesse modalità anche i blend di composizione 50/50 e 60/40 ma, nonostante i vari tentativi, a $T_{def}=80^{\circ}C$ si giungeva sempre a rottura denotando la notevole fragilità del TPU base PEA, rendendo, così, impossibile la loro caratterizzazione.

Tabella 4.18 Dati sperimentali riguardanti i recuperi delle miscele TPU_PEA-PEO 90/10, 80/20 e 70/30 per una temperatura di deformazione di 80°C.

Composizione (TPU_PEA-PEO)	$\epsilon_{tot}(\%)$	$\epsilon_f(\%)$	$\epsilon_{persa}(\%)$	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C
70/30	91	88	3	1	2	5	17
80/20	92	65	29	8	10	12	23
90/10	162	111	32	18	23	27	31

Composizione (TPU_PEA-PEO)	rec% 60°C	rec% 65°C	rec% 70°C	rec% 75°C
70/30	35	38	41	43
80/20	32	37	41	46
90/10	35	40	46	51

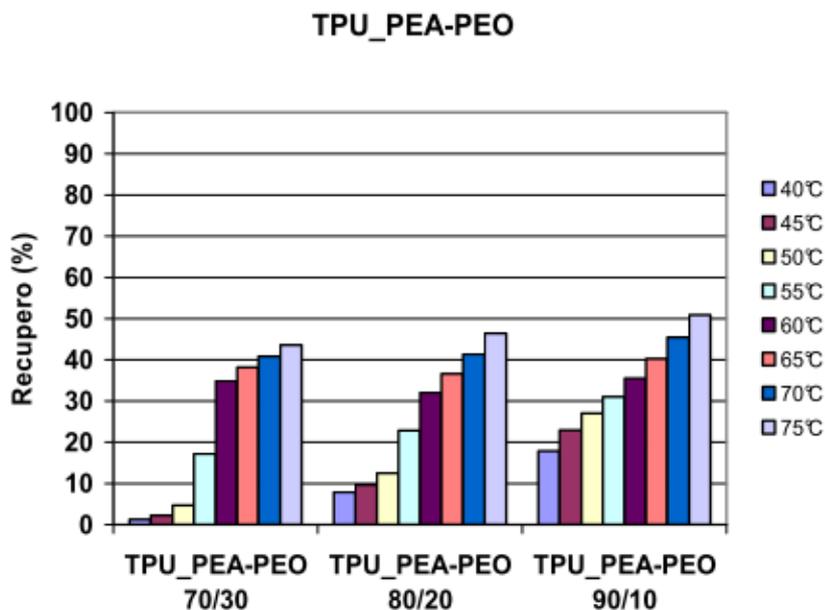


Figura 4.21 Istogramma di confronto per i recuperi delle miscele TPU_PEA-PEO con $T_{def}=70^{\circ}\text{C}$

Per queste miscele i recuperi migliori si hanno all'aumentare della % di TPU. D'altra parte le miscele in esame, in particolare la 70/30 e la 80/20, sono scarsamente elastiche per cui si ha la rottura del materiale già per ridotte deformazioni. Inoltre, la deformazione conservata dopo la rimozione della forza è molto ridotta ed i valori assoluti di recupero non sono così degni di nota come potevano esserlo quelli delle miscele Laripur-PEO, non raggiungendo, essi, nemmeno il 50%.

Per completa informazione dello studio sono state eseguite delle prove anche sulle miscele 60/40 e 50/50, ma a una temperatura di deformazione di 70°C per i motivi suddetti, con questi risultati.

Tabella 4.19 Dati sperimentali riguardanti i recuperi delle miscele TPU_PEA-PEO 50/50,60/40 e 70/30 per una temperatura di deformazione di 70°C .

Composizione (TPU_PEA-PEO)	$\epsilon_{tot}(\%)$	$\epsilon_f(\%)$	$\epsilon_{persa}(\%)$	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C
50/50	38	37	2	0	0	-1	-1
60/40	9	9	2	-1	-1	-2	-4
70/30	13	12	5	1	1	3	15

Composizione (TPU_PEA-PEO)	rec% 60°C	rec% 65°C	rec% 70°C
50/50	10	43	47
60/40	11	18	21
70/30	34	37	39

Purtroppo anche a questa temperatura non è stato possibile impartire una deformazione sufficiente al materiale per considerarlo programmabile. Anche i recuperi sono estremamente ridotti: nel range di temperatura che va dai 40 ai 55°C, per le composizioni 50/50 e 60/40, i valori sono talmente esigui che sono addirittura inferiori agli errori strumentali, pertanto non accettabili.

4.3.2.1 Influenza della temperatura di deformazione sulle proprietà di recupero

Nonostante il comportamento non soddisfacente dei questi blend, si è deciso comunque di analizzare l'effetto delle diverse temperature di deformazione, cioè 70°C, 50°C e 30°C, sul recupero della forma per valutare potenziali miglioramenti. Come campione di riferimento si è scelto la miscela 70/30.

Tabella 4.20 Dati sperimentali riguardanti i recuperi della miscela TPU_PEA-PEO 70/30 per diverse temperature di deformazione.

TPU_PEA-PEO 70/30							
Prima prova							
T_{def} (°C)	ϵ_{tot} (%)	ϵ_f (%)	ϵ_{persa} (%)	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C
70	13	12	5	1	1	3	15
50	202	151	25	31	43	54	65
30	155	77	50	63	68	70	71

T_{def} (°C)	rec% 60°C	rec% 65°C	rec% 70°C	rec% 75°C
70	34	37	39	41
50	71	72	73	74
30	71	71	72	72

Tabella 4.21 Dati sperimentali riguardanti i recuperi della miscela TPU_PEA-PEO 70/30 per diverse temperature di deformazione.

Seconda prova							
T_{def} (°C)	ϵ_{tot} (%)	ϵ_f (%)	ϵ_{persa} (%)	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C
70	13	12	5	1	1	3	12
50	188	138	27	33	46	58	70
30	156	77	51	64	68	70	72

T_{def} (°C)	rec% 60°C	rec% 65°C	rec% 70°C	rec% 75°C
70	31	33	35	36
50	77	78	79	80
30	72	72	72	72

Tabella 4.22 Dati sperimentali riguardanti i recuperi della miscela TPU_PEA-PEO 70/30 per diverse temperature di deformazione.

Terza prova							
T_{def} (°C)	ϵ_{tot} (%)	ϵ_f (%)	ϵ_{persa} (%)	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C
70	16	15	4	1	1	3	15
50	208	165	21	27	39	52	67
30	102	39	61	53	57	59	60

T_{def} (°C)	rec% 60°C	rec% 65°C	rec% 70°C	rec% 75°C
70	35	38	40	42
50	76	78	79	80
30	59	59	58	58

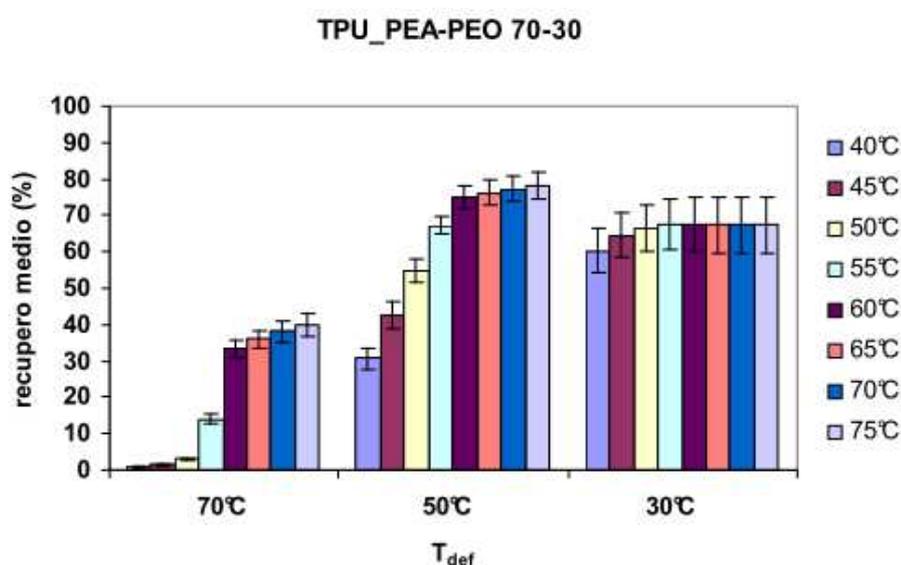


Figura 4.22 Istogramma di confronto per i recuperi della miscela TPU_PEA-PEO 70-30 a diverse temperature di deformazione

Come si può notare deformando sia a 50°C sia a 30°C, si rilevano alte percentuali di recupero, anche 80% nel primo caso. Purtroppo la deformazione persa raggiunge percentuali altrettanto importanti, circa il 25% quando si deforma a 50°C, più del doppio quando la deformazione avviene a 30°C. Come nel caso delle miscele Laripur[®]-PEO ciò è attribuibile al fatto che sotto la T_{switch} della miscela la deformazione è data soprattutto dalle proprietà elastomeriche del poliuretano, in quanto il PEO, che è un polimero semicristallino, a 30°C è completamente cristallizzato e la sua funzione di segmento soft viene meno. La T_{switch} può essere collocata all'incirca tra i 50 e 55°C con la deformazione a 50°C mentre con deformazione a 30°C la maggior parte del recupero si ha a 40°C ma ciò è ancora una volta attribuibile all'elevato *recovery stress*, cioè alle tensioni che si instaurano nel materiale, quando la fase soft, già parzialmente o totalmente cristallizzata, funge da vincolo esterno per la deformazione del TPU.

Dall'istogramma corrispondente è possibile proprio notare come deformando a 30°C, la temperatura di switch possa essere fissata intorno ai 40°C, dato che a temperature superiori il valore percentuale di recupero rimane pressoché invariato (si ha un aumento di circa il 10% tra 40° e 75°C). Quindi la situazione per queste miscele con deformazione sotto la T_{switch} può essere così riassunta: si hanno buone percentuali di recupero (anche 80%) a temperature ideali per l'ambito nel quale vengono applicate ma, data la deformazione persa per ritorno elastico, sono da scartare per l'impossibilità di programmare il materiale. In figura 4.23 e tabella 4.23 sono riassunti i dati relativi al fenomeno di memoria di forma per due diverse temperature di deformazione, rispettivamente al di sopra e al di sotto di T_{switch} . Dai valori di *recovery ratio* si vede come, deformando a 50°C, il recupero inizi 20°C prima rispetto a quando la deformazione viene imposta a 70°C e il recupero raggiunto alla temperatura finale di 75°C risulti raddoppiato. Le motivazioni delle migliori proprietà ottenibili deformando a 50°C sono analoghe a quelle già riportate per il sistema Laripur-PEO, ossia sono connesse alla possibilità di deformare il PEO allo stato parzialmente fuso andando a generare delle tensioni residue che facilitano il recupero della forma.

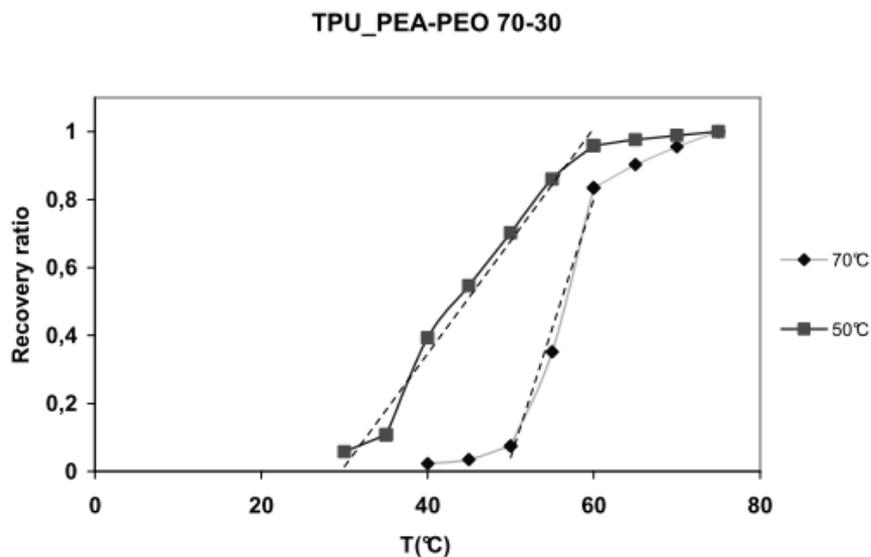


Figura 4.23 Recupero medio in funzione della temperatura per la miscela TPU_PEA-PEO 70-30 per due diverse temperature di deformazione.

Tabella 4.23 Dati di memoria di forma per il blend TPU_PEA-PEO 70-30 a diverse temperature di deformazione

TPU_PEA-PEO 70-30		
$T_{def}(^{\circ}C)$	$RT_s(^{\circ}C)$	Recovery ratio a 40°C
50	30	0.39
70	50	0.02

4.4 Considerazioni conclusive

Dalla valutazione complessiva delle proprietà di memoria di forma in funzione della composizione delle miscele, della temperatura e tempo di programmazione, sia in termini di deformabilità e di conferimento di forma temporanea sia in termini di recupero della forma permanente indotto termicamente si può dire che:

- all'aumentare di TPU presente in miscela, ovvero della fase costituente il segmento rigido, per dare uno stesso grado di deformazione al materiale è necessario applicare forze sempre crescenti, a testimonianza di una deformabilità evidentemente diminuita. Inoltre il ritorno elastico è sempre maggiore, perché aumenta il componente elastomerico, per cui il mantenimento della forma temporanea peggiora con l'aumento di TPU.
- l'aumento di quantitativo di TPU peggiora il recupero della deformazione, cioè della forma permanente, se il materiale è sottoposto allo stimolo termico a temperature vicine o superiori alla T_{switch} , visto che il recupero stesso è legato alla quantità di PEO in miscela, il quale funge da reticolante fisico. Viceversa, per recuperi indotti a temperature inferiori alla T_{switch} , il recupero migliora all'aumentare di TPU, in quanto vengono sfruttate maggiormente le sue proprietà elastomeriche, venendo meno l'azione di reticolante del PEO.
- al diminuire della temperatura di deformazione (T_d) la fase di programmazione diventa più difficoltosa, ma per vari blend analizzati si mantiene comunque a valori accettabili. D'altra parte, programmando i materiali a temperature prossime a T_{trans} si ottengono migliori recuperi che iniziano a temperature inferiori. Questo è connesso alla possibilità di deformare il PEO allo stato parzialmente fuso andando a generare delle tensioni residue che facilitano il recupero della forma.
- la storia meccanica del provino, e in particolare il numero cicli di deformazione a cui esso viene sottoposto, influenza in maniera positiva i recuperi.
- analizzando l'influenza del tempo di deformazione sulle prove di recupero, si è visto che i recuperi stessi si mantengono all'incirca uguali rispetto alle prove condotte con tempi di deformazione superiori. Tempi ridotti significano risparmio nei tempi di produzione ma anche nei costi di processo oltre che una programmazione del fenomeno più rapida.

Capitolo 5

Switch mediante temperatura di transizione vetrosa:blend TPU/PLA

L'obiettivo di questo capitolo è descrivere i risultati della caratterizzazione di miscele binarie contenenti poliuretani a base policaprolattone (Laripur[®]) o a base polietilenadipato (TPU_PEA), miscelati con acido polilattico (PLA). In queste miscele la T_{switch} è regolata dalla T_{trans} del PLA che in questo caso è una T_g , mentre nel caso del PEO era una T_m . Questo fattore determina, come si è potuto verificare, alcune importanti differenze nel comportamento termomeccanico di questi campioni rispetto a quelli con il polietilenoossido.

Sono state caratterizzate le proprietà termiche mediante analisi DSC e DMA. Queste hanno permesso di individuare temperatura di fusione e di transizione vetrosa dei blend, necessarie per determinare temperature di switch e di fissazione della forma temporanea, oltre che per programmare il fenomeno di recupero.

In particolare:

- si è giustificata con precisione la presenza di due picchi di fusione in alcune di queste miscele;
- si è andati a controllare se i due componenti fossero miscibili tecnologicamente;
- sono state analizzate le proprietà di memoria di forma in termini di programmabilità, mantenimento e recupero della forma permanente, servendosi ancora una volta di analisi DMA;
- si è provato a migliorare le prestazioni di alcune di queste miscele con l'uso di plastificanti come PEG e PEO.

5.1 Blend polimerici Laripur[®]-PLA

I risultati delle analisi DSC dei blend Laripur[®]-PLA di diversa composizione sono riportati in figura 5.1.

Le miscele sono state prodotte nelle stesse condizioni di lavorazione al plastografo Brabender:

- temperatura di lavorazione pari a 175°C
- tempo di permanenza nel plastografo pari a 12 min;
- velocità di rotazione delle viti 50 rpm.

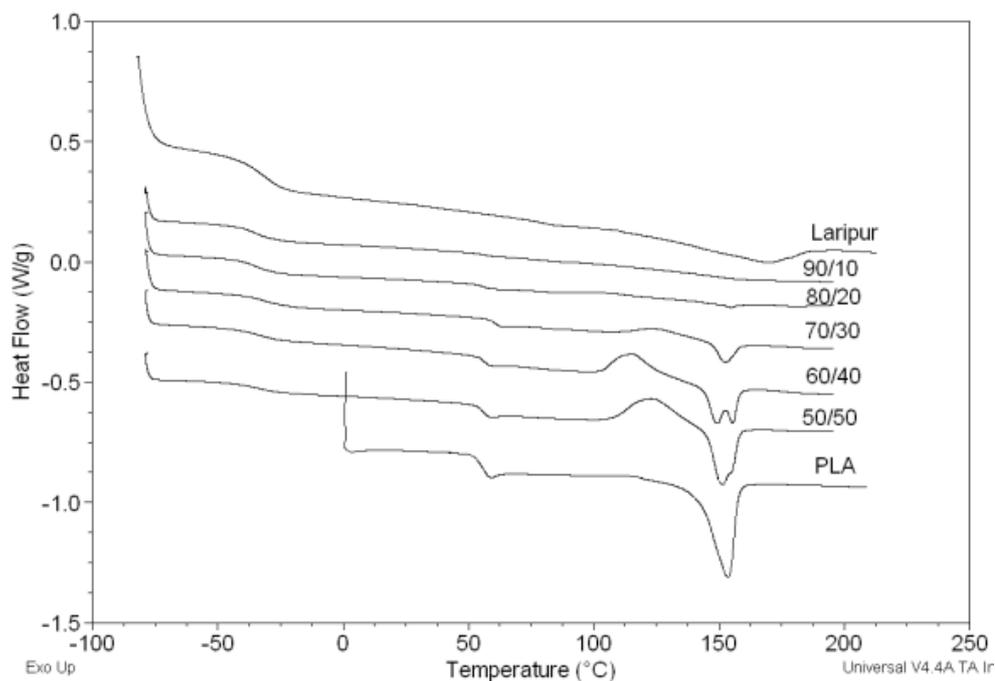


Figura 5.1 DSC delle miscele Laripur-PLA e dei puri per determinare T_m

Sono state effettuate delle analisi alla DSC nel range di temperature che va da -80°C a 200°C a una velocità di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Dai risultati ottenuti si può osservare una stretta relazione tra composizione della miscela e temperatura di fusione del PLA nel blend: quest'ultima ha una certa tendenza a diminuire all'aumentare di TPU in miscela. Inoltre il picco di fusione del PLA, al crescere di TPU, risulta meno accentuato, e quindi la sua area meno estesa, data la cristallinità calante. Ma la particolarità di queste miscele è che per certe composizioni, per la precisione la 50/50 e la 60/40 si può osservare un doppio picco di fusione (§5.2), mentre per la 70/30, l'80/20 e la 90/10 in prima analisi si vede soltanto un picco. In realtà effettuando la deconvoluzione del picco e facendo un'analisi della derivata seconda di tali composizioni si può effettivamente verificare la presenza di entrambi i picchi come risulta ad esempio in fig. 5.2.

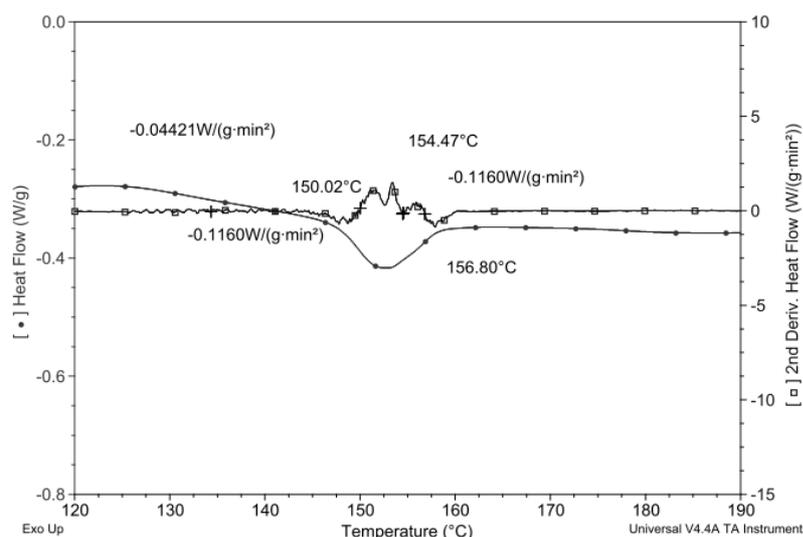


Figura 5.2 Analisi derivata seconda del picco di fusione per il blend Laripur-PLA 70/30

Riguardo alla T_g , dalle analisi DSC già è possibile valutare il range di temperature entro la quale essa si colloca, cioè in corrispondenza del flesso collocato intorno ai 50°C ma più sensibile rispetto alla DSC, in questo senso, risulta essere un'analisi alla DMA.

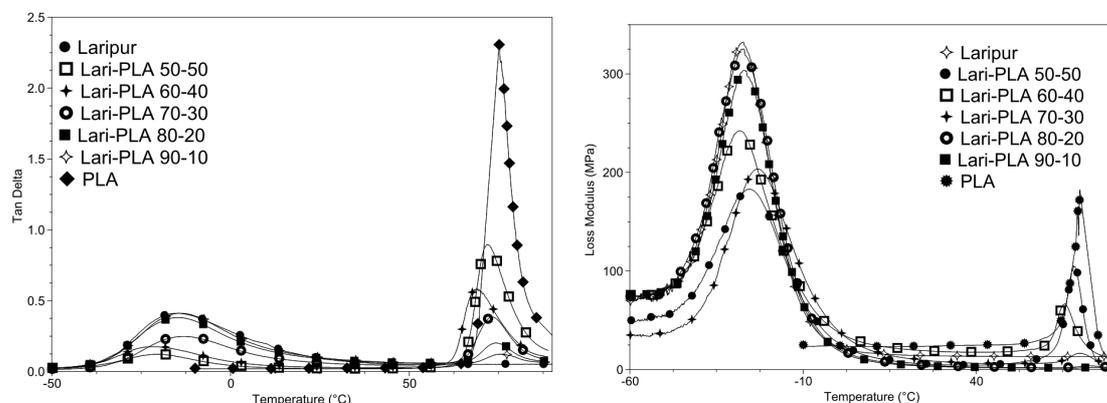


Figura 5.3 DMA di PLA, TPU (Laripur) e blend TPU Laripur/PLA: picchi di Tan delta e Loss modulus per determinare T_g

Tabella 5.1 Valori di T_m e di T_g (esprese in $^\circ\text{C}$) delle miscele Laripur-PLA determinate mediante differenti analisi : DSC e DMA.

Tipo analisi	DSC		DMA		
	Polimero o blend	T_g , PLA (T_{trans})	T_m ,TPU (T_{perm})	T_g da $\tan\delta$	T_g da loss modulus
PLA		56		75	70
50/50		56	187	72	68
60/40		56	187	69	66
70/30		61	187	73	70
80/20		56	187	74	74
90/10		57	187	76	76
Laripur TPU			170	-15	-28

Dalle analisi delle curve DMA si può osservare che le miscele presentano due picchi sia per il *loss modulus* che per la *tand* corrispondenti alle T_g dei singoli componenti della miscela e indipendenti dalla composizione del blend, per cui si può affermare che non sussiste la miscibilità tecnologica dei due componenti della miscela, e quindi che la dispersione non è avvenuta su scala nanometrica (raggio di girazione molecolare superiore a 15 nm). Per questo motivo non ha senso fare un'analisi del melting point depression (§4.1.1): se non c'è miscibilità tecnologica sicuramente non si avrà nemmeno miscibilità termodinamica. In tabella 5.1 viene registrata solo la T_g caratteristica del PLA, vale a dire quella responsabile dell'effetto memoria di forma.

5.2 Analisi del doppio punto di fusione dell'acido poli (L-lattico)

Come si è visto dalle DSC delle miscele contenenti il PLA, il picco di fusione corrispondente al PLA stesso risulta doppio per quasi tutte le composizioni. Questo fenomeno può essere

giustificato con una serie di motivi che possono essere legati alla modificazione monocristallina, alla segregazione che accompagna la cristallizzazione, alle differenti morfologie cristalline, agli effetti di orientazione o ai processi di riorganizzazione che si hanno durante l'analisi alla DSC.

In effetti il PLA mostra differenti strutture cristalline ad elica, per la precisione tre:

- forma α , ad elica levogira, cella ortorombica;
- forma β , tre eliche ripiegate, cella trigonale;
- forma γ , due eliche antiparallele, cella ortorombica.

La motivazione più importante, in questo caso, pare essere quella inerente ai fenomeni di cristallizzazione che si possono avere durante i cicli di riscaldamento caratterizzanti un'analisi DSC.

Si osservi cosa accade per diversi range di temperatura di cristallizzazione isoterma quando si effettua il seguente ciclo termico: riscaldamento da 30°C a 200°C a una velocità di 20°C/min, fusione a 200°C per 2 minuti, raffreddamento a 50°C/min alla T_c desiderata, ricristallizzazione per un intervallo di tempo costante, riscaldamento da T_c a 210°C a 20°C/min.

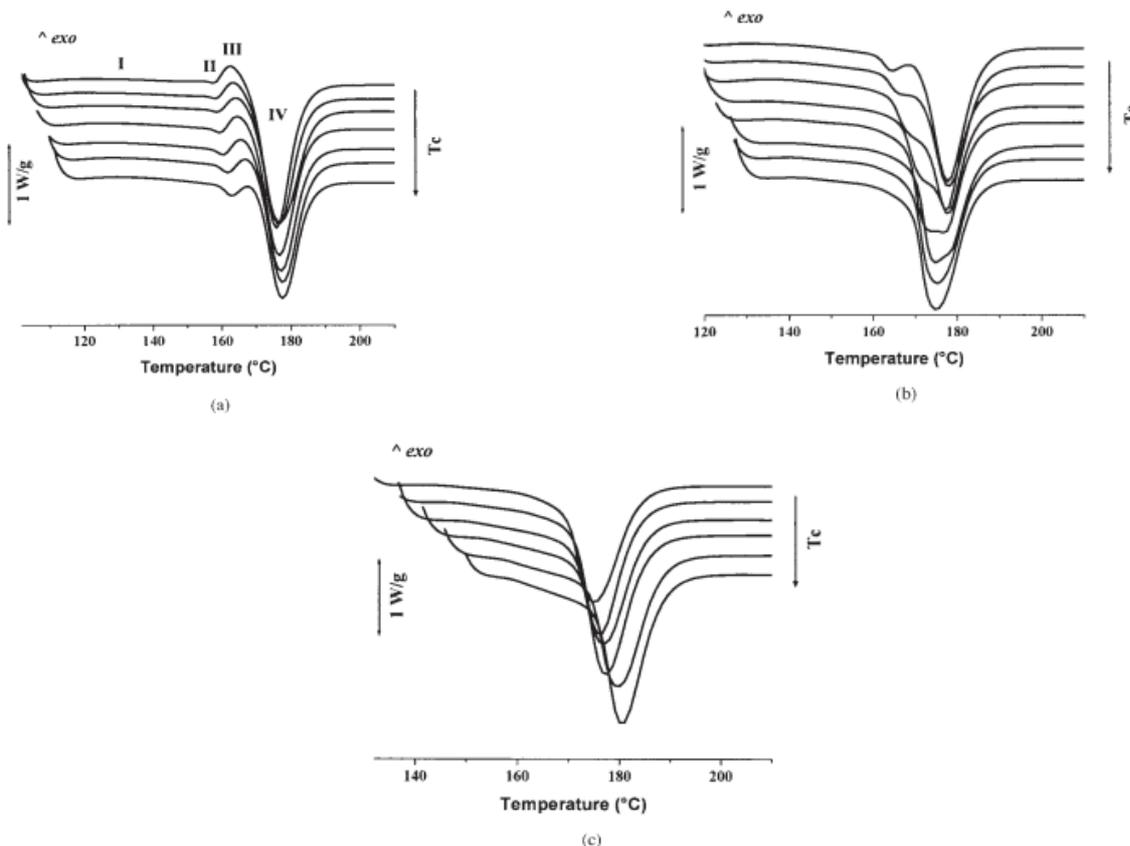


Figura 5.4 Analisi DSC del PLA a diverse temperature di cristallizzazione isoterma: (a) $96^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 108^{\circ}\text{C}$, (b) $110^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 124^{\circ}\text{C}$, (c) $126^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 146^{\circ}\text{C}$. (Di Lorenzo M. L., 2006)

Nel primo caso, con $96^{\circ}\text{C} < T_c < 108^{\circ}\text{C}$ si ha una prima esoterma (picco I), una piccola e stretta endoterma (picco II), una seconda più rilevante esoterma (picco III) e un'endoterma di

fusione finale (picco IV). Come si può vedere all'aumentare di T_c si ha un maggiore risalto del picco II che si sposta anche a più alte temperature, mentre si ha un'attenuazione del picco III.

Nel secondo caso (b) $110^\circ\text{C} < T_c < 124^\circ\text{C}$, il comportamento è simile a quello del primo, col picco II che si sposta in avanti all'aumentare di T_c ma che si sovrappone al picco di fusione andando a offuscare il fenomeno di ricristallizzazione.

Nel terzo caso (c) $126^\circ\text{C} < T_c < 146^\circ\text{C}$ il picco è unico ed è quello di fusione, che viene influenzato fortemente dalla T_c , all'aumentare della quale, esso si sposta verso temperature maggiori.

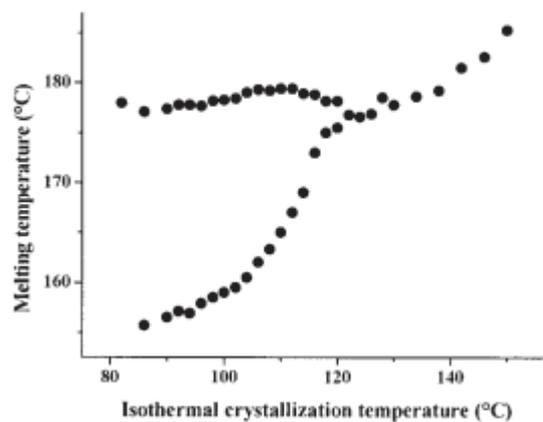


Figura 5.5 Dipendenza da T_c dei picchi II e IV ricavati dalla figura 5.4. (Di Lorenzo M. L., 2006)

In figura 5.5 si osserva che, all'aumentare della temperatura di cristallizzazione isoterma, la temperatura di fusione corrispondente al picco II cresce continuamente fino a 120°C circa, mentre quella del picco IV rimane pressochè costante, ma tra i 118°C e i 130°C presenta una leggera caduta. Quest'ultima si spiega col fatto che temperature di cristallizzazione minori di 120°C possono condurre a cristalli largamente imperfetti, che hanno alta tendenza a riorganizzarsi in strutture più stabili durante il riscaldamento che segue la cristallizzazione isoterma. Tale riorganizzazione può essere dedotta dalle due esoterme di ricristallizzazione in figura 5.4. Sotto i 120°C la fusione dei cristalli non viene perfezionata e si ha l'esoterma che corrisponde al picco III, invece a temperature superiori a 120°C , con riscaldamento di $20^\circ\text{C}/\text{min}$ i picchi si fondono in un'unica endoterma. In pratica, però, la temperatura di fusione è attribuibile al picco II. In altre parole l'apparente decremento del punto di fusione che si ha quando $120^\circ\text{C} < T_c < 130^\circ\text{C}$ è dovuto a una minore esigenza di perfezionamento del cristallo, per cui l'esoterma III è come se scomparisse e la fusione fosse attribuibile solo al picco II.

Si prenda in considerazione, poi, l'effetto della velocità di riscaldamento per due temperature di ricristallizzazione, rispettivamente a 90°C e a 120°C .

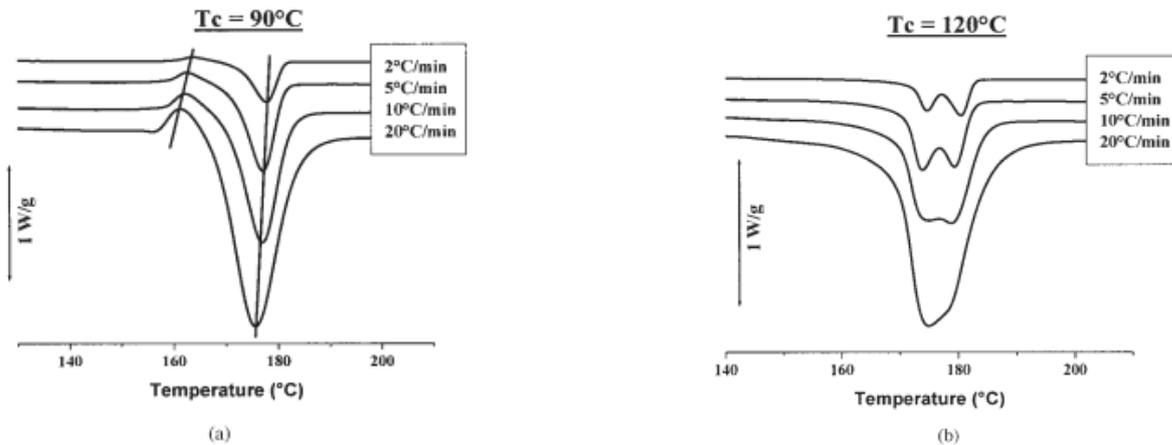


Figura 5.6 Analisi DSC di PLA cristallizzato isotericamente condotte a diverse velocità di scansione: (a) $T_c=90^\circ\text{C}$, (b) $T_c=120^\circ\text{C}$. (Di Lorenzo M. L., 2006)

Per $T_c=90^\circ\text{C}$ (figura 5.6a) all'aumentare della velocità di riscaldamento l'esoterma del picco II si sposta a più basse temperature e diventa sempre più rilevante. In effetti una tale cristallizzazione porta a una frazione cristallina del 44% e proprio il basso valore di cristallinità iniziale è responsabile della grande riorganizzazione della fase cristallina stessa, che aumenta all'aumentare di q , causa il poco tempo concesso alla riorganizzazione.

Per $T_c=120^\circ\text{C}$ (figura 5.6b) la frazione cristallina iniziale è di circa il 54% con minori conseguenze sulla temperatura di fusione al variare di q . Si notano differenti altezze dei picchi endotermici a causa della variata quantità di cristalli perfezionati che porta a una minore dimensione del picco II e a una maggiore dimensione del picco IV quando viene ridotta q .

In figura 5.7 viene presa in esame una velocità di riscaldamento bassa ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) e si analizza l'andamento delle curve al variare di T_c .

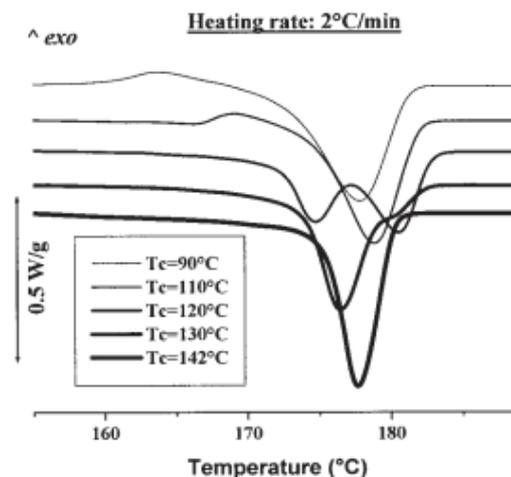


Figura 5.7 Analisi DSC del PLA cristallizzato isotericamente alle temperature indicate; la velocità di riscaldamento è impostata a $2^\circ\text{C}/\text{min}$. (Di Lorenzo M. L., 2006)

Come si può vedere, a seconda di T_c una o più endoterme possono essere osservate, con i picchi che aumentano con T_c . Ma la temperatura di picco della seconda endoterma ferma la

sua crescita da $T_c=130^\circ\text{C}$ in poi. L'uso di una bassa velocità di riscaldamento induce una grande estensione della riorganizzazione strutturale che risulta nella comparsa del picco IV dai 130°C in giù. Per $T_c=142^\circ\text{C}$ la stabilità termica dei cristalli è molto più alta e ciò conduce a una minore necessità di fusione parziale e ricristallizzazione, favorendo la presenza di una più bassa temperatura di fusione finale (picco II). (Di Lorenzo M. L., 2006)

5.3 Blend polimerici TPU_PEA-PLA

I risultati delle analisi DSC dei diversi blend TPU_PEA-PLA sono riportati in figura 5.8.

Le miscele sono state tutte prodotte nelle stesse condizioni di lavorazione al plastografo Brabender:

- temperatura di lavorazione pari a 175°C
- tempo di permanenza nel plastografo pari a 12 min;
- velocità di rotazione delle viti 50 rpm.

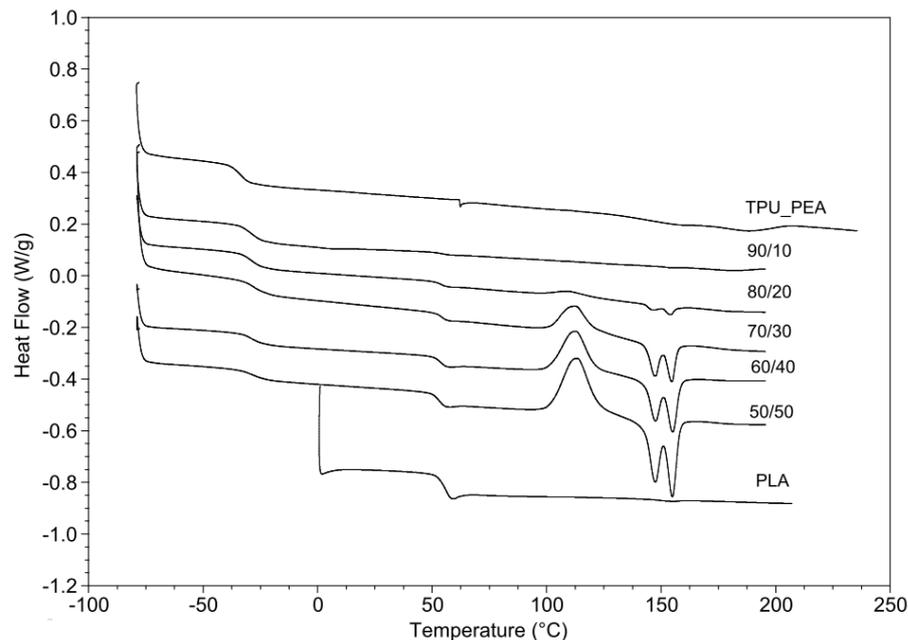


Figura 5.8 DSC delle miscele TPU_PEA-PLA e dei puri per determinare T_m

Sono state effettuate delle analisi alla DSC con rampe di riscaldamento da -80°C a 200°C a una velocità di $10^\circ\text{C}/\text{min}$. tranne che per il TPU_PEA dove si è arrivati a 240°C per meglio individuare il picco di fusione. Dai risultati ottenuti si può osservare ancora una volta una certa relazione tra composizione della miscela e temperatura di fusione del PLA nel blend: quest'ultima tende a diminuire all'aumentare di TPU in miscela, mentre il picco di fusione del TPU rimane pressoché invariato. In questo caso, ancor meglio che nelle miscele Laripur[®]-PLA, è possibile notare il doppio picco di fusione dovuto alla ricristallizzazione del PLA (§

5.2). Questi picchi, al crescere di TPU, hanno un'area sempre meno estesa, data la cristallinità calante, e quindi risultano meno evidenti.

Dal grafico è possibile individuare, anche se non con molta precisione, i due punti di flesso corrispondenti alla T_g dei singoli componenti ma per una misura più accurata bisogna avvalersi dei risultati delle analisi DMA.

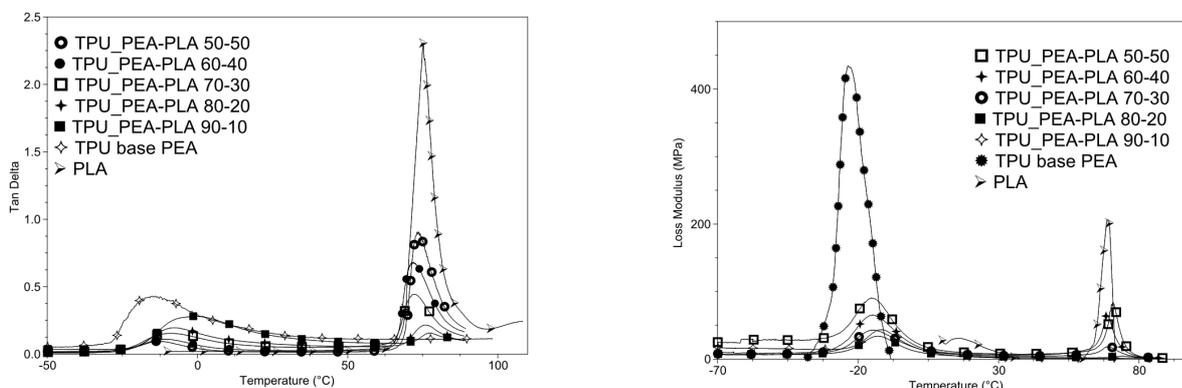


Figura 5.9 DMA di PLA, TPU_PEA e blend TPU/PLA: picchi di Tan delta e Loss modulus per determinare T_g

Tabella 5.2 Valori di T_m e di T_g (espresse in °C) delle miscele TPU_PEA-PLA determinate mediante differenti analisi : DSC e DMA.

Tipo analisi	DSC		DMA	
	T_g PLA (T_{trans})	T_m TPU_PEA (T_{perm})	T_g da $\tan\delta$	T_g da loss modulus
Polimero o blend				
PLA	56		75	70
50/50	53	188	73	70
60/40	54	187	72	69
70/30	54	188	72	69
80/20	54	189	76	74
90/10	54	185	77	76
TPU_PEA		188	-23	-15

Come si può vedere, le miscele presentano due picchi corrispondenti alle T_g dei singoli componenti della miscela e indipendenti dalla composizione del blend, per cui non si ha miscibilità tecnologica dei due componenti della miscela, e quindi la dispersione non è avvenuta su scala nanometrica. La miscibilità tecnologica è il presupposto per avere la miscibilità termodinamica, quindi inutile fare un'analisi del *melting point depression*. Anche in questo caso in tabella è indicata solo la T_g del PLA, ovvero del segmento soft.

5.4 Caratterizzazione delle proprietà di memoria di forma

In questa sezione del capitolo, come nel precedente, vengono descritte le tecniche per caratterizzare le proprietà di deformabilità e di recupero delle diverse miscele a memoria di forma: si valuta la deformabilità del materiale, punto cruciale nel conferimento della forma temporanea e la capacità di recupero della forma permanente a diverse temperature di

recupero, il tutto in funzione della temperatura di deformazione e della composizione della miscela. Inoltre si tiene conto della deformazione persa per rilascio elastico. L'obiettivo rimane quello di ottenere dei recuperi discreti in corrispondenza al valore di temperatura corporea, cioè 35-40°C.

L'analisi è stata condotta per mezzo della DMA. La procedura con la quale si è andati a rilevare le prestazioni del materiale in termini di recupero della forma permanente, così come le modalità di prelievo dal film, sono le medesime utilizzate per le miscele dove il segmento soft era il polietilenossido, vale a dire:

- raggiungimento della temperatura alla quale deformare il campione (inizialmente 80°C , cioè una decina di gradi sopra la temperatura di transizione corrispondente alla T_g del PLA) e mantenimento per circa 2 minuti;
- raggiunta la temperatura di deformazione desiderata, applicazione di una sollecitazione costante, compresa tra 0,1 e 18 N per conferire deformazioni comprese tra il 150% e il 200%;
- al termine di 10 minuti a 80°C e forza costante la temperatura viene abbassata a 15°C e, dopo un'isoterma di circa 5 minuti, la forza viene portata a 0,001 N (praticamente nulla) . Un altro minuto a 15°C permette di valutare il ritorno elastico;
- valutazione del recupero con step isotermi della durata di 10 minuti a temperature differenziate di 5°C l'una dall'altra, da 40°C a 75°C.

Al termine delle diverse analisi si è andati a selezionare le miscele con recuperi migliori e le si è sottoposte a diversi cicli consecutivi di deformazione e recupero per un campo di temperature più ristretto, laddove il recupero è più apprezzabile. Questo allo scopo di capire l'influenza della storia meccanica e termica del materiale sulle prestazioni di recupero.

5.4.1 Miscela Laripur[®]-PLA

Sono state realizzate cinque differenti miscele a due componenti, contenenti Laripur[®] e PLA, con un contenuto in poliuretano termoplastico che va dal 50 al 90% in peso, il resto è PLA. Indichiamo questi campioni con le sigle 50/50, 60/40, 70/30, 80/20 e 90/10.

L'analisi di tutte le miscele Laripur[®]-PLA comincia con la deformazione alla temperatura di 80°C, cioè a una temperatura pari a $T_{trans} + 10^\circ C$, per poi rilevare i recuperi dai 40 ai 75°C nei diversi step isotermi della durata di dieci minuti ciascuno.

Tabella 5.3 Recuperi delle miscele Laripur®-PLA di diverse composizioni a diverse temperature, con temperatura di deformazione fissata a 80°C.

Composizione (Laripur/PLA)	$\epsilon_{tot}(\%)$	$\epsilon_f(\%)$	$\epsilon_{persa}(\%)$	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C
50/50	166	164	1	0	0	1	3
60/40	145	143	1	1	1	2	6
70/30	161	152	6	5	7	10	14
80/20	178	146	18	8	11	14	18
90/10	146	107	27	10	14	17	23

Composizione (Laripur/PLA)	rec% 60°C	rec% 65°C	rec% 70°C	rec% 75°C
50/50	13	24	31	34
60/40	16	27	35	39
70/30	23	33	40	44
80/20	26	34	41	45
90/10	33	39	43	47

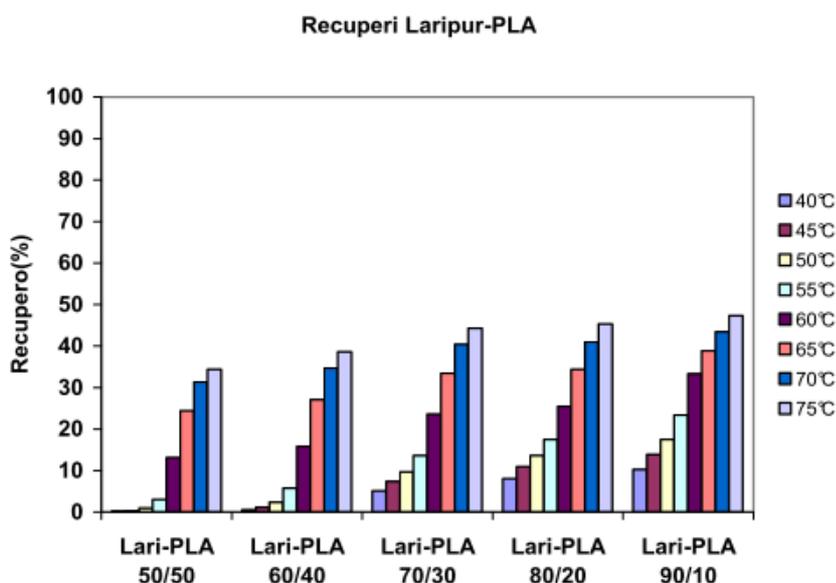


Figura 5.10 Istogramma di confronto per i recuperi delle miscele Laripur-PLA con temperatura di deformazione pari a 80°C

Come temperatura di switch della miscela viene indicata ancora una volta la temperatura alla quale il recupero risulta più apprezzabile. A differenza delle miscele col PEO, tale temperatura, in questo caso, è più difficilmente individuabile in quanto non si nota un vero e proprio salto netto nel recupero anche per il grande quantitativo di deformazione viscosa. Si può dire che, attorno ai 65°C, si osserva un recupero maggiore che non ad altre temperature anche se, all'aumentare di TPU, la T_{switch} tende leggermente a crescere; per esempio la composizione 70/30 mostra un recupero che cresce fino al 33% dal 23% al quale si era arrivati a 60°C, mentre la 60/40 presenta un importante recupero già tra i 55 e i 60°C. In generale è possibile affermare che il recupero aumenti, a parità di temperatura, all'aumentare di TPU in miscela. In ogni caso i recuperi raggiungono a malapena il 50% a 75°C, anche se

bisogna tener conto che la T_{trans} (la T_g del PLA) in questo caso è lievemente più alta di quella per le miscele Laripur[®]-PEO.

Nel confronto tra le diverse composizioni i recuperi risultano molto simili tra loro probabilmente anche per l'assenza di miscibilità, per cui le T_{switch} delle diverse composizioni non sono molto diverse l'una dall'altra.

Un fattore importante per la scelta della miscela su cui continuare a lavorare, con diverse temperature di deformazione, si è rivelato essere la deformazione elastica recuperata istantaneamente al rilascio della forza applicata ($\epsilon_{persa}(\%)$) la quale è inversamente proporzionale alla percentuale di PLA in miscela: infatti sono proprio i suoi domini cristallini e la loro rigidità a permettere il mantenimento della forma temporanea, per effetto della reticolazione fisica, almeno fino a T_{switch} . Laddove la percentuale di PLA risulti molto bassa, il ritorno elastico è preponderante e infatti nelle miscele 80/20 e 90/10 la deformazione persa raggiunge valori anche del 30% circa, che comunque risultano più bassi di quelli delle composizioni TPU-PEO equivalenti, le quali presentano un 50% di $\epsilon_{persa}(\%)$ (§4.4.1).

Per effettuare le prove successive a temperature di deformazione più basse è stata scelta quindi la miscela 70/30, alla ricerca di un compromesso tra un buon recupero anche a basse temperature e un ritorno elastico non eccessivo.

5.4.1.1 Influenza dei cicli sul recupero

Si riportano i dati riguardanti cicli di deformazione e recupero a cui è stato sottoposto uno stesso provino concentrandosi sul campo di temperature, dove si registra la maggior percentuale di recupero: così si vuole analizzare l'effetto della storia termica e meccanica sul recupero finale del materiale. Come per le miscele con il PEO, si è scelto di concentrare l'attenzione sull'intervallo compreso tra 55°C e 65°C.

Tabelle 5.4 Dati sperimentali riguardanti i recuperi della miscela Laripur-PLA 70/30 per quattro cicli di recupero consecutivi.

Laripur-PLA 70/30										
n° ciclo	$\epsilon_{tot}(\%)$	$\epsilon_t(\%)$	$\epsilon_{persa}(\%)$	rec%	rec%	rec%	rec%	rec%	rec%	$\epsilon_v(\%)$
				40°C	45°C	50°C	55°C	60°C	65°C	
I	143	137	4	3	5	8	14	30	39	60
II	72	65	9	7	11	15	21	33	50	50
III	64	59	8	6	10	15	23	41	62	38
IV	40	35	13	8	13	19	28	45	72	28

Le prestazioni di recupero, nell'intervallo di temperature su cui ci si è focalizzati, migliorano col passare dei cicli fino ad arrivare a un 72% al quarto ciclo, però a differenza delle miscele con il PEO la $\epsilon_{persa}(\%)$ è superiore ed aumenta al susseguirsi dei cicli (13% dopo il quarto), mentre la deformazione residua, e quindi il quantitativo di deformazione permanente, si mantiene a valori del 30% dopo 4 cicli. Nelle miscele col PEO ciò non accadeva perché la

$\varepsilon_{persa}(\%)$ si attestava a valori del 4% e la $\varepsilon_{res}(\%)$ addirittura si annullava. Naturalmente per tutto ciò bisogna ricordare che in questo caso la percentuale in peso di TPU è più alta quindi in genere ad alte T si hanno recuperi minori, e che il segmento soft comanda l'effetto memoria di forma con la sua temperatura di transizione vetrosa.

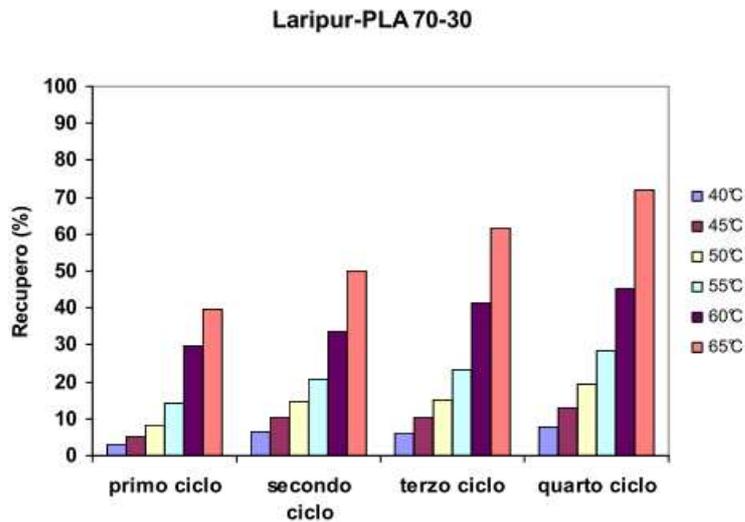


Figura 5.11 Istogramma di confronto tra i cicli di recupero del blend Laripur-PLA 70/30

5.4.1.2 Effetto del tempo di deformazione sul recupero

Allo scopo di analizzare l'effetto del tempo di deformazione sul recupero per le miscele in questione, sono state eseguite delle prove deformando il materiale a 80°C alla DMA. Dopo aver raggiunto tale temperatura si è applicato un carico simile a quelli utilizzati nelle analoghe prove di recupero svolte precedentemente per una durata pari a soli 2 minuti. Per il blend Laripur-PLA 70/30 è stato applicato un carico di 1,8 MPa per 2 minuti. Nelle nuove prove di recupero si è poi andati a vedere se la variazione del tempo di deformazione avesse portato dei cambiamenti al fenomeno di memoria di forma.

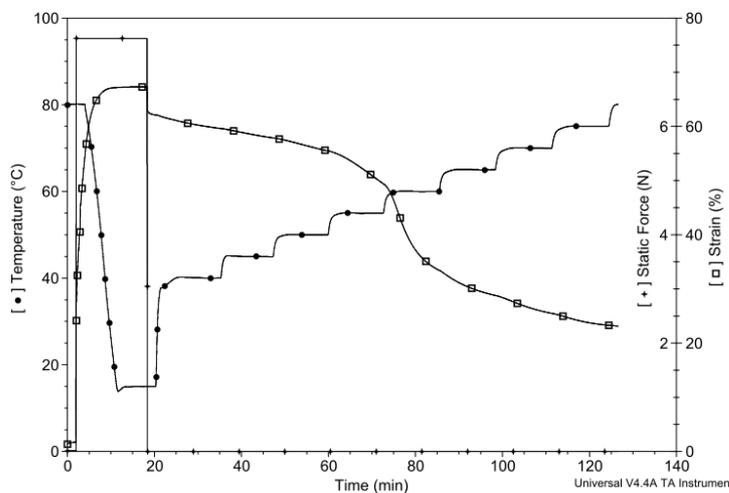


Figura 5.12 Prove di recupero per il blend Laripur-PLA 70-30

Tabella 5.5 Recuperi effettuati test dopo deformazione di 2 min.

Laripur-PLA 70/30							
$\epsilon_{tot}(\%)$	$\epsilon_f(\%)$	$\epsilon_{persa}(\%)$	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C	rec% 60°C
67	62	8	4	7	11	20	46

rec% 65°C	rec% 70°C	rec% 75°C
54	59	63

Si può notare come il recupero sia migliorato, in quanto, laddove prima si arrivava a un 40% a 75°C, adesso, con un tempo di applicazione della forza e uno stress più bassi, si arriva a più del 60%, con una percentuale di deformazione viscosa decisamente minore. D'altra parte però la deformabilità è assai peggiorata: la deformazione conferita è estremamente più bassa e la deformazione persa è più significativa. In definitiva si può dire, quindi, che diminuire il tempo di deformazione abbia degli effetti positivi sui recuperi. Nonostante ciò, il range di temperature, entro il quale si attua il recupero, non è di rilevante interesse per le applicazioni biomedicali.

5.4.1.3 Influenza della temperatura di deformazione sulle proprietà di recupero

Dopo un'indagine preliminare effettuata sulle diverse miscele in funzione della loro composizione, ci si sofferma ora sugli effetti, che produce una diminuzione della temperatura di deformazione, sul recupero percentuale. Il campione prescelto per questa analisi è quello di composizione 70/30. Le temperature a cui è stata impressa la deformazione sono ancora una volta 80°C, 70°C, 50°C e 30°C. Come al solito sono state calcolate anche le deviazioni standard, in base a tre prove dello stesso tipo per ogni temperatura di deformazione.

Tabella 5.6 Dati sperimentali riguardanti i recuperi della miscela Laripur-PLA 70/30 per diverse temperature di deformazione.

Laripur-PLA 70/30							
Prima prova							
$T_{def} (^{\circ}C)$	$\epsilon_{tot}(\%)$	$\epsilon_f(\%)$	$\epsilon_{persa}(\%)$	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C
80	161	152	6	5	7	10	14
70	159	151	5	6	10	14	21
50	18	9	50	31	42	50	59

$T_{def} (^{\circ}C)$	rec% 60°C	rec% 65°C	rec% 70°C	rec% 75°C
80	23	33	40	44
70	40	60	65	66
50	64	63	62	60

Tabella 5.7 Dati sperimentali riguardanti i recuperi della miscela Laripur-PLA 70/30 per diverse temperature di deformazione.

Seconda prova							
T_{def} (°C)	ϵ_{tot} (%)	ϵ_f (%)	ϵ_{persa} (%)	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C
80	125	119	5	4	6	9	14
70	167	164	2	2	5	11	26
50	20	9	53	33	44	53	61

T_{def} (°C)	rec% 60°C	rec% 65°C	rec% 70°C	rec% 75°C
80	25	34	40	45
70	52	65	68	68
50	66	65	64	62

Tabella 5.8 Dati sperimentali riguardanti i recuperi della miscela Laripur-PLA 70/30 per diverse temperature di deformazione.

Terza prova							
T_{def} (°C)	ϵ_{tot} (%)	ϵ_f (%)	ϵ_{persa} (%)	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C
80	128	124	4	4	6	9	15
70	140	137	2	2	4	8	20
50	2	11	52	34	45	54	63

T_{def} (°C)	rec% 60°C	rec% 65°C	rec% 70°C	rec% 75°C
80	29	40	47	52
70	41	56	65	67
50	69	69	69	68

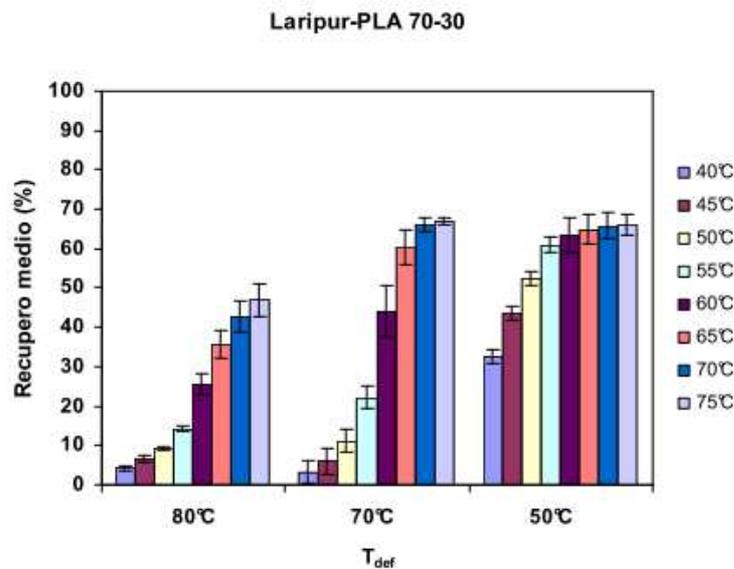


Figura 5.13 Istogramma di confronto per i recuperi della miscela Laripur-PLA 70-30 per diverse temperature di deformazione.

Per deformazioni a 80°C, si è già detto, come questo materiale, così come le miscele Laripur-PEO, abbia una T_{switch} compresa tra i 55 e i 65°C con buone percentuali di recupero. Altro fattore positivo è il basso quantitativo di deformazione persa per ritorno elastico (circa il 5%). Analoga situazione si ritrova per lo stesso materiale ma deformando a una temperatura di 10°C inferiore, anzi il fenomeno è ancora più marcato poiché il recupero raddoppia nel medesimo range di temperature, in quanto fino a 55°C si ha un recupero medio del 22-23%, dopo i 60°C si arriva anche al 50% in virtù del fatto che la T_{switch} , qui, si colloca in un intervallo compreso tra i 55 e i 60°C. Inoltre, sempre in questi ultimi campioni, si nota una grande percentuale di recupero anche tra i 60 e i 65°C, per la precisione circa un 20% di recupero della forma permanente.

Quindi, con questi presupposti, il materiale avrebbe discrete proprietà di recupero ma non è ancora adatto ad applicazioni di tipo biomedicale vista la T_{switch} molto superiore (una ventina di gradi) alla temperatura corporea.

Per poter rintracciare dei recuperi significativi anche a temperature più basse dei già citati 55-60°C, si può pensare di deformare il materiale a temperature inferiori a quella di switch e precisamente a 50°C. Lo stato tensionale instauratosi all'interno è molto elevato e tale da permettere il raggiungimento di un *recovery stress* molto grande, per cui a 40°C il recupero ha già raggiunto un buon 30%, per poi salire del 10% ogni 5°C fino a 60°C dove arriva a più del 60% sulla deformazione totale. Resta il fatto che al di sotto della T_{switch} la deformazione persa per rilascio elastico è molto elevata, essendo circa il 50% di quella totale, valore superiore anche a quello delle miscele col PEO deformate alla stessa temperatura. A tal proposito si ricordi sempre come il PLA, a tali temperature, sia allo stato vetroso e non gommoso come lo era il PEO. Ciò significa che da un punto di vista meccanico la gran parte della deformazione, a temperature inferiori alla T_{switch} avrà natura elastica. Quindi ancora una volta, la maggior parte della deformazione se la sobbarca l'elemento poliuretano, ma in questo caso con un effetto più marcato. Altra conseguenza di questo fatto è anche la deformazione massima la quale, sempre a 50°C, con la forza applicabile permessa dalla DMA, non supera valori intorno al 20%.

A 30°C, come si poteva prevedere, la situazione si presenta ancora più critica con deformazioni più basse ed errori strumentali che impediscono di dare una reale lettura del fenomeno pur essendo molto meno marcati rispetto ad altre miscele: è possibile ritenere, perciò, che questi blend siano indeformabili a temperatura ambiente.

Nel grafico di figura 5.13 sono riportate anche le deviazioni standard dei recuperi delle singole miscele. Le variazioni sono al massimo del 4%, quindi un po' più alte rispetto alle miscele in cui il segmento soft era il PEO, la programmazione diventa un po' più difficoltosa per una miscela dove la T_{switch} è una T_g , ovvero il materiale, a parità di temperatura, risulta più viscoso. Non si dimentichi poi il fatto che i due componenti non si sono miscelati, quindi il materiale non risulta perfettamente omogeneo.

In figura 5.14 e in tabella 5.9 è possibile notare come, deformando a 50°C, la temperatura di inizio recupero RT_s sia pari a 31°C e a 40°C il recupero sia già del 33%. Deformando a 80°C e 70°C invece è quasi nullo dato che la temperatura di inizio recupero (RT_s) risulta, dal grafico corrispondente, pari a circa 47°C.

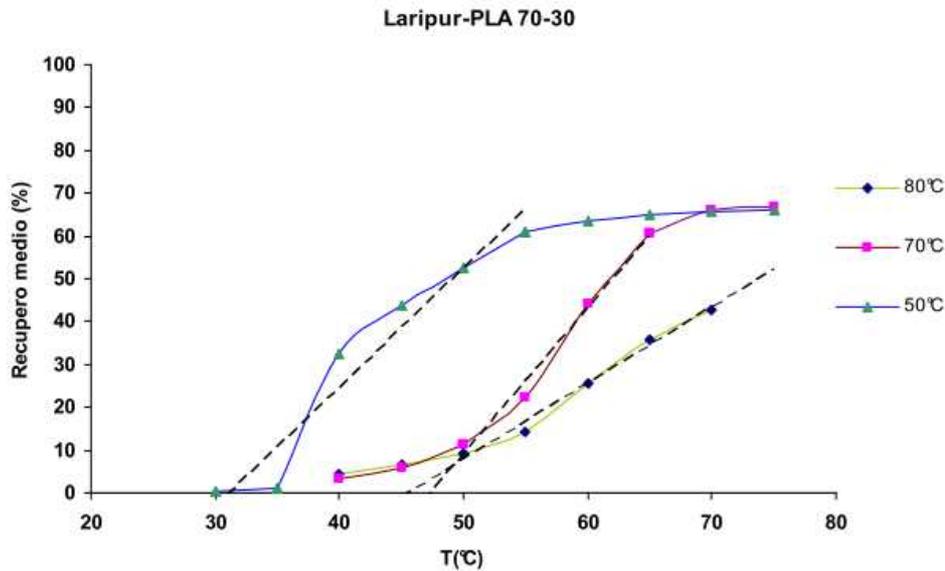


Figura 5.14 Recupero medio in funzione della temperatura per la miscela Laripur-PLA 70-30 per tre diverse temperature di deformazione.

Tabella 5.9 Dati di memoria di forma per il blend Laripur-PLA 70-30 a diverse temperature di deformazione

Laripur-PLA 70-30		
$T_{def}(^{\circ}C)$	$RT_s(^{\circ}C)$	Recupero medio a 40°C(%)
50	31	33
70	47	3
80	46	4

5.4.2 Miscele TPU_PEA-PLA

Sono state realizzate cinque differenti miscele a due componenti, contenenti il poliuretano termoplastico a base di polietilenadipato e il PLA, con un contenuto di TPU che va dal 50 al 90% in peso. Indichiamo questi campioni con le sigle 50/50, 60/40, 70/30, 80/20 e 90/10.

Tabella 5.10 Recuperi delle miscele TPU_PEA-PLA di diverse composizioni a diverse temperature, con temperatura di deformazione fissata a 80°C.

Composizione (TPU_PEA/PLA)	$\epsilon_{tot}(\%)$	$\epsilon_f(\%)$	$\epsilon_{persa}(\%)$	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C
50/50	142	142	0	0	0	1	9
60/40	151	150	1	0	1	3	9
70/30	176	173	2	1	3	5	13
80/20	175	159	9	6	8	10	15
90/10	143	114	20	9	12	15	19

Composizione (TPU_PEA/PLA)	rec% 60°C	rec% 65°C	rec% 70°C	rec% 75°C
50/50	27	37	44	47
60/40	24	33	40	43
70/30	26	33	37	40
80/20	22	29	34	37
90/10	25	31	36	40

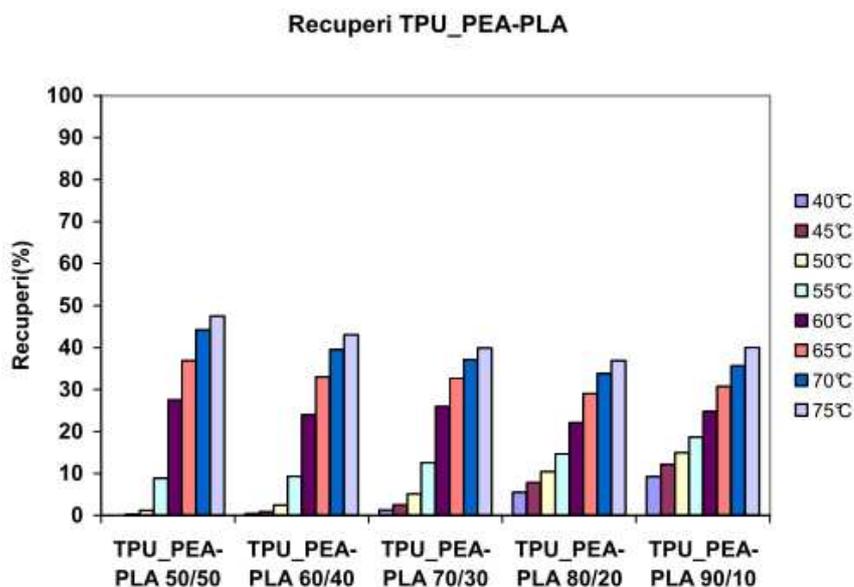


Figura 5.15 Istogramma di confronto per i recuperi delle miscele TPU_PEA-PLA con temperatura di deformazione pari a 80°C

In queste miscele la temperatura di switch è individuabile tra i 55 e 60°C almeno per le composizioni 50/50, 60/40 e 70/30. All'aumentare di TPU il recupero sotto la T_{switch} aumenta, anche se non di molto (ai 40°C si arriva a 10% circa di recupero per la miscela 90/10), per il venir meno della reticolazione fisica da parte del PLA che mette in risalto le proprietà elastomeriche del TPU in questione. Per gli stessi motivi la deformazione persa per ritorno elastico, aumenta sempre più al crescere di TPU in miscela. Tra tutte le miscele analizzate finora sicuramente quest' ultime sono quelle con deformazione persa minore, in quanto col 90/10, che è il campione a più alto contenuto di poliuretano, si arriva a valori non superiori al 20%, il che è un punto a favore nella fase di programmazione.

Per effettuare le prove successive a temperature di deformazione più basse è stata scelta la miscela 60/40 che è una delle migliori sia in termini di recupero che di deformazione persa.

5.4.2.1 Influenza dei cicli sul recupero

Si riportano i dati riguardanti cicli di deformazione e recupero a cui è stato sottoposto uno stesso provino concentrandosi su un range di temperature che per questo materiale è quello tra 60°C e 70°C, dove si ha la maggior parte di recupero.

Tabella 5.11 Dati sperimentali riguardanti i recuperi della miscela TPU_PEA-PLA 60/40 per quattro cicli di recupero consecutivi.

TPU_PEA-PLA 60/40											
n°ciclo	$\epsilon_{tot}(\%)$	$\epsilon_f(\%)$	$\epsilon_{persa}(\%)$	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C	rec% 60°C	rec% 65°C	rec% 70°C	$\epsilon_v(\%)$
I	85	85	0	0	0	2	9	21	28	34	72
II	28	27	2	0	1	2	10	31	43	53	57
III	17	16	5	1	1	3	11	32	48	58	52
IV	12	11	6	1	1	3	9	27	43	53	57

Vista l'ormai nota rigidità del TPU base PEA, si è deciso di imporre deformazioni non troppo elevate al campione, per evitare una probabile rottura al terzo o quarto ciclo. Quindi nella lettura dei dati bisogna tener conto delle deformazioni molto basse che si riescono a conferire al terzo e quarto ciclo. In generale la deformazione persa è molto esigua, infatti al quarto ciclo è solo del 6%. Il recupero ad alte temperature migliora ma non di molto, mentre la deformazione residua si mantiene abbastanza alta (intorno al 50%), motivo per cui, anche dopo vari cicli, il materiale non si presta bene alle finalità preposte.

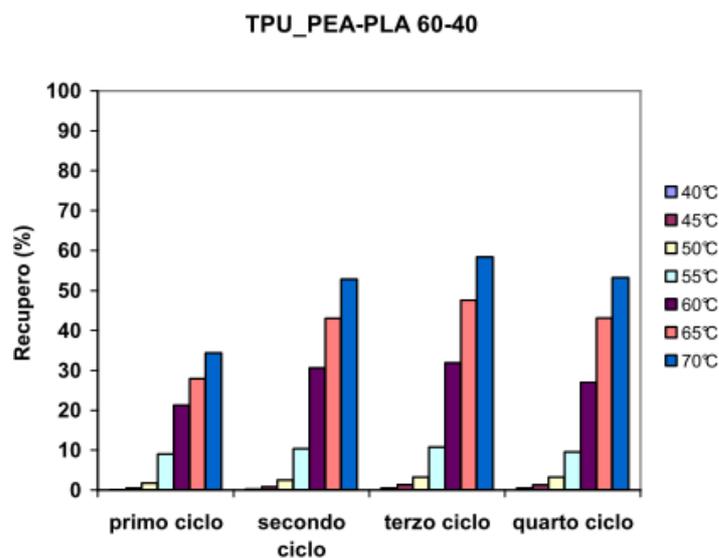


Figura 5.16 Istogramma di confronto tra i cicli di recupero del blend TPU_PEA-PLA 60/40

5.4.2.2 Effetto del tempo di deformazione sul recupero

Sono state eseguite prove di deformazione a 80°C per 2 min con uno stress imposto di 0,65 MPa.

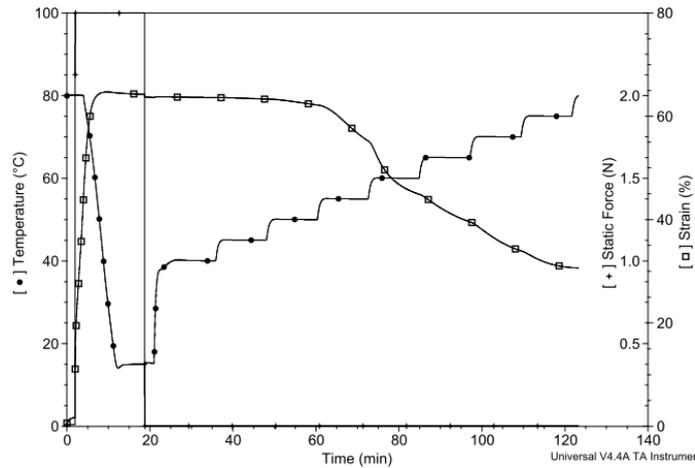


Figura 5.17 Prove di recupero per il blend TPU_PEA-PLA 60-40

Nelle nuove prove di recupero si è poi andati a vedere come fosse variato il comportamento del materiale in termini di recupero in conseguenza alla diminuzione del tempo di deformazione. Anche qui si è optato per un piccolo abbassamento del valore di stress imposto, per cui la deformazione conseguente risulta essere minore a quella delle prove precedenti.

Tabella 5.12 Prove di recupero effettuate con parametri imposti dal creep test

TPU_PEA-PLA 60/40							
$\epsilon_{tot}(\%)$	$\epsilon_f(\%)$	$\epsilon_{persa}(\%)$	rec%	rec%	rec%	rec%	rec%
			40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
64	64	1	0	1	2	13	29
			rec%	rec%	rec%		
			65°C	70°C	75°C		
			38	47	52		

A temperature superiori alla T_{switch} si osserva un miglioramento del 10% sul recupero. Tuttavia la deformazione viscosa rimane molto alta. Inoltre le diverse prove effettuate fanno pensare che abbassando ulteriormente lo stress si possano ottenere recuperi migliori ma le deformazioni si ridurrebbero a valori caratteristici di quelle che vengono solitamente imposte a dispositivi biomedicali in lega metallica (8-10%), annullando uno dei vantaggi derivanti dall'utilizzo di materiali polimerici per queste applicazioni.

5.4.2.3 Influenza della temperatura di deformazione sulle proprietà di recupero

Viene esaminato, ora, l'esito delle prove di recupero della miscela TPU_PEA-PLA 60/40 sottoposta alle temperature di deformazione di 80°C, 70°C, 50°C e 30°C.

Tabella 5.13 Recuperi delle miscele TPU_PEA-PLA di diverse composizioni a diverse temperature di deformazione.

TPU_PEA-PLA 60/40							
Prima prova							
T_{def} (°C)	ϵ_{tot} (%)	ϵ_f (%)	ϵ_{persa} (%)	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C
80	151	150	1	0	1	3	9
70	162	160	1	0	1	3	18
50	136	132	3	5	10	20	48

T_{def} (°C)	rec% 60°C	rec% 65°C	rec% 70°C	rec% 75°C
80	24	33	40	43
70	39	48	51	50
50	72	74	76	76

Tabella 5.14 Recuperi delle miscele TPU_PEA-PLA di diverse composizioni a diverse temperature di deformazione.

Seconda prova							
T_{def} (°C)	ϵ_{tot} (%)	ϵ_f (%)	ϵ_{persa} (%)	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C
80	146	145	1	0	1	2	11
70	163	161	1	0	1	3	15
50	131	127	3	5	9	18	46

T_{def} (°C)	rec% 60°C	rec% 65°C	rec% 70°C	rec% 75°C
80	26	35	41	43
70	41	53	53	52
50	69	71	72	73

Tabella 5.15 Recuperi delle miscele TPU_PEA-PLA di diverse composizioni a diverse temperature di deformazione

Terza prova							
T_{def} (°C)	ϵ_{tot} (%)	ϵ_f (%)	ϵ_{persa} (%)	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C
80	151	150	1	0	1	2	8
70	176	174	1	0	1	3	16
50	153	150	2	2	5	11	41

T_{def} (°C)	rec% 60°C	rec% 65°C	rec% 70°C	rec% 75°C
80	20	27	33	36
70	38	48	50	50
50	75	77	78	78

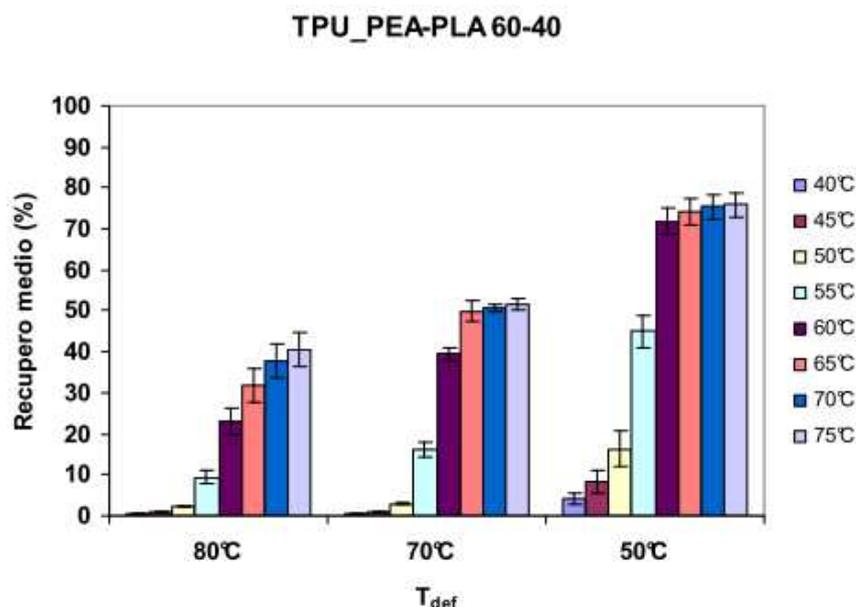


Figura 5.18 Istogramma di confronto per i recuperi delle miscela TPU_PEA-PLA 60-40 a diverse temperature di deformazione.

In queste miscele l'effetto di memoria di forma presenta le medesime caratteristiche sia deformando a 80°C che a 70°C: deformazione persa per rilascio elastico quasi nulla, T_{switch} collocata tra 55°C e 60°C (ciò è più evidente deformando a 70°C dove il recupero in quell'intervallo è di circa il 20%). In totale i recuperi non raggiungono valori molto elevati poiché a 75°C non si va oltre il 50%.

Valori più grandi di $rec\%$ si hanno invece deformando il materiale a 50°C, cioè a una temperatura inferiore a T_{switch} dove, arrivati a 75°C, si ottiene quasi l'80% di recupero. La maggior parte del recupero si ha tra 50 e 55°C e tra 55° e 60°C, e in entrambi i range si recupera un 30% della forma permanente. Tuttavia, prendendo in considerazione il recupero medio a 40°C (Figura 5.19, Tab. 5.16) risulta che in tutti e tre i casi il recupero non sia ancora iniziato. La temperatura di inizio recupero, infatti, è molto simile nelle tre diverse situazioni ed è di poco inferiore ai 50°C.

Ci sono alcune differenze con le miscele prese in considerazione precedentemente. Innanzitutto la $\varepsilon_{persa}(\%)$, anche quando la deformazione viene imposta sotto la T_{switch} non è così rilevante, visto che non va oltre il 3%, contro il 30% delle miscele con il PEO e il 50% delle miscele Laripur-PLA. Questo perché come si è visto finora, il poliuretano TPU_PEA è caratterizzato da una certa rigidità e una bassa elasticità, accentuate dal fatto di essere combinato col PLA, che ha come T_{trans} una T_g . Inoltre, sempre nello stesso frangente, il recupero a temperature più basse di T_{switch} è maggiore rispetto a quando la deformazione avveniva sopra T_{switch} ma in assoluto non assume grandi proporzioni (10% a 45°C).

In figura 5.18 le deviazioni standard sono di un certo rilievo per temperature di deformazione di 50°C il che dimostra come la fase di programmazione sia più difficile quando si deforma al di sotto di T_{switch} . In realtà anche ad alte T_{def} le deviazioni arrivano al 3% a dimostrare ancora

una volta la maggiore difficoltà di programmazione per miscele con PLA come switch segment .

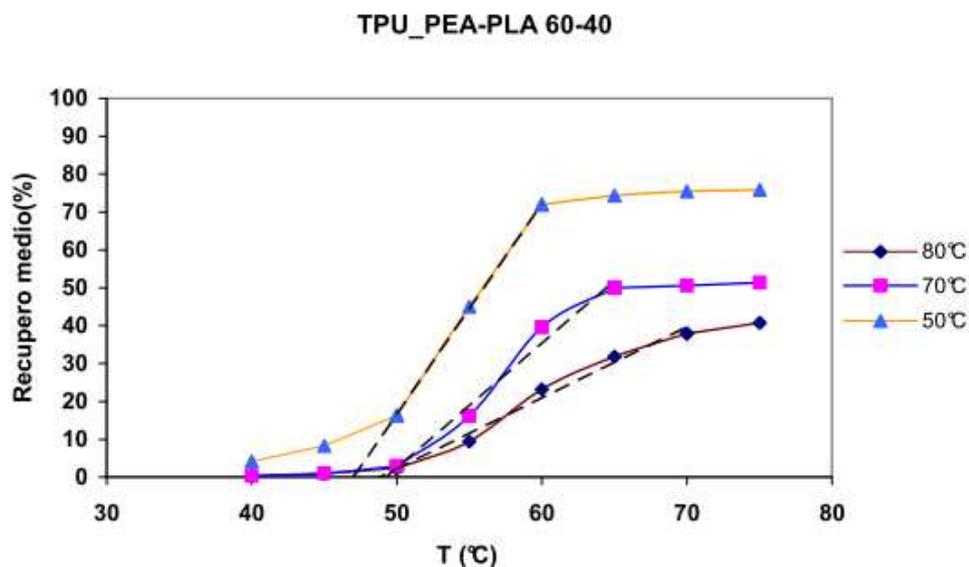


Figura 5.19 Recupero medio in funzione della temperatura per la miscela TPU_PEA-PLA 60-40 per tre diverse temperature di deformazione

Tabella 5.16 Dati di memoria di forma per il blend Laripur-PLA 70-30 a diverse temperature di deformazione

TPU_PEA-PLA 60-40		
$T_{def}(^{\circ}C)$	$RT_s(^{\circ}C)$	Recupero medio a 40°C(%)
50	47	1.58
70	49	0.03
80	49	0.07

Anche per queste miscele non si riescono ad avere dati particolarmente indicativi per temperature di deformazione pari a 30°C , dato che risultano indeformabili a temperatura ambiente. Ad ogni modo la programmazione, con deformazione a temperature inferiori a quella di transizione risulta molto più difficoltosa.

5.5 Blend ternari

Visti i risultati fin qui conseguiti, nei quali si riescono a ottenere sì dei recuperi interessanti ma a temperature eccessive per le applicazioni di tipo biomedicale in cui dovrebbero essere impiegate, si è deciso di proseguire questo lavoro concentrandosi sulle miscele TPU-PLA 70/30 e 60/40, provando ad aggiungere ad esse, in dosi diverse, del polietilenoossido con lo stesso peso molecolare di quello utilizzato nelle prove citate nel capitolo 4 e, in alternativa del polietilenglicole (PEG), con la funzione di plastificanti. In poche parole l'obiettivo che ci si è

posti è stato quello di abbassare la T_{switch} (in queste miscele la T_{trans} sfruttata è una T_g e perciò ha senso usare dei plastificanti) a valori molto vicini a quello della temperatura corporea, in modo che il recupero sia già importante a quella temperatura.

5.5.1 Miscele Laripur[®]-PLA-PEO

Delle miscele Laripur-PLA sono state scelte le composizioni 70/30 e 60/40 alle quali si è aggiunto in diversi blend rispettivamente il 30, 40 e 50% di PEO. I risultati delle analisi DSC dei diversi blend Laripur[®]-PLA-PEO sono riportati in figura 5.20.

Le miscele sono state prodotte nelle stesse condizioni di lavorazione al plastografo Brabender:

- temperatura di lavorazione pari a 175°C
- tempo di permanenza nel plastografo del ternario pari a 13 min;
- velocità di rotazione delle viti 50 rpm.

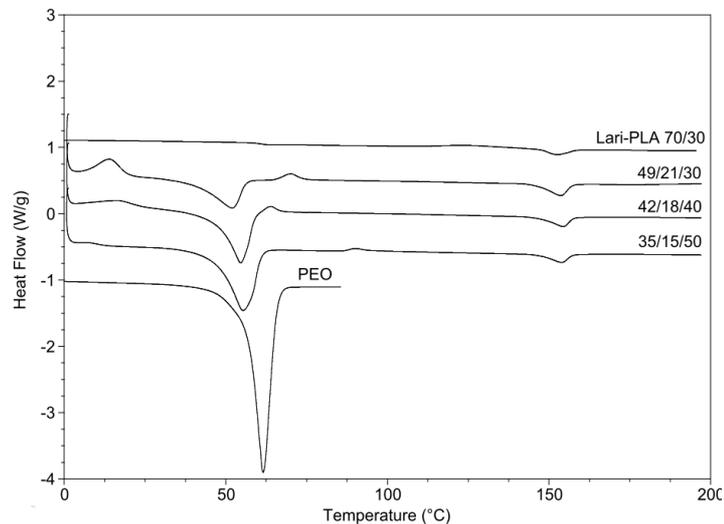


Figura 5.20 DSC delle miscele Lari-PLA-PEO a partire da Lari-PLA 70-30. La terza cifra nella nomenclatura dei campioni indica il contenuto di PEO

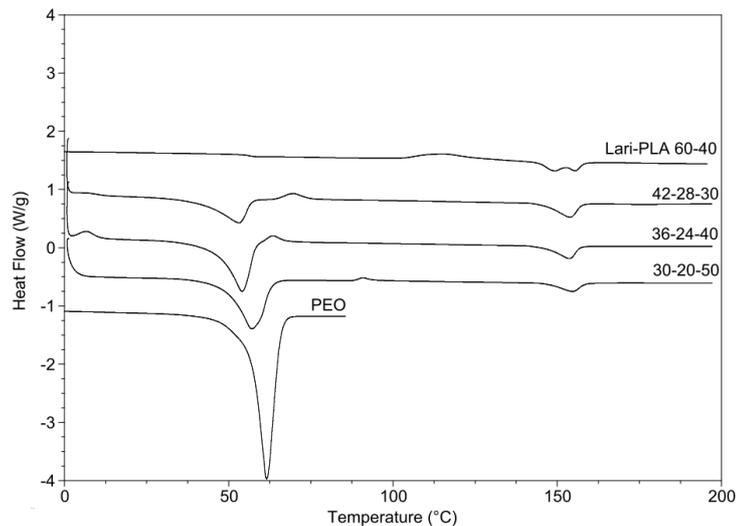


Figura 5.21 DSC delle miscele Lari-PLA-PEO a partire da Lari-PLA 60-40. La terza cifra nella nomenclatura dei campioni indica il contenuto di PEO

Sono state effettuate delle analisi alla DSC in un range di temperature da 0°C a 200°C a una velocità di 10°C/min. Poiché la transizione vetrosa del PLA avviene a temperature molto prossime alla fusione del PEO, i due fenomeni risultano quasi sovrapposti, per cui dai grafici sopra riportati non è possibile valutare la riduzione di temperatura di transizione vetrosa del PLA in funzione del contenuto di PEO. Poco sopra i 150°C si nota il picco di fusione del PLA mentre a temperature superiori, anche se in maniera molto meno evidente, quello del TPU che si ha in corrispondenza di temperature poco inferiori a quelle della miscela binaria.

Per poter meglio apprezzare il reale andamento della T_g del PLA in funzione del contenuto di PEO si è andati ad effettuare le rispettive analisi DMA dalle quali sono stati ricavati i valori di T_g di tali miscele e si è potuto rilevare, dal confronto con le DMA delle corrispondenti miscele binarie, il progressivo calo della T_g del PLA all'aumentare del quantitativo di PEO immesso, sia misurando il *loss modulus* sia il *tan δ*.

Tabella 5.17 Valori di T_m e di T_g (espresso in °C) delle miscele Laripur-PLA-PEO (Laripur-PLA 70/30) determinate mediante differenti analisi : DSC e DMA.

Tipo analisi	DSC		DMA	
Composizione (Lari-PLA-PEO)	T_g	T_m , TPU (T_{perm})	T_g da $\tan\delta$ (°C)	T_g da loss modulus (°C)
Lari-PLA 70-30	61	187	73	70
35/15/50	55	175	60	57
42/18/40	55	175	63	59
49/21/30	52	175	65	62

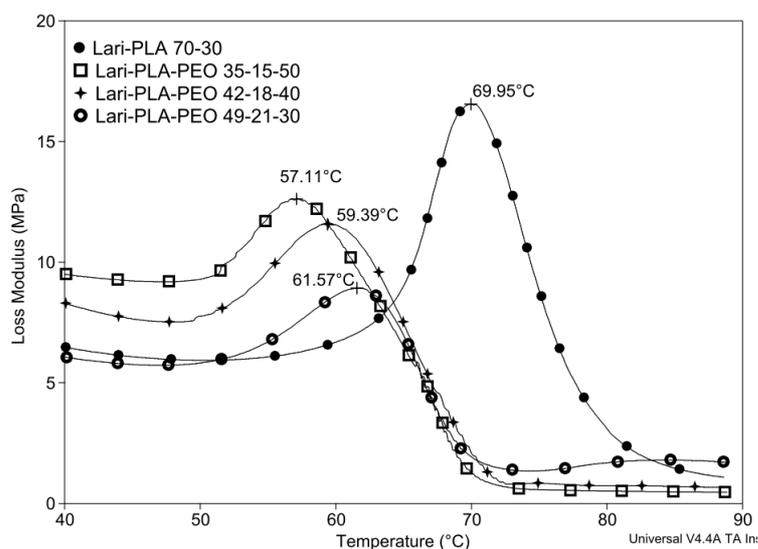


Figura 5.22 DMA delle miscele Laripur-PLA-PEO: picchi di Loss modulus per determinare l'avvenuta diminuzione della T_g rispetto a Lari-PLA 70-30

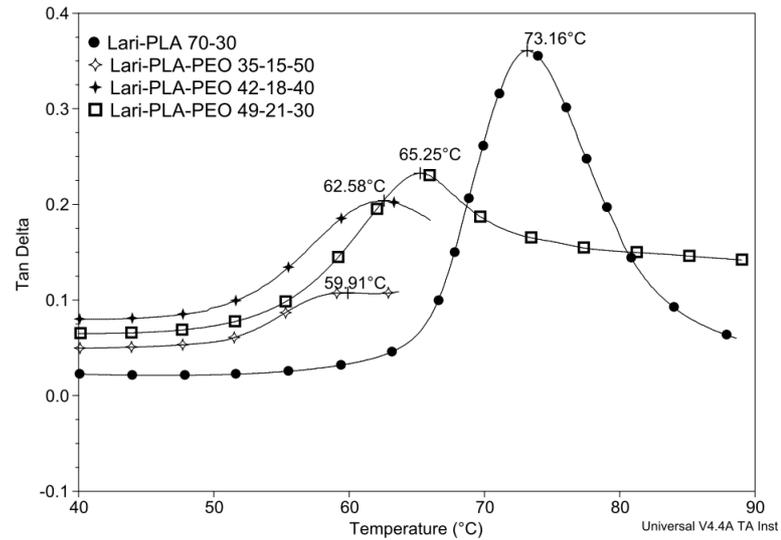


Figura 5.23 DMA delle miscele Lari-PLA-PEO.; picchi di Tan delta per determinare l'avvenuta diminuzione della T_g rispetto a Lari-PLA 70-30

Tabella 5.18 Valori di T_m e di T_g (esprese in °C) delle miscele Lari-PLA-PEO (Lari-PLA 60/40) determinate mediante differenti analisi : DSC e DMA.

Tipo analisi	DSC		DMA	
	Composizione (Lari-PLA-PEO)	T_{trans}	T_m, TPU (T_{perm})	T_g da $\tan\delta$ (°C)
Lari-PLA 60-40	56	187	69	66
30/20/50	57	180	57	52
36/24/40	54	180	61	57
42/28/30	53	180	63	58

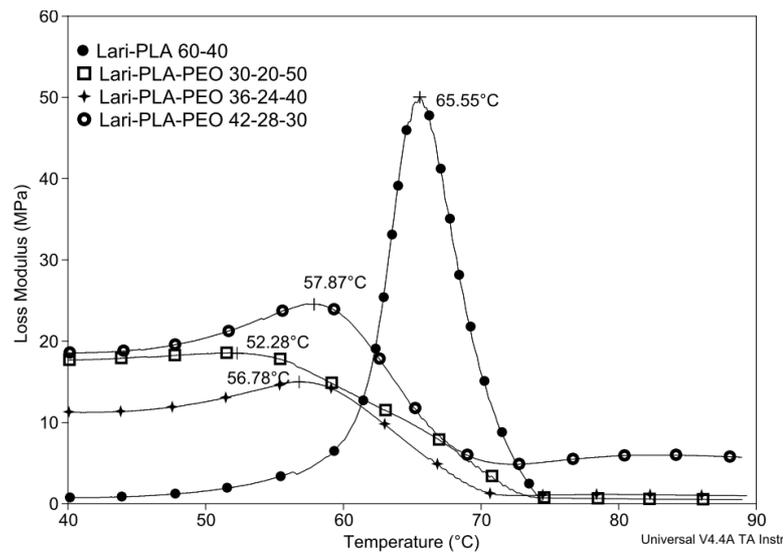


Figura 5.24 DMA delle miscele Lari-PLA-PEO.; picchi di Loss modulus per determinare l'avvenuta diminuzione della T_g rispetto a Lari-PLA 60-40

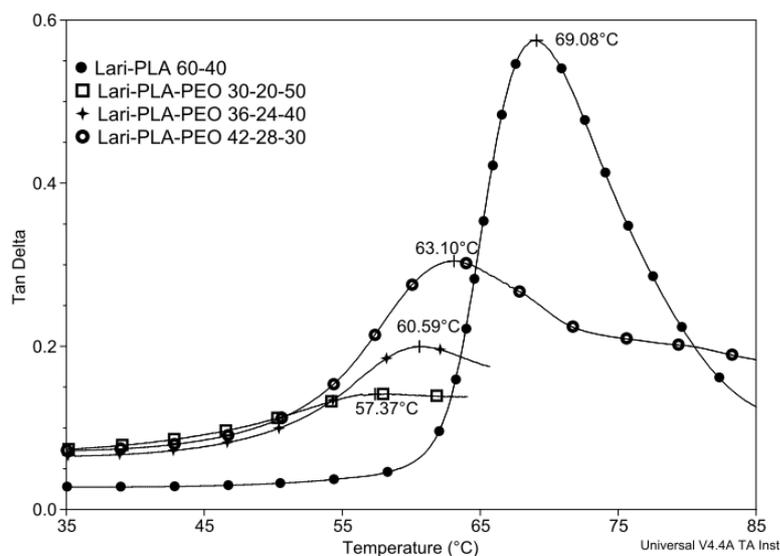


Figura 5.25 DMA delle miscele Lari-PLA-PEO: picchi di Tan delta e Loss modulus per determinare l'avvenuta diminuzione della T_g rispetto a Lari-PLA 60-40

Sia per quanto riguarda la composizione 60/40, sia per la 70/30 già con un 10% di PEO si ha un diminuzione della T_g del PLA pari a circa 10°C . Per entrambe le miscele, a parità di PEO introdotto, si ha lo stesso decremento della T_g , nonostante il maggiore quantitativo di PLA (cioè il segmento soft) delle prime. Si nota solo una piccola differenza di circa $1-2^\circ\text{C}$ a favore delle miscele col 60-40 rispetto a quelle col 70/30. All'aumentare di PEO, inoltre, il decremento si mantiene costante, a partire dal 10% di PEO.

5.5.2 Miscele TPU_PEA-PLA-PEO

Delle miscele TPU_PEA-PLA è stata scelta la composizione 60/40 alla quale si è aggiunto in diversi blend rispettivamente il 30, 40 e 50% di PEO. I risultati delle analisi DSC dei diversi blend TPU_PEA-PLA-PEO sono riportati in figura 5.26.

Le miscele sono state prodotte nelle stesse condizioni di lavorazione al plastografo Brabender:

- temperatura di lavorazione pari a 175°C
- tempo di permanenza nel plastografo del ternario pari a 13 min;
- velocità di rotazione delle viti 50 rpm.

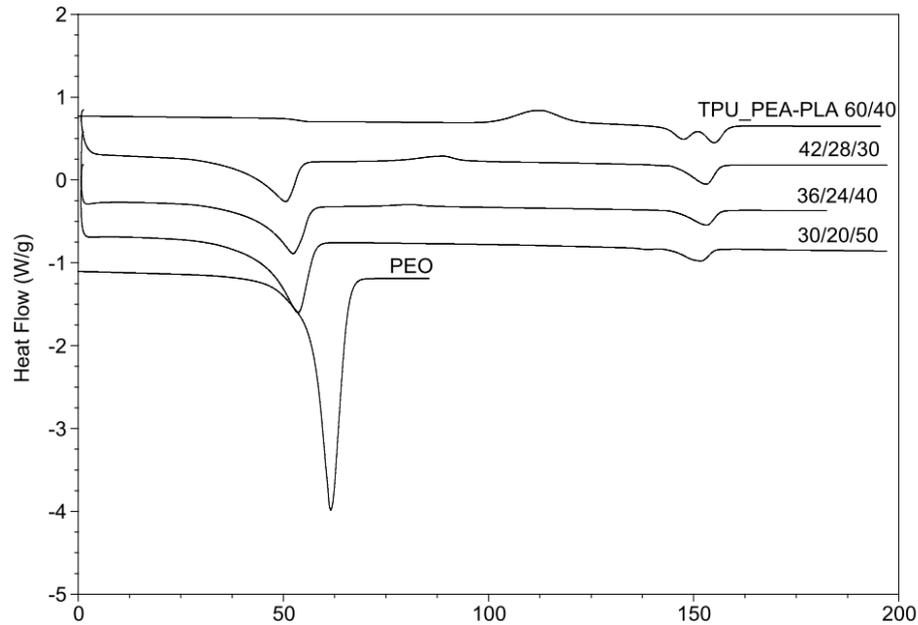


Figura 5.26 DSC delle miscele TPU_PEA-PLA-PEO a partire da TPU_PEA-PLA 60-40

Anche in questa situazione il picco che si nota poco sopra i 50°C dovrebbe essere quello corrispondente alla T_g . Non è possibile vedere il classico scalino col punto di flesso caratteristico di una transizione vetrosa a causa della concomitante presenza del PEO che ha una T_m nei pressi della stessa temperatura. Per lo stesso motivo non si riesce ad apprezzare l'abbassamento della T_g all'aumentare del PEO.

Il decremento della T_g risulta però difficile da sostenere, anche dopo aver effettuato le rispettive analisi DMA e il confronto con le DMA della corrispondente miscela binaria: è possibile notare come l'influenza del PEO sulla T_g del PLA, all'aumentare del PEO stesso, sia irrilevante misurando la $\tan \delta$, mentre misurando il *loss modulus* si rilevi un certo scostamento dalla T_g del binario. Per capire se l'aggiunta di PEO a questa miscela abbia condotto a sostanziali benefici o meno, è stato necessario ricorrere alle prove di recupero.

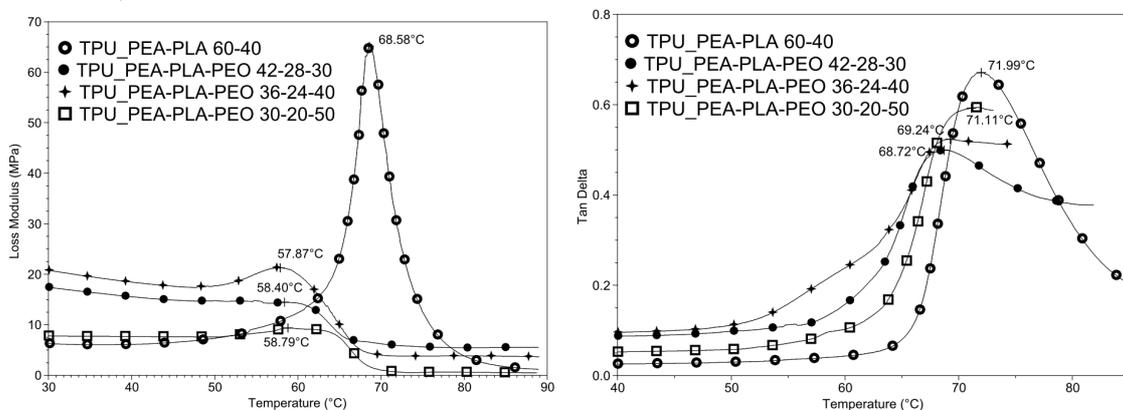


Figura 5.27 DMA delle miscele TPU_PEA-PLA-PEO; picchi di Tan delta e Loss modulus per determinare la diminuzione della T_g rispetto a TPU_PEA-PLA 60-40

Tabella 5.19 Valori di T_m e di T_g (esprese in °C) delle miscele TPU-PEA-PLA-PEO determinate mediante differenti analisi : DSC e DMA

Tipo analisi	DSC		DMA		
	Composizione (TPU_PEA-PLA-PEO)	T_{trans}	T_m ,TPU (T_{perm})	T_g da $\tan\delta$ (°C)	T_g da loss modulus (°C)
	TPU_PEA-PLA 60-40	53	188	72	69
	30/20/50	54	178	71	59
	36/24/40	52	178	69	58
	42/28/30	50	178	69	57

5.5.3 Miscela Laripur[®]-PLA-PEG

Sono state preparate altre miscele utilizzando, questa volta, polietilenglicole come plastificante, con peso molecolare pari a 300 g/mol. Inizialmente si è pensato di produrre le stesse composizioni già riprodotte per le altre miscele ternarie, vale a dire 90/10, 80/20 e 70/30, ma in quest'ultima il Laripur-PLA 70/30 il contenuto di PEG è risultato eccessivo in quanto viene "espulso" dalla miscela polimerica. Per cui si è deciso di valutare, al suo posto, le prestazioni di una miscela col 5% di PEG. Le condizioni operative sono le seguenti:

- temperatura di lavorazione pari a 175°C
- tempo di permanenza nel plastografo dopo l'aggiunta di PEG pari a 5 min;
- velocità di rotazione delle viti 50 rpm.

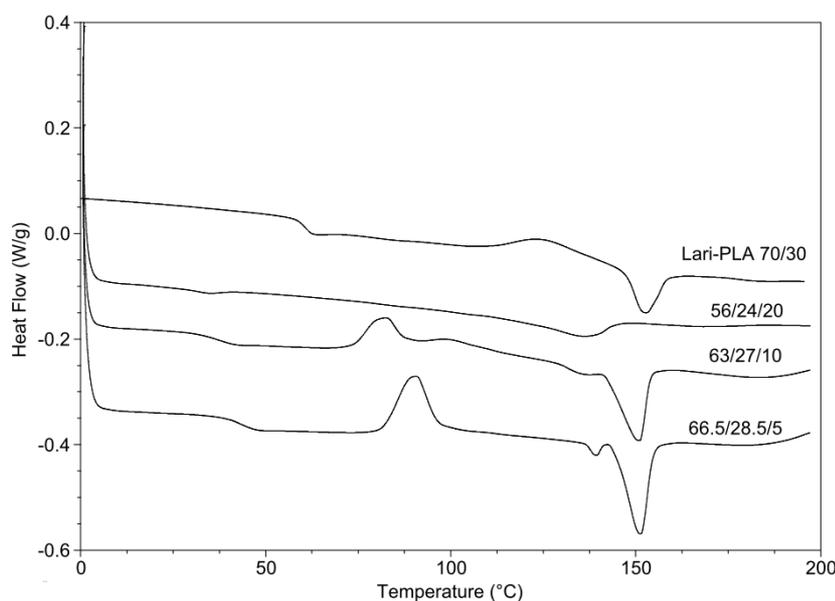


Figura 5.28 DSC delle miscele Laripur-PLA-PEG (PEG 300) a partire da Laripur-PLA 70-30

Dalle analisi DSC si può notare come ci sia stata una sensibile diminuzione della T_g del PLA rispetto alla miscela binaria: sembrerebbe che per la composizione 56/24/20 si arrivi addirittura a un valore di 30°C circa. Anche in questo caso è ben visibile il picco relativo alla temperatura di fusione del PLA mentre molto più difficile da rilevare quello relativo al TPU

che non si mantiene costante al variare di PEG ma mostra una leggera diminuzione. Si noti, però, come l'andamento della composizione 56/24/20 sia molto diverso dagli altri due, questo per il fatto che la miscela, come si farà notare fra poco, non ha avuto un assorbimento omogeneo di plastificante.

Tuttavia quella alla DSC, come già dimostrato, non è la tecnica più adatta a rilevare la transizione vetrosa mentre è più giusto fare riferimento ai risultati derivanti dall'analisi DMA.

Tabella 5.20 Valori di T_m e di T_g (esprese in °C) delle miscele Lari-PLA-PEG determinate mediante differenti analisi : DSC e DMA.

Tipo analisi	DSC		DMA	
Composizione (Laripur-PLA-PEG)	T_g , PLA (T_{trans})	T_m , TPU (T_{perm})	T_g da $\tan\delta$ (°C)	T_g da loss modulus (°C)
Laripur-PLA 70/30	61	187	73	70
66.5/28.5/5	42	182	67	65
63/27/10	37	182	55	53

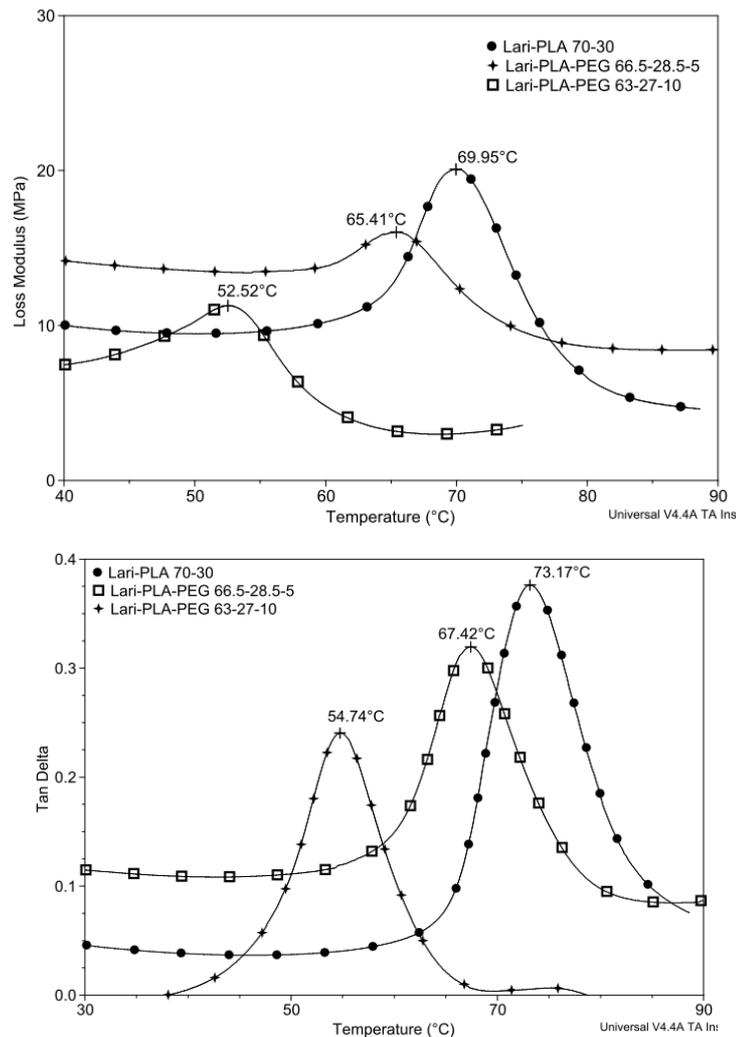


Figura 5.29 DMA delle miscele Lari-PLA-PEG,: picchi di Tan delta e Loss modulus per determinare l'avvenuta diminuzione della T_g rispetto a Lari-PLA 70-30

Come si può vedere dai rispettivi grafici si ha un abbassamento di circa 10°C col 5% di PEG e addirittura il doppio col 10% di PEG. Visti i problemi di assorbimento del plastificante da parte delle miscele col 20% di PEG, per ovviare al problema si è utilizzato del PEG a maggior peso molecolare (1000 g/mol) contro i 300 g/mol del primo. Questo perché un maggior peso molecolare dovrebbe corrispondere a un minor rilascio del PEG da parte del blend binario. Le percentuali in peso delle composizioni sono le medesime, effettuate nelle stesse condizioni operative.

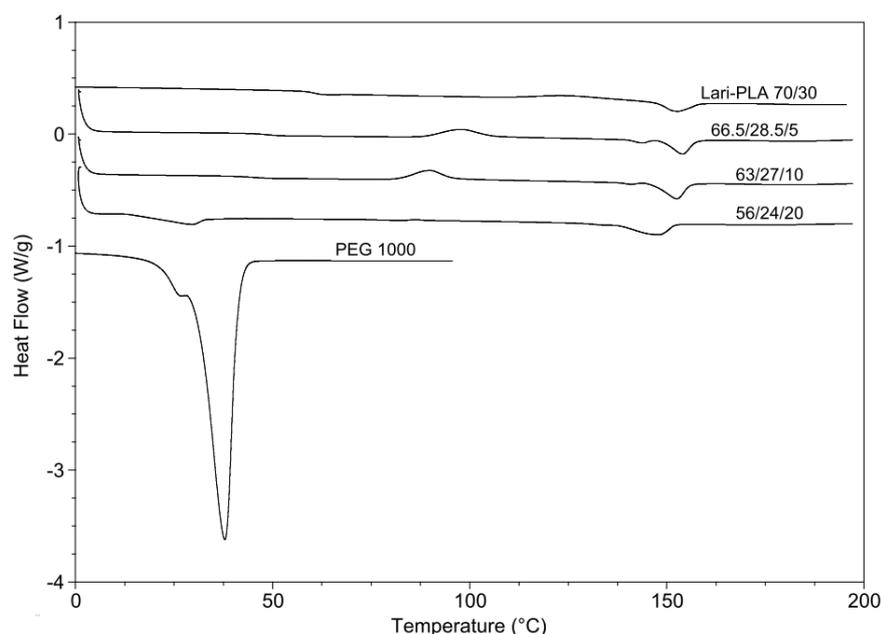


Figura 5.30 DSC delle miscele Lari-PLA-PEG (PEG 1000) a partire da Lari-PLA 70-30

Dall'analisi DSC la situazione sembra essere simile a quella col PEG 300, con la T_g che si abbassa quasi di 20°C per le miscele col 5% e il 10% di PEG, di 30°C per quella col 20%. Ma quest'ultima miscela in realtà non permette di rilevare il caratteristico flesso della transizione vetrosa per la contemporanea presenza della fusione del PEG che risulta essere pari a circa 40°C. Anche in questo caso si registra un leggero calo della temperatura di fusione del TPU all'aumentare del PEG introdotto. L'analisi DMA consente di inquadrare meglio la situazione.

Tabella 5.21 Valori di T_m e di T_g (esprese in °C) delle miscele Lari-PLA-PEG determinate mediante differenti analisi : DSC e DMA

Tipo analisi	DSC		DMA		
	Composizione (Laripur-PLA-PEG)	T_g , PLA (T_{trans})	T_m , TPU (T_{perm})	T_g da $\tan\delta$ (°C)	T_g da loss modulus (°C)
	Laripur-PLA 70/30	61	187	73	70
	66.5/28.5/5	48	182	68	66
	63/27/10	45	181	67	64
	56/24/20	30	175	69	67

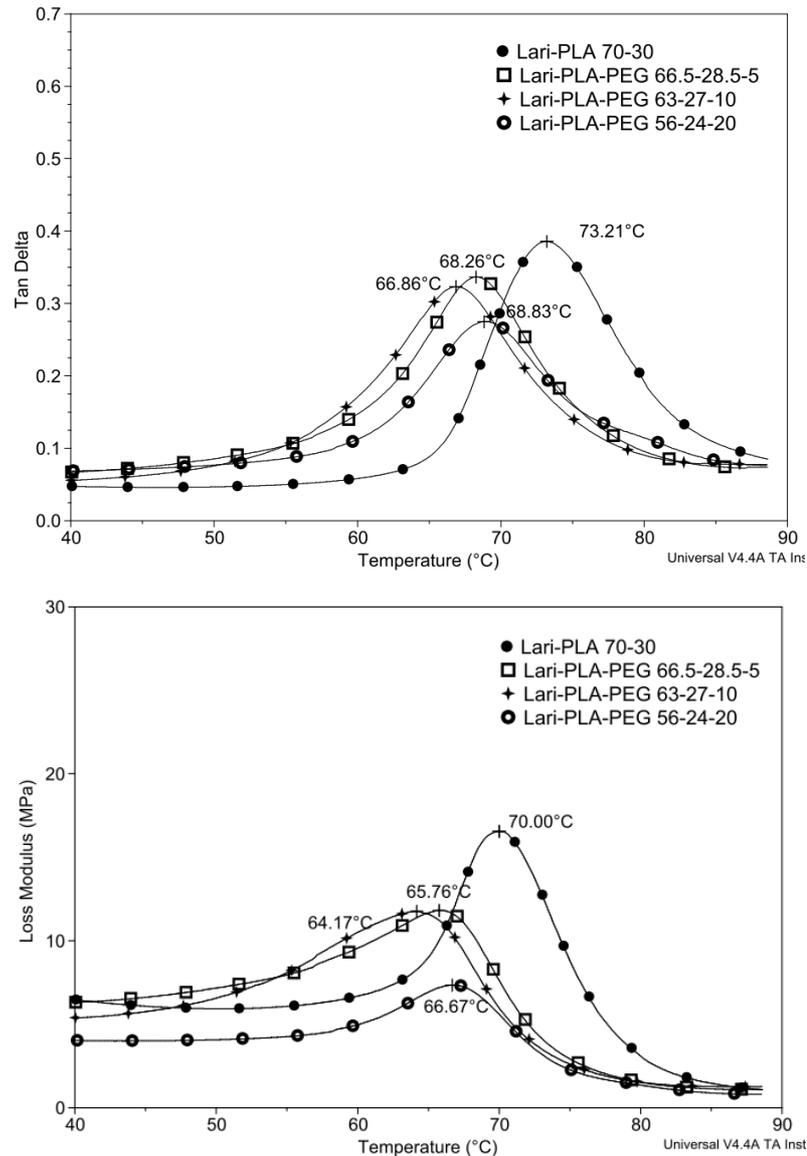


Figura 5.31 DMA delle miscele Laripur-PLA-PEG(PEG 1000): picchi di Tan delta e Loss modulus per determinare l'avvenuta diminuzione della T_g rispetto a Lari-PLA 70-30

Sia per quanto riguarda il loss modulus che per la $\tan\delta$, la temperatura di transizione si abbassa, ma di pochi gradi, per la precisione circa 5°C col 5% di PEG, di un altro paio di gradi con il 10% di PEG, con un quadro simile a quello registrato per le miscele col PEO. Non a caso il PEO non è altro che una forma di PEG dal peso molecolare molto grande. Per la terza miscela si ricordino le considerazioni fatte sull'analoga composizione con PEG 300: qui infatti la sua T_g è al di sopra di quella delle altre due per il mancato assorbimento di plastificante. Se è vero che aumentando il peso molecolare si dovrebbe avere un rilascio minore di plastificante, è vero anche che il suo assorbimento diventa più difficoltoso per l'aumento della lunghezza delle catene macromolecolari.

5.5.4 Caratterizzazione delle proprietà di memoria di forma

Si è andati a controllare il comportamento al recupero di tali materiali per verificare se la diminuzione della T_g abbia portato benefici anche al fenomeno di memoria di forma.

La procedura usata per l'analisi dei recuperi è la medesima applicata alle miscele binarie: deformazione a 80°C circa, isoterma di 10 minuti, raffreddamento a 15°C, rilascio della forza, step isotermi di 10 minuti ogni 5°C a partire dai 40°C. In questo caso trascriviamo soltanto i dati riferiti al recupero medio.

5.5.4.1 Miscela Laripur®-PLA-PEO

Tabella 5.22 Recuperi delle miscele Laripur®-PLA-PEO (Laripur-PLA 70/30) di diverse composizioni alle diverse temperature con temperatura di deformazione fissata a 80°C.

Composizione (Lari/PLA/PEO)	$\epsilon_{tot}(\%)$	$\epsilon_f(\%)$	$\epsilon_{persa}(\%)$	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C
35/15/50	157	156	0	0	0	0	1
42/18/40	160	158	1	1	1	2	6
49/21/30	175	170	3	4	7	11	20

Composizione (Lari/PLA/PEO)	rec% 60°C	rec% 65°C	rec% 70°C	rec% 75°C
35/15/50	27	45	49	51
42/18/40	31	41	43	46
49/21/30	30	34	36	37

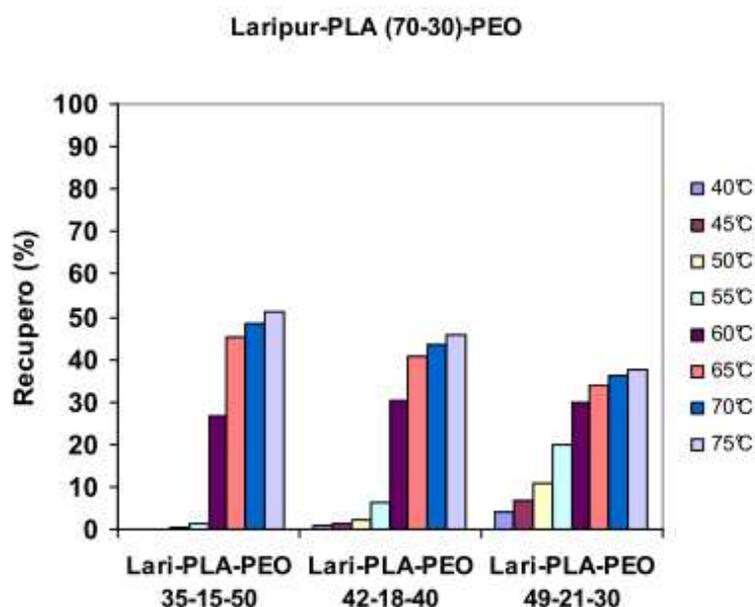


Figura 5.32 Istogramma di confronto per i recuperi delle miscele Lari-PLA-PEO a partire da Lari-PLA 70/30

Come si può notare sia dalla tabella 5.22 che dal grafico di figura 5.32, all'aumentare del rapporto TPU/PEO è maggiore il recupero a temperature più basse mentre diminuisce quello al di sopra dei 60°C per la crescita percentuale del componente elastomerico. La

deformazione persa si mantiene più bassa rispetto ai blend binari poiché non supera il 3%. Riguardo al fenomeno di memoria di forma, la T_{switch} si è abbassata di circa 5°C , infatti già a 60°C si ha un recupero sensibile del 30%. Purtroppo l'entità del recupero non è molto confortante se è vero che a 75°C non si è recuperato più del 50%.

Tabella 5.23 Recuperi delle miscele Laripur[®]-PLA-PEO (Laripur-PLA 60/40) di diverse composizioni alle diverse temperature con temperatura di deformazione fissata a 80°C .

Composizione (Lari/PLA/PEO)	$\epsilon_{\text{tot}}(\%)$	$\epsilon_{\text{f}}(\%)$	$\epsilon_{\text{persa}}(\%)$	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C
30/20/50	172	172	0	0	0	0	1
36/24/40	159	158	0	0	1	1	3
42/28/30	185	182	2	3	5	8	15

Composizione (Lari/PLA/PEO)	rec% 60°C	rec% 65°C	rec% 70°C	rec% 75°C
30/20/50	21	48	51	53
36/24/40	26	39	39	43
42/28/30	24	28	29	30

Le stesse considerazioni valgono per le miscele nelle quali si è fatto uso della composizione 60/40: deformazione persa molto bassa, recupero a partire da una temperatura vicina ai 60°C e quindi abbassamento della T_{switch} di circa 5°C . Solo per i campioni col 30% di PEO un recupero sostanziale si ha già intorno ai 55°C , questo per il fatto che all'aumentare di TPU, al di sotto di T_{switch} , ho dei recuperi migliori, mentre si ha un peggioramento al di sopra di tale temperatura: per esempio nella miscela 42/28/30 a 75°C si è recuperato soltanto il 30% della deformazione. Un aspetto positivo di queste miscele (soprattutto quelle con 40 e 50% di PEO), a differenza di molte delle miscele binarie fin qui analizzate, è che presentano un recupero nullo fino alla T_{switch} , dove recuperano la maggior parte della deformazione. Questo risulta un fattore importante per le applicazioni di questi materiali, come stent cardiovascolari a cui si richiede di recuperare quasi tutta la deformazione in maniera puntuale, una volta raggiunta la zona di interesse.

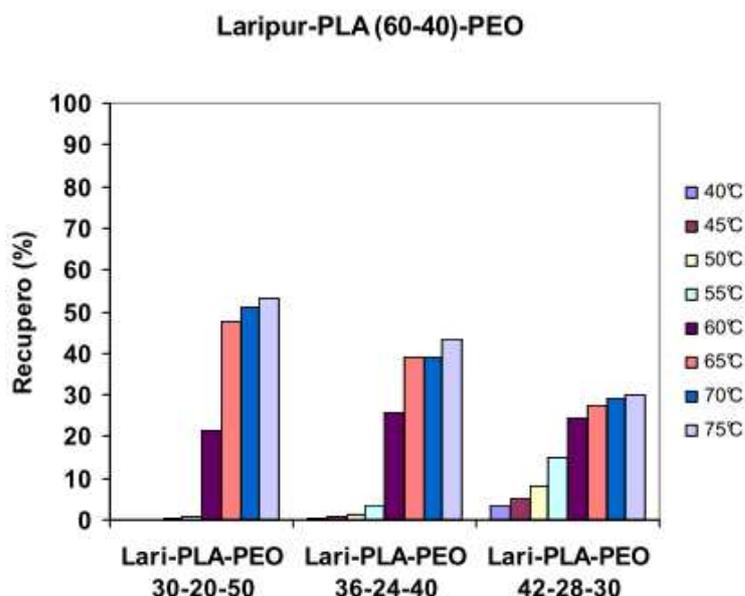


Figura 5.33 Istogramma di confronto per i recuperi delle miscele Lari-PLA-PEO a partire da Lari-PLA 60/40

5.5.4.2 Miscela TPU PEA-PLA-PEO

Tabella 5.24 Recuperi delle miscele TPU_PEA-PLA-PEO (TPU_PEA-PLA 60/40) di diverse composizioni alle diverse temperature con temperatura di deformazione fissata a 80°C.

Composizione (TPU_PEA/PLA/PEO)	$\epsilon_{tot}(\%)$	$\epsilon_f(\%)$	$\epsilon_{persa}(\%)$	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C
30/20/50	16	16	0	-1	-1	-2	-3
36/24/40	34	34	0	0	-1	-1	-2
42/28/30	25	25	0	0	-1	-1	-1

Composizione (TPU_PEA/PLA/PEO)	rec% 60°C	rec% 65°C	rec% 70°C	rec% 75°C
30/20/50	6	35	42	47
36/24/40	7	23	26	28
42/28/30	16	22	24	26

I risultati dei recuperi di questa miscela confermano quanto già detto per le miscele binarie TPU_PEA-PEO. La presenza concomitante di questi due materiali porta a delle difficoltà nell'esecuzione delle prove termomeccaniche legate a facili rotture del provino ad alta temperatura. Ne conseguono esiti abbastanza anomali con basse deformazioni applicabili e valori negativi del recupero percentuale dovuti all'amplificazione degli errori dello strumento. Risulta quindi ormai certo che tali difficoltà siano legate alla rigidità del poliuretano in questione e che, miscelando quest'ultimo a un materiale bassofondente, tale effetto venga messo maggiormente in risalto. Tuttavia è possibile osservare come la T_{switch} sia ora compresa

tra i 60 e 65°C e la deformazione persa sia pressoché nulla. In ogni caso le considerazioni fatte consigliano di non soffermarsi oltre su tali miscele.

5.5.4.3 Miscele Laripur[®]-PLA-PEG

Sono stati analizzati prima i recuperi delle miscele con PEG 300 e poi di quelle con PEG 1000.

Tabella 5.25 Recuperi delle miscele Laripur[®]-PLA-PEG (PEG 300) di diverse composizioni alle diverse temperature con temperatura di deformazione fissata a 80°C, ad alte deformazioni

Composizione (Lari/PLA/PEG)	$\epsilon_{tot}(\%)$	$\epsilon_f(\%)$	$\epsilon_{persa}(\%)$	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C
66.5/28.5/5	141	132	6	3	5	6	8
63/27/10	187	172	8	12	17	21	25
56/24/20	137	121	12	5	8	11	14

Composizione (Lari/PLA/PEG)	rec% 60°C	rec% 65°C	rec% 70°C	rec% 75°C
66.5/28.5/5	10	12	13	15
63/27/10	28	30	32	34
56/24/20	17	20	22	24

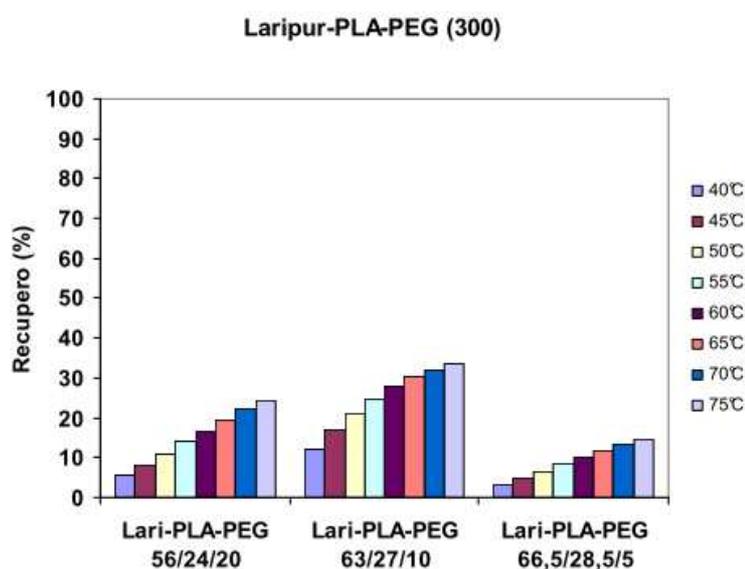


Figura 5.34 Istogramma di confronto per i recuperi delle miscele Lari-PLA-PEG con PEG 300 per alte deformazioni

Le prove di recupero effettuate sui campioni Laripur-PLA-PEG, con PEG a basso peso molecolare, non danno risultati confortanti, perlomeno sotto l'aspetto dell'entità del recupero il quale non supera il 30% nemmeno a 75°C. Si conferma, poi, il fatto che con la miscela col 20% di PEG non si sia avuto un assorbimento accettabile, visti i recuperi inferiori alla composizione 63/27/10. Un tale risultato parrebbe non aver senso ma bisogna tener conto del fatto che su tale campione, fin dall'uscita dal plastografo, sono sorti alcuni dubbi sull'effettiva

miscelazione del binario Laripur-PLA con il PEG, dovuti all'aspetto esteriore del blend ternario ottenuto, il quale al tatto risultava molto oleoso a causa dell'accumulo in superficie di parte del plastificante. Molto probabilmente il materiale ha assorbito in alcuni punti il PEG, ma risulta alquanto difficile stabilire con precisione dove. Rimane quindi un certo grado di imprevedibilità sulle analisi che si vanno ad effettuare su quest'ultimo.

La deformazione persa, data l'aggiunta di PEG che non supera il 20%, è molto vicina a quella del blend binario. Inoltre risulta molto difficile individuare da questi dati quale sia la T_{switch} poiché il recupero cresce praticamente linearmente con la temperatura. Si è pensato che un tale comportamento al recupero possa essere attribuibile a una grossa percentuale di deformazione viscosa per cui si è proceduto a deformare il materiale anziché a valori di 150% di deformazione, a valori di circa 80-90 %.

Tabella 5.26 Recuperi delle miscele Laripur[®]-PLA-PEG (PEG 300) di diverse composizioni alle diverse temperature con temperatura di deformazione fissata a 80°C, a basse deformazioni

Composizione (Lari/PLA/PEG)	$\epsilon_{tot}(\%)$	$\epsilon_f(\%)$	$\epsilon_{persa}(\%)$	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C
66.5/28.5/5	92	82	11	3	5	7	9
63/27/10	98	88	10	19	30	37	42
56/24/20	85	80	6	5	9	17	29

Composizione (Lari/PLA/PEG)	rec% 60°C	rec% 65°C	rec% 70°C	rec% 75°C
66.5/28.5/5	11	13	15	17
63/27/10	45	46	47	48
56/24/20	36	42	46	48

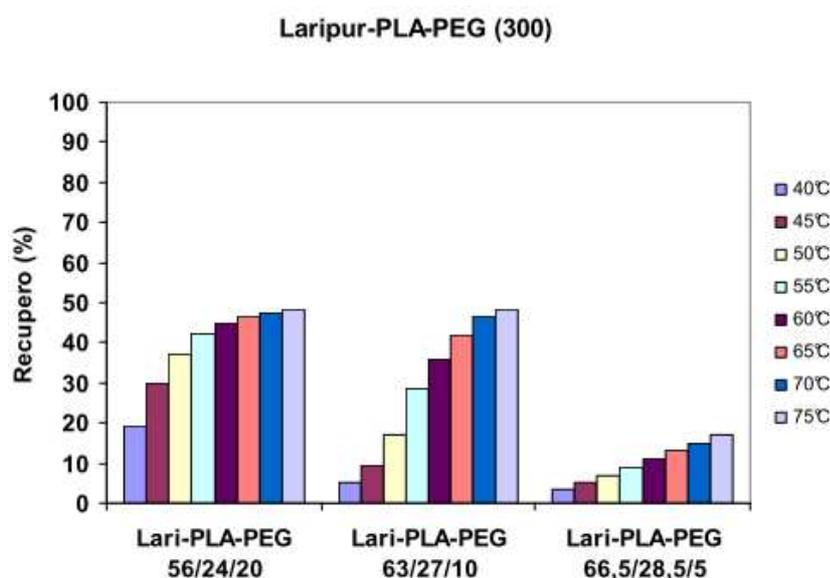


Figura 5.35 Istogramma di confronto per i recuperi delle miscele Lari-PLA-PEG con PEG 300 per basse deformazioni.

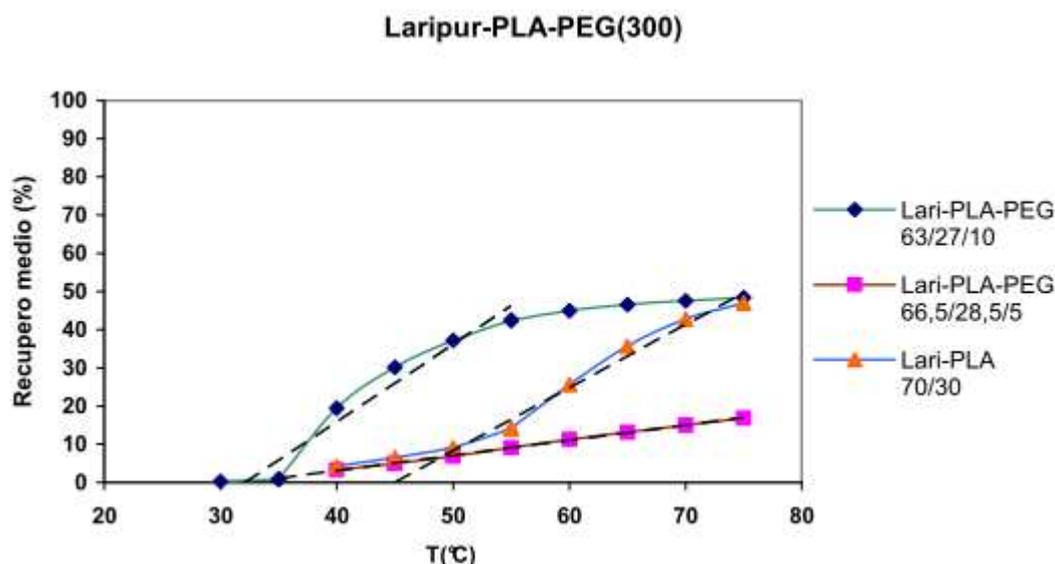


Figura 5.36 Recupero medio in funzione della temperatura per la miscela Laripur-PLA 70-30 per tre diverse temperature di deformazione.

Tabella 5.27 Dati di memoria di forma per i blend Laripur-PLA-PEG a confronto con il blend Laripur-PLA 70/30

Composizione	RT _s (°C)	Recupero medio a 40°C(%)
Lari-PLA 70/30	45	4
Lari-PLA-PEG 63/27/10	32	19
Lari-PLA-PEG 66.5/28.5/5	32	3

Con queste deformazioni più basse, la miscela col 5% di PEG mantiene recuperi irrilevanti, mentre le altre due mostrano recuperi ben più apprezzabili alle temperature di switch previste dall'analisi DMA. Ma la miscela più interessante, anche ricordando le affermazioni fatte sulla 56/24/20, è quella col 10% di PEG dove tra i 45°C e i 55°C si ha già buona parte del recupero che si arriva ad avere a 75°C. Infatti, come si può osservare in tabella 5.27, la temperatura di inizio recupero si è notevolmente abbassata con l'aggiunta di plastificante. La deformazione persa non è molto elevata, attestandosi intorno al 10%, per cui questa sembrerebbe essere la miscela che si avvicina maggiormente all'obiettivo di questo lavoro. Riuscendo ad abbassare la T_g di un'altra decina di gradi e migliorando il recupero di qualche punto percentuale, si potrebbe ottenere un materiale che si addice alle applicazioni biomedicali.

In seguito sono state sottoposti anche i blend con PEG 1000 a prove di recupero, di cui vengono riportati qui di seguito i risultati coi relativi errori.

Tabella 5.28 Recuperi delle miscele Laripur[®]-PLA-PEG (PEG 1000) di diverse composizioni alle diverse temperature con temperatura di deformazione fissata a 80°C

Composizione (Lari/PLA/PEG)	ε _{tot} (%)	ε _f (%)	ε _{persa} (%)	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C
66.5/28.5/5	105	100	5	2	5	8	12
63/27/10	78	73	7	4	6	8	11
56/24/20	138	131	6	4	7	10	15

Composizione (Lari/PLA/PEG)	rec% 60°C	rec% 65°C	rec% 70°C	rec% 75°C
66.5/28.5/5	16	20	23.5	25
63/27/10	14	16	19	20
56/24/20	21	25	29	31

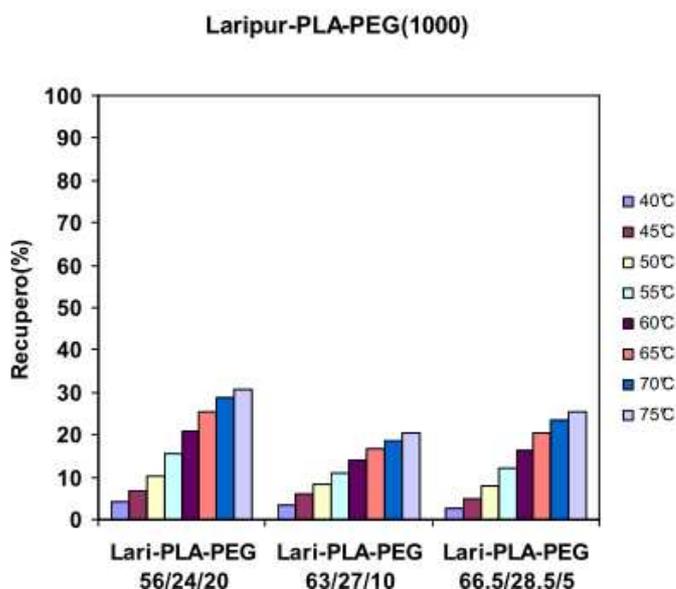


Figura 5.37 Istogramma di confronto per i recuperi delle miscele Lari-PLA-PEG con PEG 1000

I risultati ottenuti, come si può vedere in figura, non sono buoni: il recupero scarseggia, non superando esso il 30% per tutte e tre le miscele, la deformazione persa si attesta attorno al 5% e inoltre la T_{switch} non è così facilmente individuabile dato che il recupero segue un andamento pressoché lineare e l'incremento è quindi costante. In questo caso non è stato raggiunto l'obiettivo desiderato e le migliori miscele rimangono quelle col PEG 300 a deformazioni inferiori al 100%.

Se si sottopone una di queste ultime miscele a più cicli di recupero, però, si osserva lo stesso fenomeno evidenziato nelle precedenti con bassa deformazione. I recuperi migliorano vistosamente rispetto al primo ciclo dove la porzione di deformazione viscosa è molto grande rispetto a quella viscoelastica; a 70°C si passa dal 23% a quasi il 70% di recupero, ma già a 55°C esso è molto buono raggiungendo il 40%. Quindi già dopo un ciclo essi sono simili, come prestazioni, alle miscele con il PEG più leggero. L'inconveniente rimane quello della deformazione persa che aumenta fino a quasi 25%.

Tabella 5.29 Dati sperimentali riguardanti i recuperi della miscela Laripur-PLA-PEG(1000) 63/27/10 per quattro cicli di recupero consecutivi.

Laripur-PLA-PEG 63/27/10											
n°ciclo	$\epsilon_{tot}(\%)$	$\epsilon_f(\%)$	$\epsilon_{persa}(\%)$	rec% 40°C	rec% 45°C	rec% 50°C	rec% 55°C	rec% 60°C	rec% 65°C	rec% 70°C	$\epsilon_{res}(\%)$
I	187	178	5	6	8	11	14	17	20	23	77
II	33	25	24	16	24	33	41	51	61	69	31
III	35	27	24	15	23	31	40	49	58	65	35
IV	33	25	24	19	28	37	47	58	68	77	23

5.6 Considerazioni conclusive

- anche per le miscele con PLA come soft segment, all'aumentare di TPU presente in miscela, ovvero della fase costituente il segmento rigido, per dare uno stesso grado di deformazione al materiale è necessario applicare forze sempre crescenti. Il ritorno elastico aumenta progressivamente, perché aumenta la percentuale di componente elastomerico in peso, per cui il mantenimento della forma temporanea peggiora con l'aumento di TPU. Tuttavia, a differenza delle miscele col PEO la deformazione persa cresce più lentamente: nelle miscele con Laripur come TPU al 90% in peso non si supera il 20%, con il TPU base PEA nella stessa quantità succede la stessa cosa ma con l'80% si perde solo il 9% di deformazione. Questo sta a significare che, deformando al di sopra di T_{switch} , il contributo deformativo elastico per miscele dove la T_{switch} è una T_g , è più basso rispetto a sistemi in cui la T_{switch} è una T_m .
- l'effetto per il quale all'aumentare di TPU il recupero a basse temperature migliora mentre peggiora quello a temperature superiori a T_{switch} , per le miscele con il PLA è molto meno evidente anche in virtù della non miscibilità dei due componenti, anzi sembrerebbe che ci sia un leggero miglioramento anche al di sopra di T_{switch} .
- al diminuire della temperatura di deformazione la fase di programmazione diventa più difficoltosa e la variabilità degli errori commessi sempre più grande, con alcune precisazioni: mentre la deformazione persa per i campioni col Laripur, diventa molto alta, con il TPU base PEA si mantiene bassa (circa il 10%) e presenta recuperi maggiori ad alta temperatura (quasi 80% a 75°C), perché come si è più volte detto, questo poliuretano ha un elasticità molto minore di quella del Laripur.
- sottoponendo i campioni a più cicli di recupero si osserva un miglioramento del recupero stesso, anche se non così preponderante come nei blend col PEO, poiché dopo 4 cicli non si arriva a recuperare totalmente la deformazione. Ad ogni modo sia sul piano dei recuperi che delle deformazioni residue le prestazioni migliori le mostrano le miscele con il Laripur.

-
- aggiungendo due diversi plastificanti alle miscele nel tentativo di abbassarne la T_g , si sono ottenuti dei blend ternari che presentano, a seconda del plastificante, differenti caratteristiche dell'effetto memoria di forma: l'abbassamento di T_g maggiore lo mostrano le miscele dove è stato aggiunto PEG con peso molecolare pari a 300 g/mol mentre le miscele con PEO e PEG 1000 recuperano a più alte temperature. Quanto all'entità del recupero in tutti e tre i casi rimane abbastanza bassa. La miglior combinazione tra quantità e temperatura di recupero la si ha con il PEG 300 con deformazioni del 90% circa, in maniera tale da evitare il grosso contributo di deformazione viscosa che caratterizza tali blend.
 - dopo aver attentamente eseguito prove per valutare l'influenza del tempo di deformazione sulle prove di recupero si è visto che effettivamente tali prestazioni migliorano per entrambi i tipi di miscele di almeno un 10% di deformazione recuperata. Nonostante ciò permane una grossa fetta di deformazione viscosa che resta ineliminabile, pur avendo variato in diversi modi lo stress applicato e il tempo di deformazione a 80°C.

Conclusioni

Scopo di questo lavoro di tesi è stato lo sviluppo (sintesi e caratterizzazione) di blend polimerici a memoria di forma che si prestassero bene alle applicazioni in ambito biomedicale. Rispetto a polimeri a memoria di forma messi in commercio recentemente, in questo lavoro si è studiato un metodo di sintesi molto più semplificato, che può essere condotto sfruttando le normali apparecchiature presenti nelle aziende di trasformazione plastiche (plastografo brabender e/o estrusore).

A questo scopo sono stati sviluppati due diversi tipi di blend polimerici, per ciascuno dei quali sono stati utilizzati due diversi poliuretani, uno a base PCL e l'altro a base PEA:

- miscele poliuretano-poli(etil)enossido, vale a dire elastomeri poliuretanicici a memoria di forma in cui la T_{switch} fosse controllata da una temperatura di fusione (quella del PEO);
- miscele poliuretano-acido polilattico, vale a dire elastomeri poliuretanicici a memoria di forma in cui la T_{switch} fosse controllata da una temperatura di transizione vetrosa. A partire da alcune di quest'ultime miscele sono poi stati prodotti dei blend ternari, per aggiunta di plastificanti come PEG e PEO nel tentativo di abbassare la T_{switch} dei rispettivi blend binari.

Per ciascuno dei blend presi in considerazione se ne è effettuata la caratterizzazione e si è valutato l'effetto della composizione e della temperatura di deformazione sulle proprietà di memoria di forma (deformabilità e recupero).

Dalle analisi condotte si è concluso che:

- all'aumentare di TPU presente in miscela diminuisce la deformabilità e quindi il mantenimento della forma temporanea ma nel caso dei blend TPU base PEA-PLA la perdita di deformazione per rilascio elastico è molto minore;
- l'aumento del contenuto di TPU, soprattutto per le miscele col PEO fa diminuire il recupero della deformazione a temperature superiori alla T_{switch} per il minor contenuto di reticolante fisico, ma fa aumentare quello a temperature inferiori per le proprietà elastomeriche del TPU;
- al diminuire della temperatura di deformazione la programmazione del materiale si fa più difficoltosa soprattutto a temperature inferiori alla T_{switch} , con l'eccezione ancora una volta della miscela TPU_PEA-PLA 60/40 dove a $T_{\text{def}}=50^{\circ}\text{C}$ la perdita per ritorno elastico è molto esigua.
- la diminuzione della temperatura di deformazione a valori leggermente inferiori della temperatura T_{trans} della fase reversibile produce un netto miglioramento dei recuperi per l'aumentato *recovery stress*, a parità di deformazione imposta;
- valutando la storia meccanica del provino e, in particolare, il numero di cicli di deformazione e recupero a cui viene sottoposto lo stesso provino si nota un

miglioramento dei recuperi che arrivano ad essere totali nel caso delle miscele Laripur-PEO al quarto ciclo, anche se bisogna tener conto della deformazione residua accumulata nei cicli precedenti. Nelle miscele con il PLA i recuperi non migliorano in maniera così importante e le deformazioni residue sono più elevate a causa di una maggiore frazione di deformazione viscosa;

- aggiungendo i plastificanti ad alcune miscele con PLA come segmento soft, si è ottenuta una diminuzione di circa 10°C della temperatura di inizio recupero (RT_s) con il PEO e il PEG 1000, di quasi 20°C con il PEG 300. Questi blend sono accomunati dall'aver recuperi molto buoni se non viene data loro una deformazione superiore a 80-90 %, per evitare di avere grossi quantitativi di deformazione viscosa, come viene testimoniato anche dai risultati della prova a più cicli di recupero consecutivi eseguita sulla miscela Laripur-PLA-PEG (1000) 63/27/10;
- dopo aver studiato l'influenza del tempo di deformazione sulle prove di recupero, si può concludere che per una durata della deformazione pari a 2 minuti, i recuperi mantengono le prestazioni registrate nelle prove a tempi maggiori, tranne nel caso delle miscele col PLA dove si può apprezzare un miglioramento, nel recupero, di almeno il 10%. Questo risulta essere un fattore positivo in quanto risparmiare sui tempi di deformazione significa accorciare i tempi di produzione e di programmazione e ottenere un notevole risparmio dal punto di vista dei costi.

In conclusione, i due diversi blend sviluppati presentano aspetti positivi diversi dal punto di vista dell'effetto di memoria di forma: le miscele col PEO raggiungono le maggiori percentuali di recupero ma a temperature molto alte, le miscele col PLA mostrano recuperi inferiori ma, grazie all'aggiunta di opportuni plastificanti e a deformazioni al di sotto del 100% si può arrivare ad avere recuperi di una certa entità a temperature non eccessivamente superiori a quella corporea. Il miglior risultato ottenuto in questo lavoro rimane quello della miscela Laripur-PLA-PEG 300 a deformazioni intorno al 90%. In un eventuale sviluppo futuro si potrebbe lavorare per cercare di abbassare ulteriormente la T_{switch} di questa miscela.

Bibliografia

- Ajili, S. H., and Ebrahimi, N. G., *Macromol. Symp.*, **249-250**,623 (2007)
- Ajili, S. H., Ebrahimi, N.G., and Soleimani, M. (2009). Polyurethane/polycaprolactane blend with shape memory effect as a proposed material for cardiovascular implants. *Acta Biomaterialia*, **5**, 1519-1530.
- Baer G. M., Wilson T.S., Ward Small IV, Hartman J., Benett W. J., Matthews D. L., and Maitland D.J. (2009). Thermomechanical properties, collapse pressure, and expansion of shape memory polymer neurovascular stent prototypes. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, **90B**, 421-429.
- Baer G. M., Wilson T.S., Matthews D. L., and Maitland D.J.(2007). Shape-memory behaviour of thermally stimulated polyurethane for medical applications. *Journal of Applied Polymer Science*, **103**, 3882-3892.
- Baiardo M., Frisoni G., Scandola M., Rimelen M., Lips D., Ruffieux K, Wintermantel E.(2003). Thermal and Mechanical Properties of Plasticized Poly(L-lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, **90**, 1731-1738
- Behl, M., and Lendlein, A., *Materialstoday*, **10**, 20 (2007)
- Cecere, A., Cimmino, S., Di Pace, E., Martuscelli, E., and Silvestre, C., *Second Mediterranean School On "Science and Technology of Avanced Polymer Based Materials"*, Eds. Cimmino, S., Malinconico, M., Martuscelli, E., Ragosta, G., Napoli (1991)
- Chen M.-C., Tsai H.-W, Chang Y., Lai W.-Y., Mi F.-W., Liu C.-T., Wong H.-S. and Sung H.-W.(2007). Rapidly self-expandable polymeric stents with a shape-memory property. *Biomacromolecules*, **8**, 2774-2780.
- Cowie, J. M. G., *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*, Vieweg, Braunschweig, 278-405 (1997)
- Cowie, J. M. G., in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Supplement to 2nd edition, Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., and Menges, G., Eds., J. Wiley & Sons, New York (1989)
- Cowie, J. M. G., *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 2nd edition, Chapman & Hall, London (1991)
- Di Lorenzo M.L. (2006). Calorimetric analysis of the multiple melting behaviour of poly(L-lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, **100**, 3145-3151.

- Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 432-494 (1969)
- Gall K., Yacacki C.M., Liu Y., Shandas R., Willett N., Anseth K.S. (2005). Thermomechanics of the shape memory effect in polymers for biomedical applications. *Wiley periodicals*, 339-348.
- Hoffman, J. D., and Weeks, J. J., *Journal of Research of the National Bureau of Standards And Physics and Chemistry*, **66A**, 13, (1962)
- Hoffman, J. D., and Weeks, J. J., *The Journal of Chemical Physics*, **37**, 1723 (1962)
- Hornbogen E.(2006). Comparison of shape memory metals and polymers. *Advanced engineering materials*, **8**, No. 1-2.
- Hu, J. L., Ji, F. L., and Wong, Y. W. (2005). Dependency of the shape memory properties of a polyurethane upon thermomechanical cyclic conditions. *Polym. Int.*, **54**, 600-605
- Lendlein, A., and Kelch S., Shape memory polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2034-2057 (2002)
- Lendlein A., Langer R.(2002).Biodegradable,elastic shape memory polymers for potential biomedical applications. *Science*, **296**, 1673-1676.
- Liu C., Qin H. and P.T. Mather(2007). Rewiev of progress in shape-memory polymers. *Journal of Materials Chemistry*, **17**, 1543-1558.
- Lu X. L., Sun Z.J., Cai W., ..Gao Z. Y. (2008). Study on the shape memory effects of poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone) biodegradable polymers. *J Mater Sci: Mater Med*, **19**, 395-399.
- Marchetti G. *Sintesi e caratterizzazione di polimeri a memoria di forma per applicazioni biomediche*. Tesi di laurea specialistica in Ingegneria chimica per lo sviluppo sostenibile, DPCI, Università di Padova, A.A. 2009/2010.
- Nagahama K., Ueda Y., Ouchi T., and Ohya Y. (2009).Biodegradable shape-memory polymers exhibiting sharp thermal transitions and controlled drug release. *Biomacromolecules* , **10**, 1789-1794
- Ping P., Wang W., Chen X., and Jing X. (2005). Poly(ϵ -caprolactone) polyurethane and its shape memory property. *Biomacromolecules*, **6**, 587-592.
- Ping P., Wang W., Chen X., and Jing X. (2006). Polylactide-Based polyurethane and its shape-memory behaviour. *European Polymer Journal*, **42**, 1240-1249.
- Reese S., Bol M., Christ D.(2009). Finite element-based multi-phase modelling of shape memory polymer stents. *Comput. Methods Appl.Mech. Engrg.*,**199**, 1276-1286
- Rousseau I. A. (2008). Challenges of shape memory polymers: a review of the progress toward overcoming SMP's limitations. *Polymer engineering and science*, Materials and Processes Lab, General Motors Corp., R&D Center, Warren, Michigan, 2075-2089.

-
- Scarinci G., Bernardo E., *Introduzione ai materiali polimerici*. Ed. Libreria Progetto, Padova, 2006.
- Utracki, L. A., *Polymer Blends Handbook*, vol. 1, (Published by Kluwer Academic Publishers), Dordrecht, The Netherlands, p.123 (2002)
- Yacacki C. M., Shandas R., Lanning C., Rech B., Eckstein A., Gall K. (2007). Unconstrained recovery characterization of shape-memory polymer networks for cardiovascular implants. *Biomaterials*, **28**, 2255-2263
- Wache H.M., Tartakowska D.J., Hentrich A., Wagner M.H. (2003). Development of a polymer stent with shape memory effect as a drug delivery system. *Journal of materials science: materials in medicine*, **14**, 109-112
- Wang W., Ping P., Chen X. and Jing X. (2007). Shape memory effect of poly(L-lactide)-based polyurethanes with different hard segments. *Polym Int*, **56**, 840-846