

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 – Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Policaprolattoni e polietilenglicoli foto-reticolabili  
come materiali a memoria di forma per tecnologie di  
trasformazione innovative**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Lisa Renzi

**RELATORE**

**Prof. Maurizio Toselli**

**CORRELATORE**

**Prof.ssa Maria Letizia Focarete**



## **ABSTRACT**

*La foto-reticolazione mediante irraggiamento UV di polimeri semicristallini allo stato liquido (fuso o in soluzione) funzionalizzati con terminali metacrilici può essere un conveniente metodo di preparazione di materiali a memoria di forma anche attraverso l'utilizzo di moderne tecnologie di trasformazione come la stampa 4D (che unisce alla stampa 3D le proprietà di memoria di forma) e la foto-reticolazione in volo durante il processo di elettrofilatura. In questo lavoro di Tesi sono stati utilizzati alcuni poli( $\epsilon$ -caprolattone) e polietilenglicoli a diverso peso molecolare opportunamente funzionalizzati con terminali metacrilici per reazione di polimeri commerciali di-idrossiterminati con 2-isocianatoetil metacrilato. Questi materiali sono poi serviti per produrre lastre reticolate mescolando i polimeri metacrilati fusi con un fotoiniziatore e irraggiando con luce UV. La caratterizzazione termica e meccanica ha permesso di individuare come potenziali materiali a memoria di forma solo quelli ottenuti dai polimeri a più alto peso molecolare (8 e 10 kDa) mentre partendo da pesi molecolari più bassi (2 kDa) si ottengono materiali foto-reticolati amorfi o con bassi gradi di cristallinità. Cicli termo-meccanici eseguiti sui primi due materiali mostrano un'ottima capacità di fissaggio della forma temporanea ma un recupero della forma permanente non completo almeno nel primo ciclo, probabilmente dovuto alla riorganizzazione delle catene molecolari nella direzione della deformazione. Questi materiali foto-reticolabili sono infine stati utilizzati in alcune prime prove di stampa 4D, utilizzando una stampante 3D del tipo DLP, e di elettrofilatura cercando di ottenere la foto-reticolazione del materiale direttamente in volo. Nell'elaborato vengono descritte le condizioni sperimentali, i risultati e i problemi incontrati nell'utilizzo di entrambe queste due tecniche di trasformazione.*



<b>1</b>	<b>INTRODUZIONE .....</b>	<b>1</b>
1.1	POLIMERI A MEMORIA DI FORMA .....	1
1.1.1	<i>Effetto di memoria di forma termicamente indotto .....</i>	<i>1</i>
1.2	POLI(E-CAPROLATTONE) (PCL) .....	2
1.3	POLIETILENGLICOLE (PEG).....	2
1.4	FOTO-RETICOLAZIONE DI POLIMERI CON TERMINALI METACRILICI.....	3
1.5	STAMPA 3D E 4D .....	3
1.6	ELETTROFILATURA.....	4
<b>2</b>	<b>SCOPO E PROGRAMMA DELLA RICERCA .....</b>	<b>8</b>
<b>3</b>	<b>PARTE SPERIMENTALE .....</b>	<b>9</b>
3.1	MATERIALI.....	9
3.2	REAZIONE DI METACRILAZIONE DEI TERMINALI DI CATENA OSSIDRILICI .....	10
3.3	FOTO-RETICOLAZIONE DEI POLIMERI METACRILATI.....	11
3.4	TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE .....	12
3.4.1	<i>Spettroscopia infrarossa (IR).....</i>	<i>12</i>
3.4.2	<i>Risonanza magnetica nucleare al protone (<sup>1</sup>H-NMR) .....</i>	<i>12</i>
3.4.3	<i>Determinazione della frazione gel e del grado di rigonfiamento .....</i>	<i>12</i>
3.4.4	<i>Analisi termo-gravimetrica (TGA).....</i>	<i>13</i>
3.4.5	<i>Calorimetria differenziale a scansione (DSC).....</i>	<i>13</i>
3.4.6	<i>Analisi termo-dinamico-meccanica (DMTA).....</i>	<i>14</i>
3.4.7	<i>Microscopia ottica (OM).....</i>	<i>15</i>
3.5	STAMPA 3D.....	15
3.6	ELETTROFILATURA.....	16
<b>4</b>	<b>RISULTATI E DISCUSSIONE .....</b>	<b>18</b>
4.1	REAZIONE DI METACRILAZIONE DEI TERMINALI DI CATENA OSSIDRILICI .....	18
4.1.1	<i>Monitoraggio della reazione e caratterizzazione mediante spettroscopia IR.....</i>	<i>18</i>
4.1.2	<i>Caratterizzazione <sup>1</sup>H-NMR .....</i>	<i>19</i>
4.1.3	<i>Analisi termo-gravimetrica (TGA) dei polimeri metacrilati .....</i>	<i>25</i>
4.1.4	<i>Analisi DSC dei polimeri metacrilati a confronto con i polimeri iniziali.....</i>	<i>27</i>
4.2	FOTO-RETICOLAZIONE DEI POLIMERI METACRILATI.....	30
4.2.1	<i>Caratterizzazione IR.....</i>	<i>30</i>
4.2.2	<i>Determinazione della frazione gel e del grado di rigonfiamento .....</i>	<i>31</i>

4.2.3	<i>Analisi termo-gravimetrica (TGA) dei polimeri foto-reticolati</i>	33
4.2.4	<i>Analisi DSC dei polimeri foto-reticolati a confronto con i polimeri metacrilati.</i>	35
4.2.5	<i>Analisi termo-dinamico-meccanica (DMTA)</i>	38
4.3	STAMPA 3D	43
4.3.1	<i>Analisi DSC</i>	44
4.4	ELETTROFILATURA CON FOTO-RETICOLAZIONE IN VOLO	45
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONI</b>	<b>51</b>
<b>6</b>	<b>RINGRAZIAMENTI</b>	<b>54</b>
<b>7</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>55</b>







# 1 INTRODUZIONE

## 1.1 Polimeri a memoria di forma

I polimeri a memoria di forma (SMP, Shape Memory Polymers) sono materiali che possono fissare, mediante un'opportuna programmazione, una forma temporanea che viene mantenuta fino a quando l'oggetto non è esposto ad un appropriato stimolo esterno in grado di indurre il recupero della forma originale [1]. Questi materiali possono essere di vario tipo ma generalmente sono presenti legami forti che vincolano le catene polimeriche responsabili del recupero della forma permanente e altri vincoli reversibili (fasi cristalline, vetrose o legami idrogeno) in grado di fissare e mantenere la forma temporanea [2]. Rispetto alle più conosciute leghe metalliche a memoria di forma, i polimeri hanno il vantaggio di poter essere facilmente lavorabili e di raggiungere deformazioni elastiche maggiori, presentano una maggiore densità e un costo decisamente più basso. Comprendono un'ampia scelta di strutture chimiche quindi presentano proprietà con caratteristiche di rigidità, transizioni termiche, resistenza ai solventi, biocompatibilità e biodegradazione anche molto diversi tra loro [2, 3]. I polimeri a memoria di forma trovano applicazione in diversi campi: dagli imballaggi, all'elettronica, al settore tessile, fino a quelli più sofisticati come l'aerospaziale e il biomedico [1]. Per quest'ultimo in particolare è da sottolineare l'utilizzo di dispositivi medicali a memoria di forma, ed eventualmente anche biodegradabili, attivabili a temperature prossime a quella corporea, alcuni dei quali di aiuto in interventi di laparoscopia. Attualmente grazie all'uso della stereolitografia, è possibile anche la preparazione di dispositivi biomedicali con proprietà di memoria di forma direttamente su misura per il singolo paziente [2].

### 1.1.1 Effetto di memoria di forma termicamente indotto

Lo stimolo esterno che innesca il recupero della forma originale può essere di natura termica, ottica o elettromagnetica [1], tuttavia il meccanismo indotto da una variazione di temperatura è quello più comune [2, 3, 4, 5].

Scaldando l'oggetto sopra una certa temperatura di transizione ( $T_{trans}$ ), le catene macromolecolari sono in grado di essere deformate e di mantenere tale deformazione se raffreddate al di sotto di  $T_{trans}$ . La temperatura di transizione può essere una temperatura di transizione vetrosa oppure una temperatura di fusione. In genere i polimeri semi-cristallini sono preferiti a quelli amorfi perché il punto di fusione è caratterizzato da una transizione termica più netta rispetto a quella vetrosa. Scaldando nuovamente l'oggetto sopra  $T_{trans}$ , le catene

orientate o cristallizzate ripristinano la conformazione statistica a gomitolo originaria, provocando il recupero della forma permanente. Queste diverse fasi sono rappresentate schematicamente in Figura 1.1 per un polimero semicristallino [2].

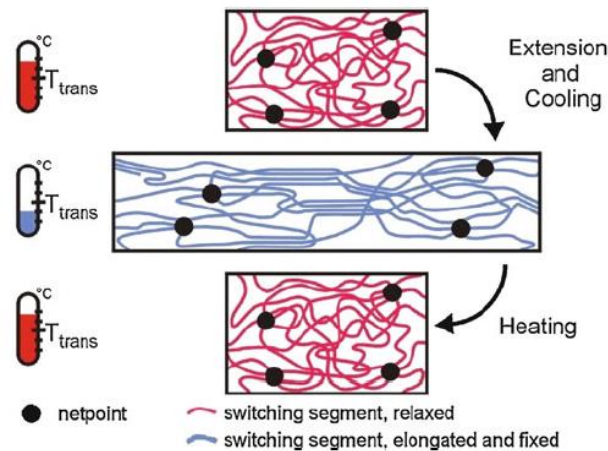


Figura 1.1: Effetto di memoria di forma termicamente indotto in un polimero semicristallino [1]

## 1.2 Poli( $\epsilon$ -caprolattone) (PCL)

Il poli( $\epsilon$ -caprolattone) è un poliesteri alifatico semicristallino sintetizzato per apertura di anello a partire dal monomero ciclico  $\epsilon$ -caprolattone. Possiede una temperatura di transizione vetrosa particolarmente bassa (circa  $-60^{\circ}\text{C}$ ) e una di fusione intorno ai  $60^{\circ}\text{C}$ . Viene degradato dai microrganismi o per idrolisi in condizioni fisiologiche: questa caratteristica lo rende un materiale non solo biocompatibile ma anche biodegradabile. Quando impiantato nel corpo umano, il PCL è in grado di conservare le sue proprietà meccaniche per 5-6 mesi e di essere completamente metabolizzato in un periodo di circa 2 anni [6]. Il poli( $\epsilon$ -caprolattone) è un polimero approvato dalla FDA ed anche per questo è stato più volte utilizzato come materiale a memoria di forma [2, 3, 7] e per applicazioni nel campo biomedicale [5, 8].

## 1.3 Polietilenglicole (PEG)

Il polietilenglicole è uno tra i più importanti polieteri, viene generalmente preparato per polimerizzazione dell'ossido di etilene ed è chimicamente equivalente al polietilenossido (PEO). Generalmente con il primo si indicano polimeri a peso molecolare più basso mentre il nome PEO denota materiali con alti pesi molecolari [9, 10]. Il PEG è un polimero semicristallino caratterizzato da una bassa temperatura di fusione, intorno ai  $60^{\circ}\text{C}$  [9, 11]. È un materiale idrofilo e solubile in acqua, proprietà che lo rendono facilmente lavorabile, biodegradabile e biocompatibile [10]. Essendo inoltre non tossico, viene ampiamente utilizzato per sistemi a rilascio controllato di farmaci [9, 12].

#### **1.4 Foto-reticolazione di polimeri con terminali metacrilici**

Le tecnologie di trasformazione dei materiali a memoria di forma che si intendono indagare in questo lavoro di Tesi (stampa 3D ed elettrofilatura) richiedono veloci metodi di reticolazione delle catene polimeriche. Tra le varie tecniche disponibili, quella più indicata è la foto-reticolazione indotta da irraggiamento con luce UV, caratterizzata da costi e richiesta energetica ridotti e brevi tempi di esposizione a temperatura ambiente (generalmente secondi o decine di secondi). Considerando la capacità di penetrazione della radiazione UV nel materiale, questa tecnica permette la preparazione solamente di film o lastre sottili, dello spessore massimo di pochi millimetri. Il meccanismo più frequentemente sfruttato per questo scopo è la foto-reticolazione per via radicalica, che prevede l'utilizzo di un polimero con opportuni gruppi funzionali, spesso acrilici o metacrilici, e di un foto-iniziatore [13].

La reazione di metacrilazione di alcuni oligomeri del PCL viene riportata in letteratura allo scopo di realizzare delle resine foto-polimerizzabili per la stampa 3D [8, 14] mentre un'analogha funzionalizzazione applicata al PEG è stata riportata come un possibile metodo per la preparazione di idrogeli per l'ingegneria tissutale e il rilascio controllato di farmaci [12].

#### **1.5 Stampa 3D e 4D**

Con il termine *stampa 4D* si indica una tecnica che unisce alla stampa 3D la capacità dei materiali a memoria di forma di poter passare, attraverso un opportuno stimolo, da una forma temporanea ad una permanente [8]. Generalmente gli oggetti a memoria di forma vengono prodotti per deposizione di film o per estrusione e questo limita le geometrie ottenibili a semplici forme planari o tubulari. La stampa 3D ha il grande vantaggio di poter ottenere in modo semplice oggetti dalla geometria complicata [14].

Esistono diverse tecnologie di stampa 3D, tra le quali la più utilizzata è quella che si basa sull'utilizzo di un materiale polimerico alimentato in forma di rocchetti di filo dal diametro di pochi millimetri e che viene poi fuso, estruso e distribuito dall'ugello della stampante [14]. In questo caso il materiale polimerico deve necessariamente essere termoplastico e con una viscosità del fuso adatta. In questo lavoro di Tesi è stata invece utilizzata una stampante 3D del tipo DLP (Digital Light Projection), basata sulla stereolitografia mediante foto-polimerizzazione strato su strato di una resina polimerica foto-polimerizzabile in forma liquida [14]. La reticolazione della resina avviene dal basso della vaschetta di contenimento proiettando con la luce UV, attraverso un adeguato sistema di micro-specchi, un'immagine della sezione trasversale dell'oggetto da stampare [15] (Figura 1.2). L'irraggiamento dal basso sul fondo della vaschetta limita anche l'effetto inibitore da parte dell'ossigeno molecolare [14]. I

costituenti fondamentali della resina impiegata sono generalmente monomeri o oligomeri metacrilati a cui viene aggiunto un fotoiniziatore di tipo radicalico [8, 14]. Uno dei maggiori vantaggi di questa stampante rispetto alle più tradizionali stampanti a rocchetto è la maggiore risoluzione, nell'ordine dei micrometri, dell'oggetto finale [14].

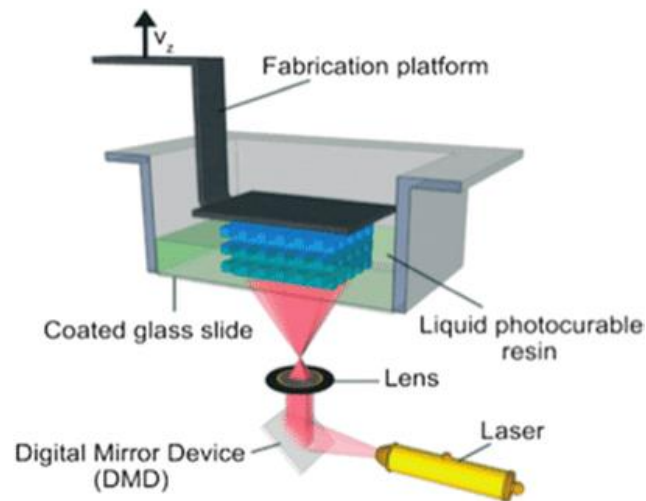


Figura 1.2: Schema di funzionamento della stampa DLP

## 1.6 Elettrofilatura

L'elettrofilatura è un processo semplice che permette di ottenere tessuti-non-tessuti costituiti da fibre di dimensioni micro o nanometriche. Le fibre vengono prodotte a partire da un getto elettricamente caricato di polimero fuso o in soluzione. Grazie all'elevata area superficiale dei materiali prodotti, questa tecnica viene utilizzata per preparare dispositivi biomedicali, membrane, filtri, sensori, materiali micro e nano-compositi e dispositivi elettrici come batterie polimeriche o condensatori.

Nell'elettrofilatura viene applicato un alto voltaggio ad un fluido polimerico in modo tale che al suo interno vengano indotte delle cariche. Quando il numero di cariche raggiunge un valore critico, la goccia in uscita dall'ago produce un cono di Taylor e si forma un getto che si sposta con moto casuale verso la zona a più basso potenziale disponibile, generalmente costituita da un collettore con messa a terra. Ogni volta che le fibre compiono un giro, il loro diametro diminuisce. L'evaporazione del solvente permette al polimero di solidificare e di formare micro o nanofibre. In Figura 1.3 viene illustrato uno schema del processo.

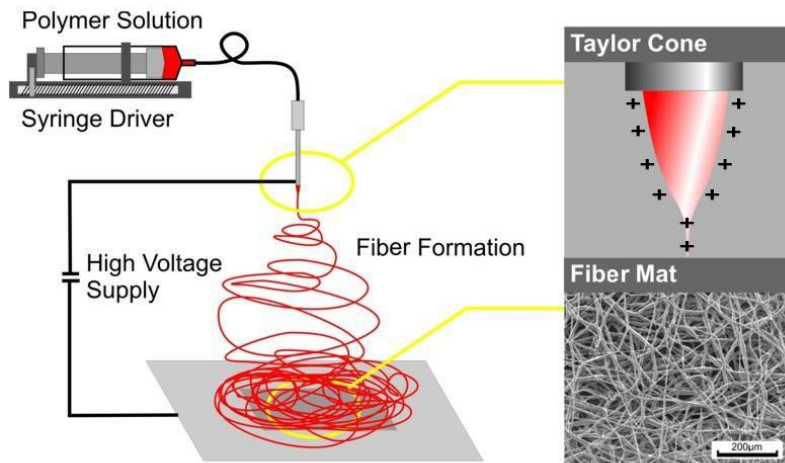


Figura 1.3: Schema di processo dell'elettrofilatura

La morfologia delle fibre, che possono contenere beads o pori sulla superficie, è influenzata da diversi parametri. Poiché nella maggior parte dei casi si utilizza una soluzione polimerica, i parametri più importanti da controllare sono le proprietà caratteristiche della soluzione, le condizioni di processo, che includono il voltaggio applicato, la temperatura e l'effetto prodotto dal collettore, e le condizioni ambientali. La viscosità della soluzione e le sue proprietà elettriche determinano l'entità dello stiro della goccia di soluzione perciò hanno un effetto anche sul diametro delle risultanti fibre elettrofilate [16].

Generalmente la tecnica, e in particolare la formazione di queste fibre, richiede catene ad alto peso molecolare in quanto le concatenazioni (entanglements) che si formano tra le catene polimeriche all'interno della soluzione impediscono al getto di rompersi [16]. Per polimeri a basso peso molecolare, che non possiedono le caratteristiche adeguate, il processo può essere realizzato con l'aiuto di un polimero carrier ad alto peso molecolare oppure utilizzando un polimero a basso peso molecolare, reattivo in presenza di iniziatore, in grado di innescare una reticolazione radicalica se esposto ad un'opportuna sorgente luminosa [17]. In letteratura è descritta la preparazione di tessuti-non-tessuti semicristallini preparati mediante elettrofilatura e contenenti gruppi alcossisilanicici in grado di reticolare in diverse ore, che dopo reticolazione mostrano interessanti proprietà di memoria di forma [5]. In linea di principio, quindi, anche polimeri con terminali foto-reticolabili potrebbero essere utilizzati in maniera analoga, ma con tempi di reticolazione molto più brevi, effettuando la foto-reticolazione direttamente durante l'elettrofilatura. Quando combinata con questo processo, la reazione di foto-reticolazione deve essere molto veloce affinché si raggiunga un valore adeguato di viscosità nel minimo spazio che separa l'ago dal collettore [18].

In letteratura sono riportati solo pochissimi esempi di foto-reticolazione in volo condotta durante il processo di elettrofilatura partendo da polimeri a basso peso molecolare [18, 19]. Una di queste pubblicazioni [18] descrive un metodo per ottenere microfibre elettrofilate attraverso un processo senza solvente utilizzando un poliuretano acrilato foto-reticolabile miscelato ad un fotoiniziatore in atmosfera di azoto. Lo schema illustrativo dell'apparato utilizzato in questo processo è illustrato in Figura 1.4 mentre in Figura 1.5 vengono mostrate alcune delle microfibre ottenute.

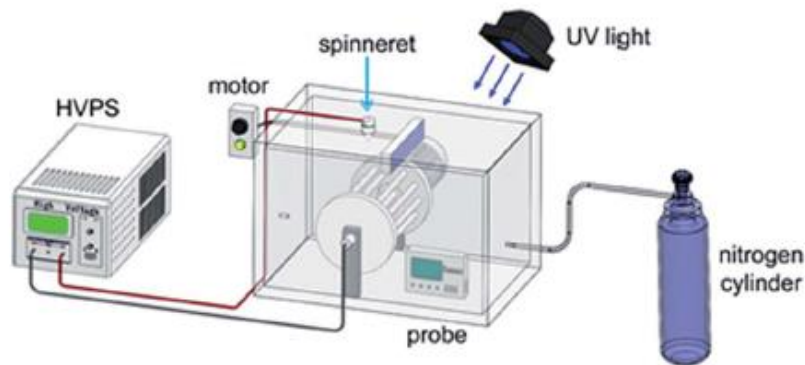


Figura 1.4: Schema illustrativo dell'apparato utilizzato da He et al. [18]



Figura 1.5: Morfologia delle microfibre ottenute in atmosfera di azoto da He et al. [18]

In un altro articolo da poco pubblicato [19] viene invece descritta la preparazione di microfibre attraverso la foto-reticolazione *in situ* durante il processo di elettrofilatura a partire da oligomeri acrilati in presenza di un fotoiniziatore (Figura 1.6). Le prove sono state condotte sia in aria che in azoto in quanto viene osservato come la presenza di ossigeno eserciti un effetto inibitore sulla propagazione della reticolazione, come è possibile osservare dalle immagini riportate in Figura 1.7.

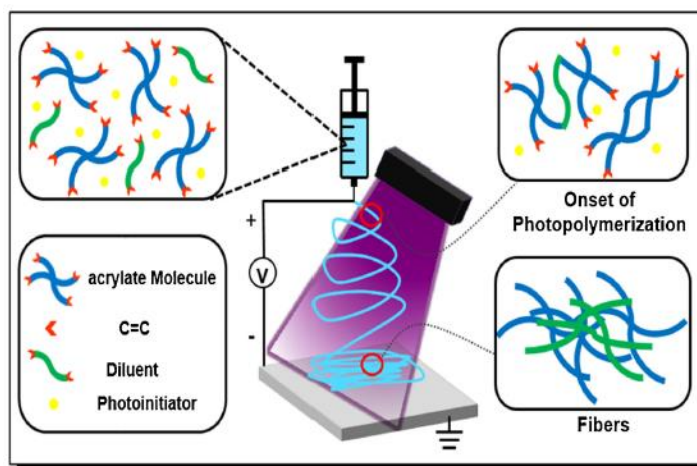


Figura 1.6: Schema illustrativo dell'apparato utilizzato da Zhu et al. [19]

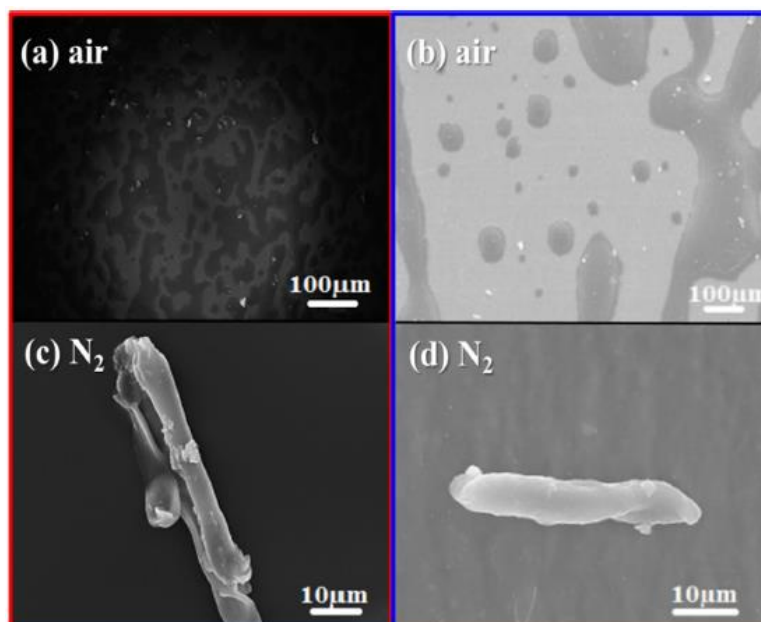


Figura 1.7: Immagini SEM di fibre ottenute da miscele fuse a base di un poliestere acrilico esafunzionale (a. e c.) e di un uretano alifatico acrilato (b. e d.) in aria e in azoto [19]

## 2 SCOPO E PROGRAMMA DELLA RICERCA

La disponibilità e l'utilizzo di oligomeri o polimeri a relativamente basso peso molecolare, lineari, solubili, facilmente cristallizzabili e contenenti gruppi foto-reticolabili ai terminali di catena possono rivelarsi di grande interesse scientifico e tecnologico in quanto in grado di formare facilmente materiali caratterizzati da un grado di reticolazione e frazione cristallina che dipendono dal tipo e dalla lunghezza dei segmenti polimerici iniziali. La contemporanea presenza di questi due requisiti (reticolazione delle catene e cristallinità) permette al materiale di avere proprietà di memoria di forma mentre il processo di foto-reticolazione risulta sufficientemente rapido da essere compatibile con alcune innovative tecnologie di trasformazione come la stampa 3D e l'elettrofilatura con foto-reticolazione in volo.

In questo lavoro di Tesi sono quindi stati preparati, a partire da prodotti commerciali, dei polimeri contenenti come unità terminali gruppi metacrilici facilmente foto-reticolabili. Questi sono stati successivamente foto-reticolati in presenza di opportuni fotoiniziatori e caratterizzati dal punto di vista termico e meccanico. Sono inoltre state misurate le proprietà di memoria di forma eseguendo opportuni cicli termo-meccanici.

Come materiali iniziali sono stati scelti due diversi polimeri, il poli( $\epsilon$ -caprolattone) e il polietilenglicole, entrambi lineari, semicristallini e facilmente cristallizzabili con una temperatura di fusione di circa 60°C, quindi non di molto superiore alla temperatura corporea, commercialmente disponibili in forma di dioli (di-idrossiterminati). I due polimeri utilizzati sono inoltre biocompatibili e biodegradabili e possono convenientemente essere utilizzati come materiali a memoria di forma per applicazioni o dispositivi biomedicali. Pur avendo alcune caratteristiche simili, si differenziano principalmente sulla base delle loro diverse proprietà meccaniche e della solubilità: per esempio il PEG è solubile anche in acqua o in miscele idro-alcoliche [11]. Allo scopo di analizzare l'effetto del diverso grado di reticolazione e del grado di cristallinità sulle proprietà finali del materiale foto-reticolato, sono stati utilizzati, per ogni polimero, due diversi pesi molecolari: uno più basso di circa 2000 kDa e un altro più alto di circa 8000-10000 kDa. Il diverso peso molecolare delle catene polimeriche di partenza dovrebbe permettere inoltre di modulare la temperatura di fusione e di creare materiali a memoria di forma a diversa risposta.

Alcuni di questi polimeri funzionalizzati con terminali metacrilici sono stati utilizzati in due innovative e interessanti tecniche di trasformazione come la stampa 3D e l'elettrofilatura con foto-reticolazione in volo. Vengono quindi riportate le prime prove condotte, i problemi riscontrati e i risultati comunque ottenuti.



### 3 PARTE SPERIMENTALE

#### 3.1 Materiali

Per la sintesi del PCL metacrilato (m-PCL) e del PEG metacrilato (m-PEG), sono stati utilizzati PCL diolo  $M_n = 10000$  (Aldrich, 440752), PCL diolo  $M_n = 2000$  (Aldrich, 189421), PEG  $M_v = 8000$  (Aldrich, 202452), PEG  $M_n = 2050$  (Aldrich, 295906), 2-isocianatoetil metacrilato (Gute Chemie abcr, AB110709) e il catalizzatore 2-etilesanoato di stagno (II) (Aldrich, S3252). In seguito il peso molecolare medio del polimero verrà indicato accanto al nome utilizzando le seguenti forme abbreviate: 10k, 8k, 2k.

Come fotoiniziatori nella reticolazione dei polimeri modificati con terminali metacrilici, sia in bulk che per l'elettrofilatura, sono stati utilizzati Irgacure 819 (Bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfin ossido [20] - BASF, 56415733) e Additol HDMAP (2-idrossi-2-metil-1-fenil propanone [21] - Allnex). Nelle soluzioni preparate per la stampa 3D è stato aggiunto BAPO-OH (Acido Bismesitioilfosfinico [22] – un fotoiniziatore non commerciale fornito dall'Università di Zurigo) e il colorante Reactive Orange 16 (Sigma-Aldrich, 306509).

Per la determinazione del grado di rigonfiamento e del contenuto di gel è stato usato THF (Aldrich, 676764) mentre come solvente nell'elettrofilatura è stato utilizzato acido acetico glaciale (Carlo Erba, 401424).

Le strutture chimiche dei reagenti e del catalizzatore utilizzati nella reazione di metacrilazione e dei fotoiniziatori, vengono riportate in Figura 3.1.

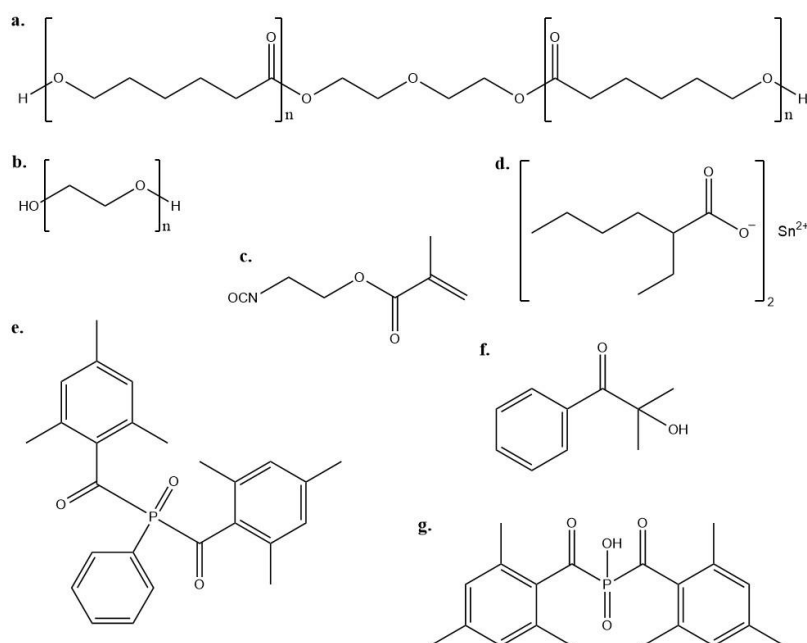


Figura 3.1: a. Policaprolattone diolo; b. Polietilenglicole; c. 2-isocianatoetil metacrilato; d. 2-etilesanoato di stagno(II); e. Irgacure 819 (Bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfin ossido); f. Additol HDMAP (2-idrossi-2-metil-1-fenil propanone); g. BAPO-OH (Acido Bismesitioilfosfinico)

### 3.2 Reazione di metacrilazione dei terminali di catena ossidrilici

La metacrilazione è stata condotta da fuso partendo dai quattro polimeri commerciali (PCL 2k, PCL 10k, PEG 2k e PEG 8k) per reazione con 2-isocianatoetil metacrilato, utilizzando 2-etilesanoato di stagno(II) come catalizzatore (Figura 3.2).

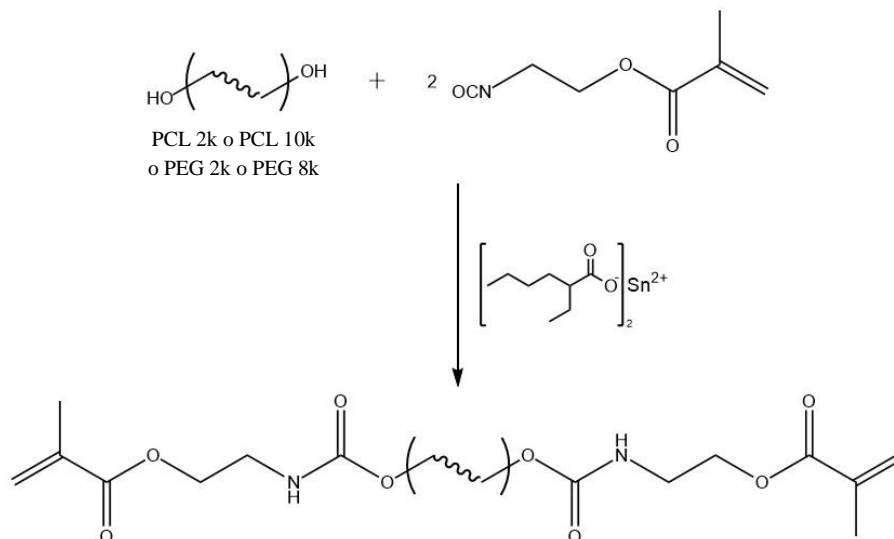


Figura 3.2: Schema della reazione di metacrilazione

Ogni polimero (quantità variabili tra 80 e 100 g) è stato scaldato a 120°C in bagno ad olio e mantenuto a tale temperatura per 2 ore in un pallone a tre colli, sotto agitazione meccanica e abbondante flusso di azoto (Figura 3.3) per permetterne la fusione e l'anidificazione. Successivamente la temperatura è stata abbassata a 90°C ed è stato ridotto il flusso di azoto, quindi sono state aggiunte 4-5 gocce di catalizzatore seguite da 2-isocianatoetil metacrilato, in leggero eccesso stechiometrico rispetto ai gruppi ossidrilici terminali (2,2 eq), fatto gocciolare da un imbuto sgocciolatore. La reazione è stata lasciata andare per circa 2 ore al termine delle quali il riscaldamento e l'agitazione sono stati interrotti. Dopo un breve tempo di raffreddamento il contenuto del pallone è stato versato in alcune ampie piastre Petri dove si è rapidamente solidificato. Il prodotto così ottenuto non è stato ulteriormente purificato.

La reazione è stata monitorata prelevando, durante il tempo di reazione, un campione sulla punta di una spatola dal fuso di reazione e analizzandolo mediante spettroscopia FT-IR, mentre il prodotto finale è stato caratterizzato mediante spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR. Come ulteriore conferma dell'avvenuta funzionalizzazione dei terminali con unità metacriliche, è stata eseguita una prova qualitativa di foto-reticolazione sul prodotto finale fondendo una piccola quantità di materiale, miscelandola con l'1% p/p di Irgacure 819 ed esponendola a radiazione UV.

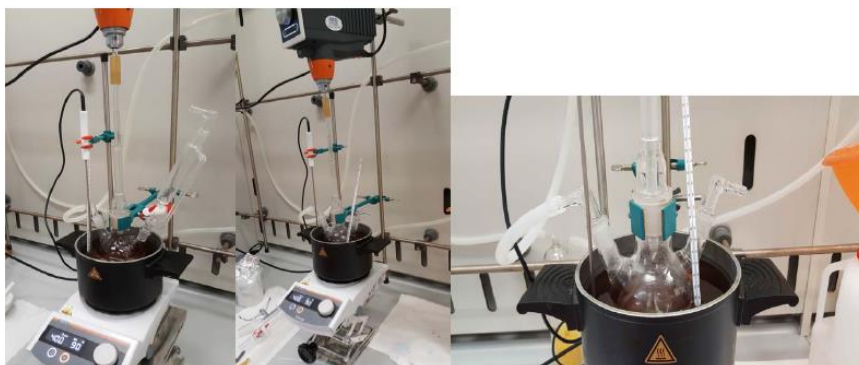


Figura 3.3: Apparato utilizzato per la reazione di metacrilazione

### 3.3 Foto-reticolazione dei polimeri metacrilati

Per il processo di foto-reticolazione è stata utilizzata una lampada UV a guida d'onda (LIGHTNINGCURE spot light source LC8, Hamamatsu). La lampada utilizza una sorgente (L9588-01A) caratterizzata da una lunghezza d'onda compresa tra 300 e 450 nm (intensità massima a 360 nm); codice per specifiche su materiali e dimensioni A10014-50-0110.

I provini di materiale foto-reticolato destinati ai test meccanici sono stati preparati nel seguente modo: in navicelle da pesata in PS di circa 3 x 3 cm di lato, sono stati aggiunti circa 1,3 g di polimero funzionalizzato e l'1% p/p di una soluzione al 10% di Additol HDMAP in cloroformio. Il materiale è stato quindi fuso in stufa a 75°C, mescolato con una spatola e lasciato in stufa fino alla completa eliminazione delle bolle d'aria interne (circa 1-2 h). Una volta estratti, i campioni sono stati rapidamente sottoposti a radiazione UV (sorgente della lampada posta in posizione verticale a distanza di circa 13 cm e con potenza misurata sul campione variabile tra i 14 e i 21 mW/mm<sup>2</sup>, Figura 3.4) per 3 minuti su entrambe le facce per ottenere delle lastre con spessore di circa 1,5 mm.



Figura 3.4: Disposizione della lampada UV utilizzata per la foto-reticolazione dei polimeri metacrilati

La foto-reticolazione è stata condotta anche direttamente durante l'elettrofilatura. In questo caso la sonda che costituisce la sorgente UV è stata ricoperta con un film in teflon per evitare

che le fibre si depositassero su di essa invece che sul collettore metallico. La lampada è stata posizionata inizialmente perpendicolarmente all'ago a circa 10 cm di distanza in modo che lo spot illuminasse la goccia di soluzione fuoriuscente dall'ago nella zona in cui essa non viene ancora spezzata dal campo elettrico mentre in successive altre prove si è variata la sua posizione avvicinandola o allontanandola in modo da cercare le migliori condizioni di processo.

### **3.4 Tecniche di caratterizzazione**

#### ***3.4.1 Spettroscopia infrarossa (IR)***

Le misure di spettroscopia infrarossa sono state eseguite utilizzando uno spettrofotometro FT-IR L1600400 Spectrum TWO DTGS con accessorio UATR Two, Diamond/ZnSe (1 Reflection) (PerkinElmer Inc, Waltham, MA, USA). Gli spettri sono stati registrati nell'intervallo 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Per ogni spettro acquisito sono state eseguite 32 scansioni con una risoluzione di 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### ***3.4.2 Risonanza magnetica nucleare al protone ( $^1\text{H-NMR}$ )***

Per la spettroscopia NMR è stato utilizzato uno spettrometro Varian Mercury Plus 400 MHz e TMS come standard interno. I campioni sono stati solubilizzati in  $\text{CDCl}_3$ .

#### ***3.4.3 Determinazione della frazione gel e del grado di rigonfiamento***

Dalle lastre reticolate preparate da fuso, sono stati ritagliati dei campioni quadrati con lato di circa 1,5 cm, due per ogni tipo di materiale. Su questi campioni sono quindi state eseguite le prove per la determinazione della frazione gel e del grado di rigonfiamento. La procedura è stata svolta come descritta da Paderni et al. [4]: ciascun campione è stato pesato ( $m_0$ ) ed è stato immerso in 20 mL di THF a temperatura ambiente per circa 24 ore. Successivamente è stata determinata la massa dei campioni rigonfiati ( $m_s$ ) pesandoli dopo aver rimosso l'eccesso di solvente per semplice tamponamento con carta, infine sono stati essiccati a temperatura ambiente fino a massa costante ed è stata così determinata la massa residua ( $m_d$ ) dopo estrazione della frazione non reticolata.

La frazione gel ( $G$ ) e il grado di rigonfiamento ( $Q$ ) sono stati calcolati secondo le seguenti equazioni:

$$G = \frac{m_d}{m_0}$$

$$Q = \frac{V_s}{V_d} = 1 + \frac{\rho_2}{\rho_1} \cdot \left( \frac{m_s}{m_d} - 1 \right)$$

Dove  $V_s$  e  $V_d$  sono rispettivamente il volume del campione rigonfiato e il volume del campione seccato;  $\rho_1$  e  $\rho_2$  le densità rispettivamente del solvente e del polimero. La densità del THF è stata assunta pari a 0,889 g/cm<sup>3</sup> [4], quella del PCL (amorfo) uguale a 1,094 g/cm<sup>3</sup> [4] e quella del PEG (amorfo) 1,13 g/cm<sup>3</sup> [23].

#### 3.4.4 *Analisi termo-gravimetrica (TGA)*

Le misure TGA sono state eseguite utilizzando una termobilancia Q500 (TA Instruments, New Castle, Delaware, USA). Le analisi sono state effettuate su campioni di massa compresa tra 5 e 10 mg sottoposti a flusso di azoto, da temperatura ambiente fino a 700°C a 10°C/min.

#### 3.4.5 *Calorimetria differenziale a scansione (DSC)*

La caratterizzazione mediante misure DSC è stata effettuata in azoto utilizzando un calorimetro Q10 (TA Instruments, New Castle, Delaware, USA) dotato di sistema di raffreddamento refrigerato (RCS). I campioni con massa compresa tra i 5 e i 10 mg sono stati chiusi all'interno di portacampioni in alluminio e sottoposti al seguente programma termico:

- 1) Raffreddamento a -90°C;
- 2) Riscaldamento controllato a 20°C/min fino a 130°C;
- 3) Raffreddamento controllato a 10°C/min fino a -90°C;
- 4) Riscaldamento controllato a 20°C/min fino a 130°C;
- 5) Raffreddamento rapido fino a -90°C;
- 6) Riscaldamento controllato a 20°C/min fino a 130°C.

Per l'analisi degli stampati 3D, effettuata presso l'Università di Modena e Reggio Emilia, sono stati eseguiti solo i cicli 2), 3) e 4). In particolare il ciclo 2) è partito da temperatura ambiente ed entrambi i cicli di riscaldamento sono stati portati avanti fino a 250°C per poter evidenziare segnali esotermici attribuibili ad ulteriori processi di reticolazione dei terminali metacrilici residui.

Le temperature di transizione vetrosa ( $T_g$ ) sono state determinate come punto di flesso in corrispondenza della variazione di capacità termica e le temperature di fusione ( $T_f$ ) e di cristallizzazione ( $T_c$ ) come punto di massimo del relativo picco endotermico ed esotermico.

Il grado di cristallinità  $X_c$  è stato calcolato dal rapporto tra l'entalpia di fusione  $\Delta H_f$  misurata per i campioni e l'entalpia di fusione  $\Delta H_f^0$  dei polimeri completamente cristallini. I valori

considerati per quest'ultimo parametro e determinati per i rispettivi omopolimeri ad alto peso molecolare sono: 139,3 J/g per il PCL [24] e 196,8 J/g per il PEG [25].

### 3.4.6 Analisi termo-dinamico-meccanica (DMTA)

I test termo-meccanici volti a determinare le proprietà di memoria di forma dei materiali sono stati eseguiti presso il gruppo di ricerca del prof. Pandini (Università di Brescia) mediante analisi termo-dinamico-meccanica utilizzando una DMA Q800 (TA Instruments, New Castle, Delaware, USA). Sono state analizzate le lastre dei quattro diversi materiali foto-reticolati e dei campioni di PEG 8k stampato 3D e post-reticolato. Ogni campione è stato tagliato in provini rettangolari di circa 15 x 5 x 1,3 mm.

Inizialmente è stata misurata la variazione del modulo di conservazione  $E'$  all'aumentare della temperatura, impostando una rampa da  $-90^{\circ}\text{C}$  a  $100^{\circ}\text{C}$  a  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  con ampiezza di deformazione (trazione) pari a  $10\ \mu\text{m}$  e frequenza di 1 Hz. Da questi andamenti si è potuta stabilire la temperatura, superiore alla fusione del materiale, alla quale applicare lo sforzo per imprimere la forma temporanea ai campioni ( $T_{def}$ ). L'entità della deformazione è stata invece definita da prove di trazione a rottura alla temperatura  $T_{def}$  corrispondente per ciascun materiale: per PCL 2k e PEG 2k  $T_{def} = T_{ambiente}$  mentre per PCL 10k e PEG 8k  $T_{def} = 80^{\circ}\text{C}$ .

Infine sono stati eseguiti i cicli per la caratterizzazione della memoria di forma solo su PCL 10k e PEG 8k, per quest'ultimo sia lastra che stampato, risultati quelli con le migliori proprietà meccaniche e con una quantità di fase cristallina sufficiente a conferire proprietà di memoria di forma. I cicli condotti per misurare le proprietà di memoria di forma si compongono delle seguenti fasi:

- 1) Il campione è stato scaldato a  $T_{def}$  e mantenuto a questa temperatura per 5 minuti;
- 2) È stato quindi deformato per trazione applicando una rampa di carico di  $0,1\ \text{N}/\text{min}$  fino a raggiungere la deformazione ( $\epsilon_m$ ) voluta: 24% per il PCL 10k e 21% per il PEG 8k. Il valore di deformazione relativamente basso rispetto ai valori di rottura è stato motivato anche da alcuni problemi di scivolamento dei provini dagli afferraggi dovuti a problemi tecnici dello strumento;
- 3) Il campione è stato rapidamente raffreddato a  $-10^{\circ}\text{C}$  mantenendo la precedente deformazione. Questa forma rappresenta la forma temporanea che viene mantenuta indefinitamente senza l'applicazione di alcun carico;
- 4) Si è infine riscaldato il campione a  $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  fino a  $100^{\circ}\text{C}$ . In questo riscaldamento, superata la temperatura di fusione, il provino recupera la sua forma originaria.

Per ogni passaggio è stata riportata la deformazione in funzione della temperatura per poter osservare il processo di recupero di forma e valutare la presenza di deformazione residua ( $\varepsilon_p$ ). Il rapporto di fissaggio della deformazione ( $R_f$ ) ed il rapporto totale di recupero della forma permanente ( $R_{r,tot}$ ) sono state calcolate secondo le seguenti equazioni:

$$R_f = \frac{\varepsilon_u}{\varepsilon_m}$$
$$R_{r,tot} = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_p}{\varepsilon_m}$$

Dove  $\varepsilon_u$  è la deformazione a  $-10^\circ\text{C}$  risultante da un parziale recupero di forma del campione una volta venuto meno lo sforzo applicato, prima di eseguire il riscaldamento descritto al punto 4) [7];  $\varepsilon_m$  e  $\varepsilon_p$  sono i valori rispettivamente della deformazione massima applicata e della deformazione residua alla fine del passaggio 4).

### 3.4.7 Microscopia ottica (OM)

Per ottenere le immagini dei campioni durante i tentativi di elettrofilatura, è stato utilizzato un microscopio ottico Axioskop Zeiss con ingrandimenti 50x, 200x e 320x.

## 3.5 Stampa 3D

Le stampe 3D sono state eseguite servendosi di una stampante 3DL PRINTER HD 2.0 (Robot Factory, Mirano (VE), Italia) presso il Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia del Politecnico di Torino (Figura 3.5). Per le prove sono state impiegate delle soluzioni al 50% p/v di m-PEG 8k in acqua, alle quali è stato aggiunto il 2% p/p (rispetto alla quantità di polimero) di BAPO-OH come fotoiniziatore e lo 0,2% p/p di Reactive Orange 16 (un colorante). A causa della sua insolubilità in acqua non si è potuto utilizzare il m-PCL. Questo infatti avrebbe richiesto solventi troppo volatili da poter essere impiegati in questa tecnica di stampa. La miscela così preparata è stata versata all'interno della vaschetta della stampante e irraggiata dal basso, uno strato alla volta, da una sorgente UV che provoca la foto-reticolazione localizzata del materiale. Lo stampato aderisce ad un sostegno mobile che si solleva ogni volta che viene depositato un nuovo strato fino a completare la forma desiderata.

Alcuni degli oggetti ottenuti sono quindi stati sottoposti ad un trattamento di post-reticolazione mediante irraggiamento UV nel forno in dotazione con la stampante stessa.



*Figura 3.5: Stampante 3DL PRINTER HD 2.0 ROBOT FACTORY*

### **3.6 Elettrofilatura**

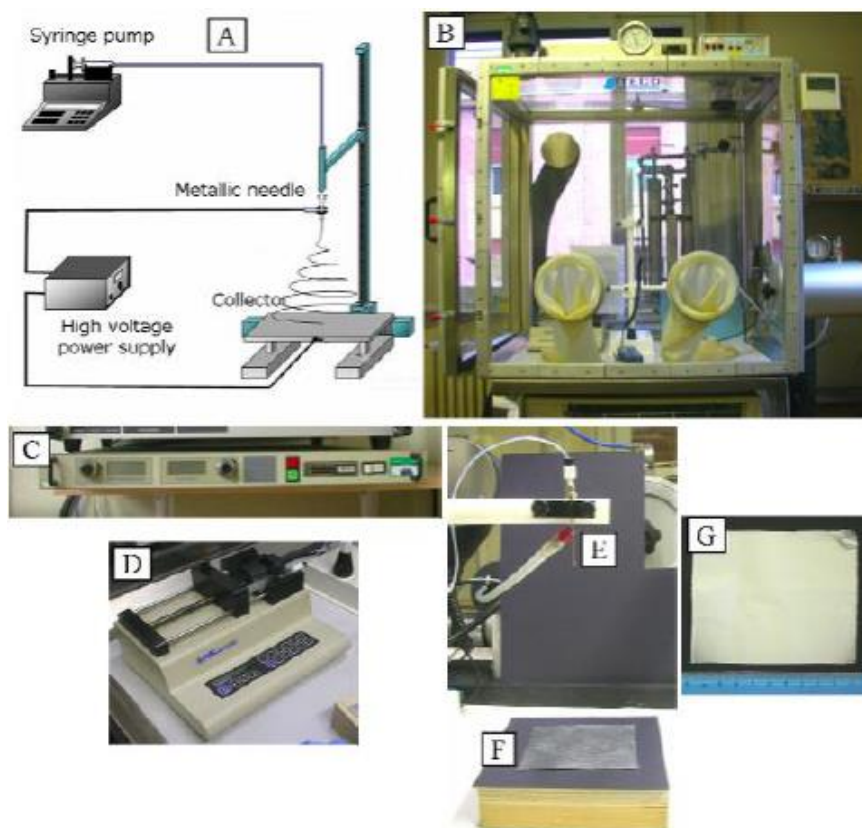
La strumentazione per elettrofilatura (presso il Dipartimento di Chimica “Giacomo Ciamician” dell’Università di Bologna) è composta da un generatore di potenziale ad alta tensione SL 50 P 10/CE/230 (Spellman, New York, USA), una pompa dosatrice per siringhe KDS200 (KDSscientific Inc., Massachussets, USA), una siringa di vetro o plastica contenente la soluzione polimerica collegata attraverso un capillare in Teflon ad un ago a punta smussata in acciaio inossidabile (Hamilton, Bonaduz, Svizzera), connesso a sua volta con l’elettrodo di alimentazione, e una lastra in alluminio con messa a terra che funge da collettore per il materiale elettrofilato. L’intero apparato si trova all’interno di una glove box (100 x 75 x 100 cm, Iteco Eng., Ravenna, Italia) dotata di sistema di aspirazione e controllo di temperatura e umidità (Figura 3.6).

Per le prove di elettrofilatura sono state inizialmente preparate due diverse soluzioni per determinare la miglior concentrazione su cui basarsi nelle prove successive; in seguito sono state utilizzate le seguenti soluzioni con due diversi tipi di fotoiniziatore in acido acetico glaciale (le percentuali di fotoiniziatore si intendono calcolate rispetto alla massa di polimero presente):

- m-PCL 10k 80% p/v + Irgacure 819 1% p/p;
- m-PCL 10k 80% p/v + Irgacure 819 0,5% p/p;
- m-PCL 10k 50% p/v + Irgacure 819 0,5% p/p;
- m-PCL 10k 80% p/v + Irgacure 819 0,1% p/p;
- m-PCL 10k 80% p/v + Additol HDMAP 2% p/p;
- m-PCL 10k 80% p/v + Additol HDMAP 3% p/p;
- m-PCL 10k 80% p/v + Additol HDMAP 4% p/p.



La scelta dell'acido acetico come solvente deriva dalla volontà di utilizzare un solvente “benigno”. Si è cercato di ottenere la foto-reticolazione del getto in uscita dall'ago con una lampada UV come descritto nel Paragrafo 3.3. Le condizioni utilizzate saranno discusse in dettaglio nel capitolo *Risultati e Discussione*.



*Figura 3.6: Apparato per elettrofilatura: A. Schema della strumentazione; B. Glove box; C. Generatore di potenziale ad alta tensione; D. Pompa dosatrice; E. Ago a punta smussata; F. e G. Collettore con messa a terra*

## 4 RISULTATI E DISCUSSIONE

### 4.1 Reazione di metacrilazione dei terminali di catena ossidrilici

Come descritto nella *Parte Sperimentale* al paragrafo 3.2, la reazione di funzionalizzazione dei terminali ossidrilici di PCL diolo e PEG con 2-isocianatoetil metacrilato da fuso a 90°C è stata monitorata mediante spettroscopia FT-IR utilizzando una cella ATR e la struttura finale dei prodotti è stata confermata mediante caratterizzazione <sup>1</sup>H-NMR. Nella discussione dei risultati verranno utilizzate le seguenti sigle: PCL 2k, PCL 10k, PEG 2k e PEG 8k per indicare i polimeri commerciali di-idrossiterminati; m-PCL 2k, m-PCL 10k, m-PEG 2k e m-PEG 8k per i polimeri funzionalizzati con terminali metacrilici; x-PCL 2k, x-PCL 10k, x-PEG 2k e x-PEG 8k per indicare i polimeri foto-reticolati.

#### 4.1.1 Monitoraggio della reazione e caratterizzazione mediante spettroscopia IR

Allo scopo di monitorare la reazione dell'isocianato con i gruppi ossidrilici terminali dei due PCL dioli e dei due PEG commerciali, dal fuso di reazione alla temperatura di 90°C sono stati prelevati dei campioni dopo 5 minuti, 1 ora e 2 ore dall'aggiunta del 2-isocianatoetil metacrilato e sono stati caratterizzati mediante spettroscopia FT-IR. A scopo illustrativo si riportano in Figura 4.1 i risultati ottenuti dalla caratterizzazione IR a vari tempi della miscela di reazione condotta sul PCL 10k, a confronto con lo spettro del 2-isocianatoetil metacrilato. Analoghi risultati sono stati osservati anche per gli altri polimeri.

Dallo spettro di riferimento del 2-isocianatoetil metacrilato e dalla miscela di reazione dopo i primi 5 minuti è possibile individuare il segnale relativo allo stretching del gruppo isocianato (2262,5 cm<sup>-1</sup>). L'intensità di questo segnale diminuisce all'aumentare del tempo di reazione, scomparendo quasi completamente nel terzo prelievo effettuato dopo 2 ore (si veda Figura 4.1, spettro b.). Parallelamente, si accompagna la comparsa del segnale di bending del legame N-H nel gruppo uretanico a circa 1530 cm<sup>-1</sup> mentre il segnale a 1637 cm<sup>-1</sup> è caratteristico dello stretching del doppio legame acrilico (Figura 4.1, spettro c.).

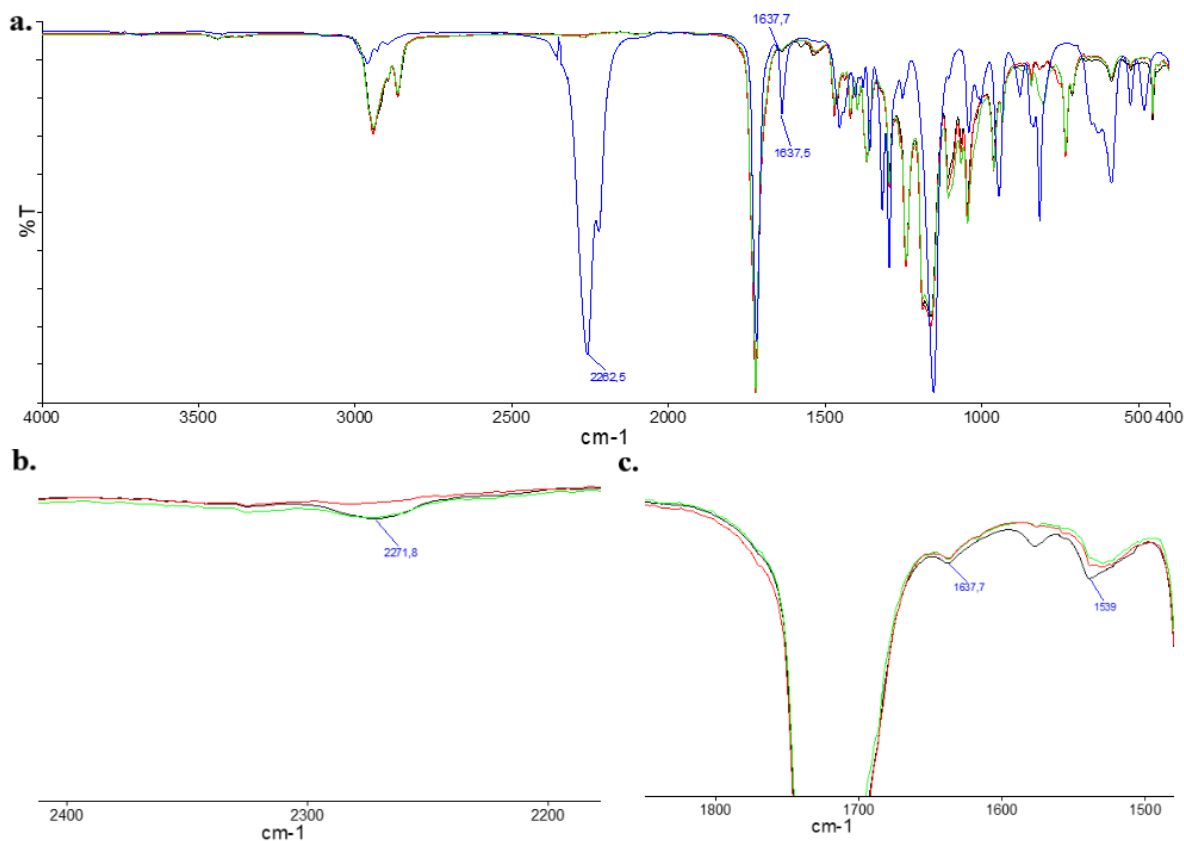


Figura 4.1: Spettri IR del 2-isocianoetil metacrilato (blu) e del fuso di reazione dopo 5 min (nero), 1 h (verde) e 2 h (rosso) dall'aggiunta del reagente; a. spettro completo; b. ingrandimento del segnale dovuto all'isocianato; c. ingrandimento del segnale dovuto al doppio legame terminale e del legame N-H

#### 4.1.2 Caratterizzazione $^1\text{H-NMR}$

I prodotti di reazione sono stati caratterizzati mediante spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$  e gli spettri sono stati confrontati con quelli dei polimeri iniziali e dell'isocianato utilizzato nella funzionalizzazione.

In Figura 4.2 e 4.3 si riportano gli spettri dei due PCL dioli commerciali a diverso peso molecolare. In entrambi si possono notare i segnali caratteristici dei gruppi metilenici dell'unità ripetitiva del poliesteri lineare a circa 4,05 ppm ( $-\underline{\text{CH}_2}\text{-O-CO-CH}_2-$ ), a circa 2,30 ppm ( $-\text{CH}_2\text{-O-CO-}\underline{\text{CH}_2}-$ ) e nell'intervallo 1,25-1,75 ppm ( $-\underline{\text{CH}_2}\text{-}\underline{\text{CH}_2}\text{-}\underline{\text{CH}_2}-$ ). Oltre a questi segnali, se ne osservano altri molto meno intensi attribuibili ai gruppi metilenici adiacenti agli ossidrili nelle unità terminali (a circa 3,60 ppm) e all'iniziatore, generalmente un diolo, utilizzato nella sintesi del polimero e che resta inglobato nella catena; per quest'ultimo una possibile struttura, compatibile con i segnali rilevati, potrebbe essere quella del dietilen glicole (come rappresentato nelle strutture polimeriche in Figura 4.2 e 4.3).

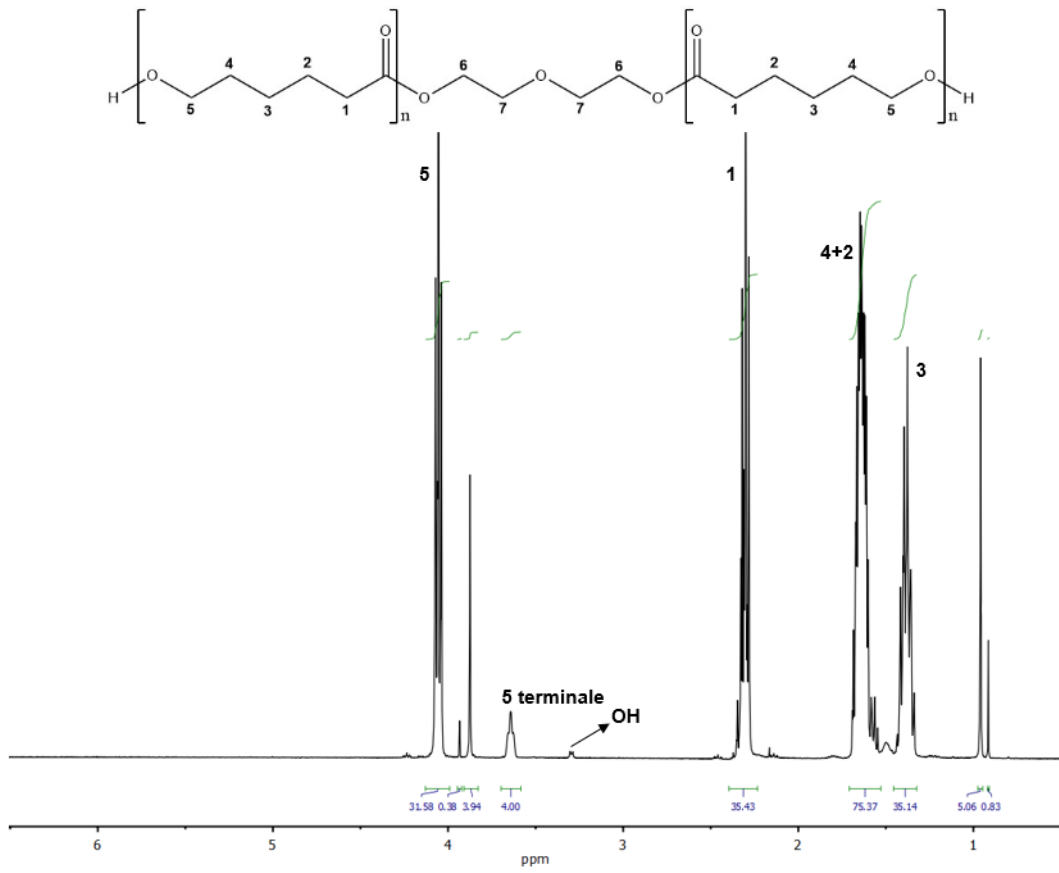


Figura 4.2: Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del PCL 2k

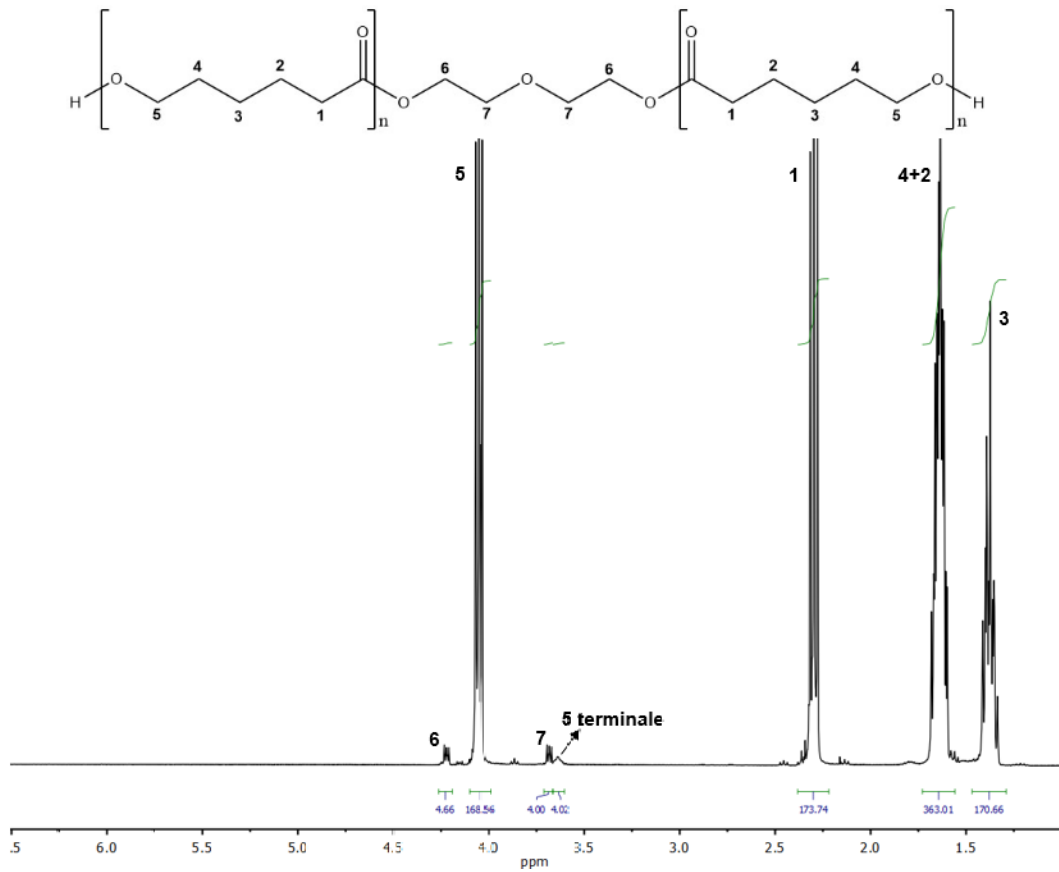


Figura 4.3: Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del PCL 10k

In Figura 4.4 e 4.5 si riportano invece gli spettri registrati dall'analisi dei due PEG commerciali. In ognuno di essi si può distinguere il segnale relativo ai gruppi metilenici di catena ( $-\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-\underline{\text{CH}_2}-$ ) a circa 3,60 ppm e uno più piccolo a circa 3,70 ppm corrispondente a quello dei gruppi metilenici adiacenti ai terminali ossidrilici. Come atteso, questo segnale è meno intenso nel polimero a più alto peso molecolare ed è in rapporto coerente con il segnale delle unità metileniche interne della catena.

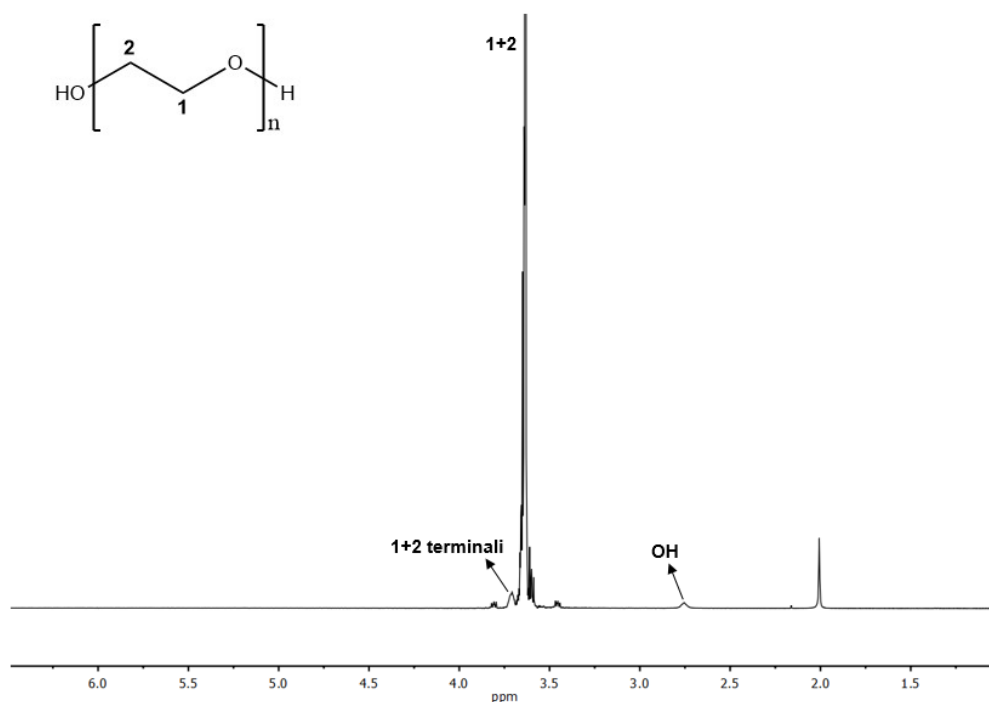


Figura 4.4: Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del PEG 2k

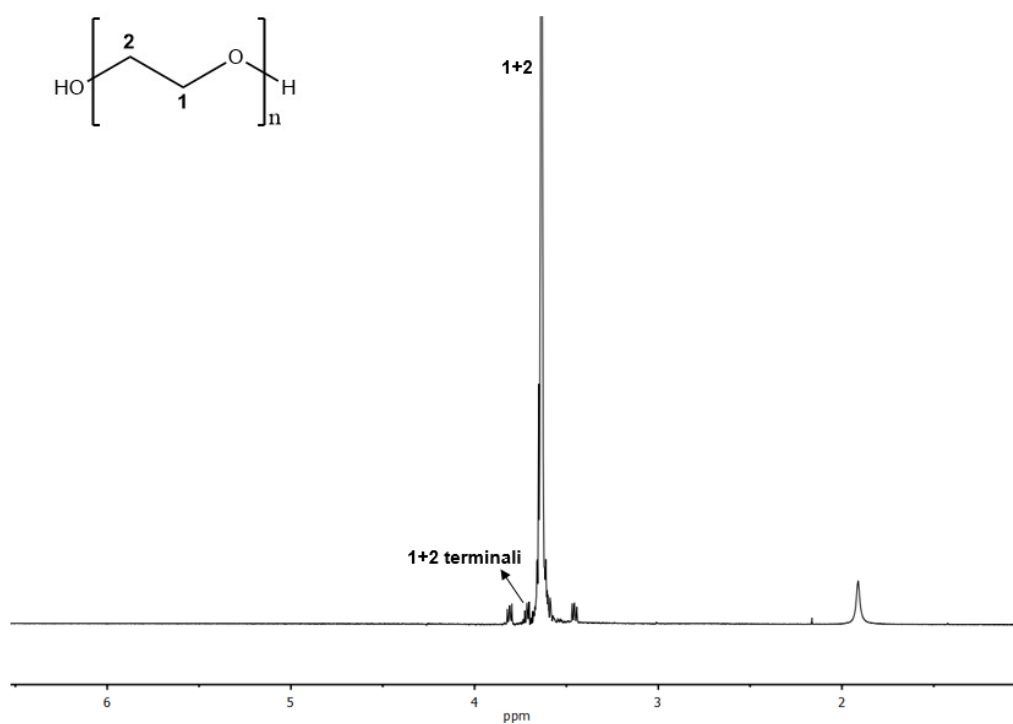


Figura 4.5: Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del PEG 8k

Gli spettri  $^1\text{H-NMR}$  dei polimeri dopo metacrilazione e relative attribuzioni dei segnali sono riportati in Figura 4.7 e 4.8 (m-PCL 2k e m-PCL 10k) e in Figura 4.9 e 4.10 (m-PEG 2k e m-PEG 8k) e sono stati confrontati con quello del 2-isocianatoetil metacrilato (Figura 4.6). Analizzandoli possiamo notare la presenza degli stessi segnali caratteristici di ogni polimero già descritti precedentemente per i corrispondenti polimeri commerciali e la comparsa di quelli relativi alle unità terminali risultanti dalla reazione degli ossidrili con l'isocianato. Nel dettaglio, a circa 5,60 e 6,25 ppm si possono osservare i segnali corrispondenti ai due idrogeni dei terminali acrilici ( $-\text{O}-\text{CO}-\text{CCH}_3=\underline{\text{CH}}_2$ ), quelli dei gruppi metilenici a circa 4,20 ppm ( $-\text{NH}-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$ ) e a circa 3,50 ppm ( $-\text{NH}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{O}-\text{CO}-$ ) e infine quello dei gruppi metilici ( $-\text{O}-\text{CO}-\text{C}\underline{\text{CH}}_3=\text{CH}_2$ ) a circa 1,90 ppm. Quando l'isocianato reagisce con gli ossidrili terminali dei polimeri, il gruppo metacrilato diventa il nuovo terminale di catena: ciò si riflette in un leggero spostamento dei segnali rispetto a quelli del solo 2-isocianatoetil metacrilato, compatibile con l'avvenuta reazione e formazione del gruppo uretanico. Ciò è ben visibile nello spettro del m-PEG 2k (Figura 4.9), dove è possibile notare, anche se con intensità molto bassa, anche i segnali originari caratteristici del 2-isocianatoetil metacrilato e dovuti ad un piccolo eccesso di reagente. La completa assenza negli altri spettri NMR di questi segnali conferma la completa reazione del gruppo isocianato. La reazione con i gruppi terminali ossidrilici dei polimeri viene ulteriormente verificata grazie alla scomparsa dei segnali attribuiti agli ossidrili terminali ( $-\text{CH}_2-\underline{\text{OH}}$ ), osservati solo sui due polimeri a più basso peso molecolare, e dei gruppi metilenici ad essi adiacenti.

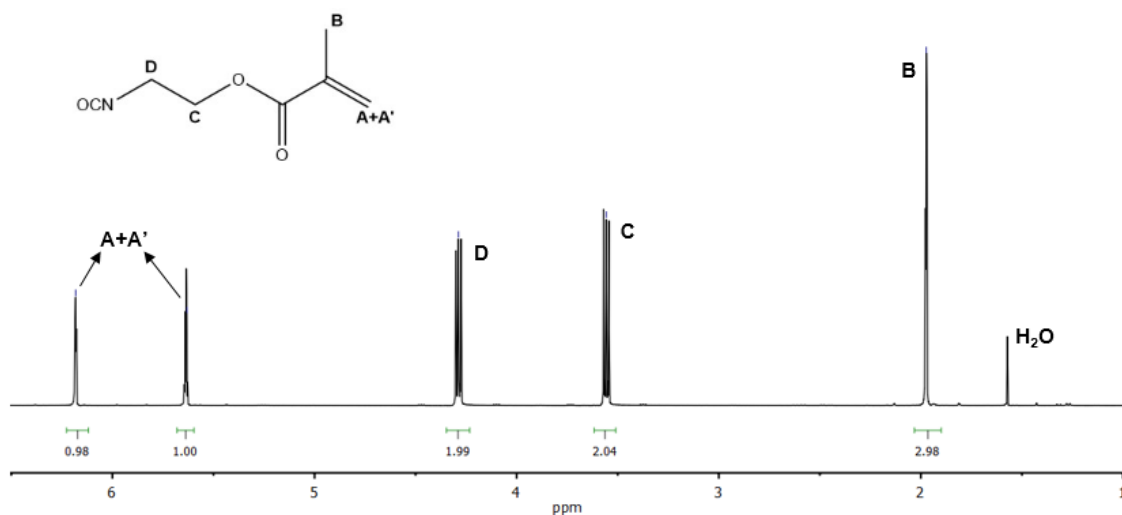


Figura 4.6: Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del 2-isocianatoetil metacrilato

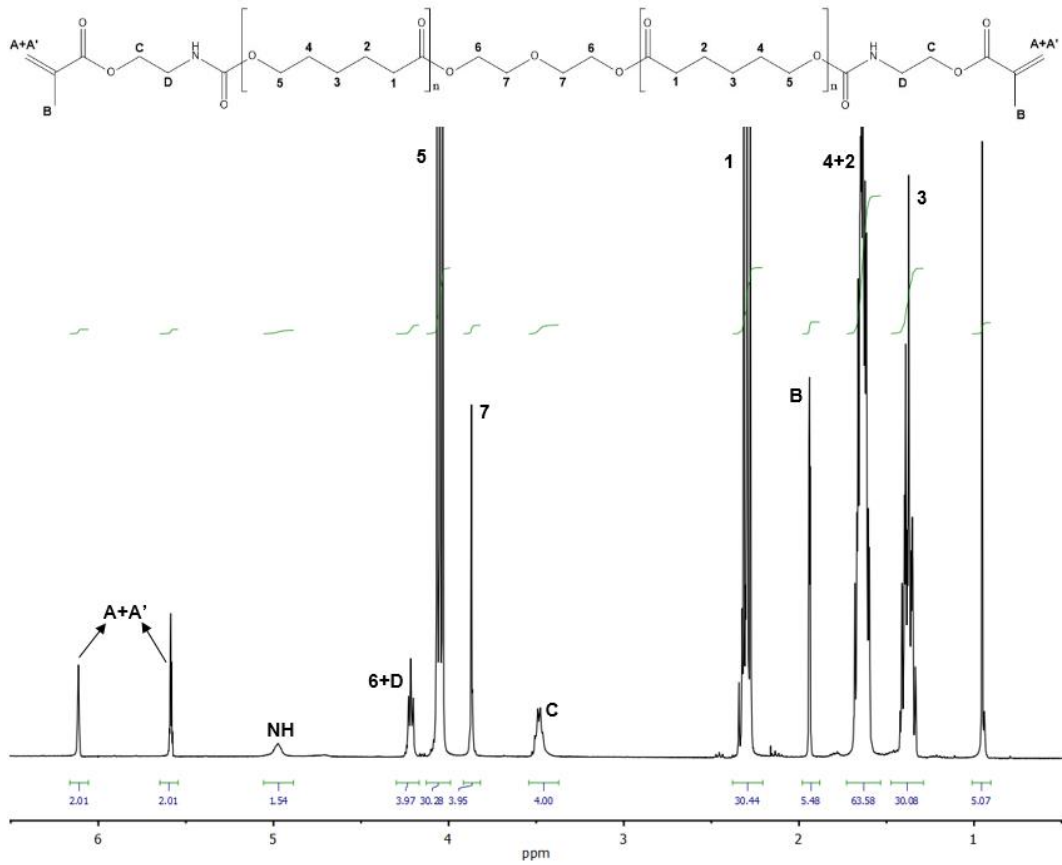


Figura 4.7: Spettro <sup>1</sup>H-NMR del *m*-PCL 2k

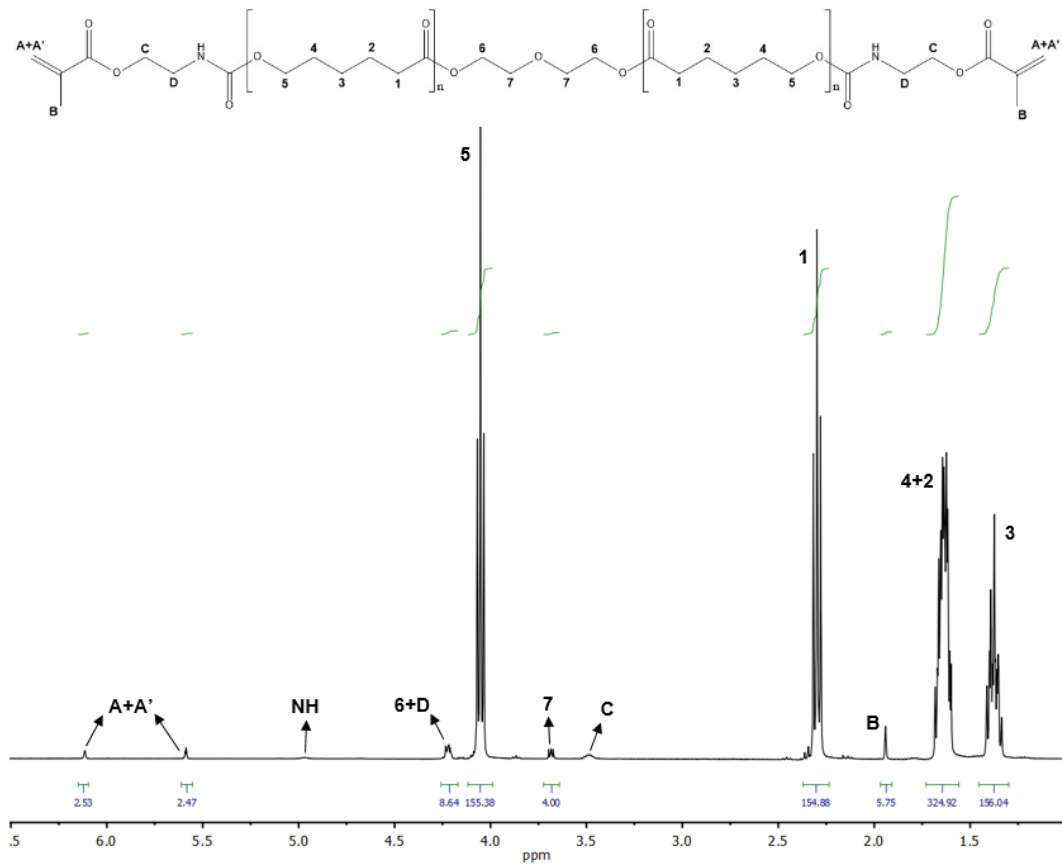


Figura 4.8: Spettro <sup>1</sup>H-NMR del *m*-PCL 10k

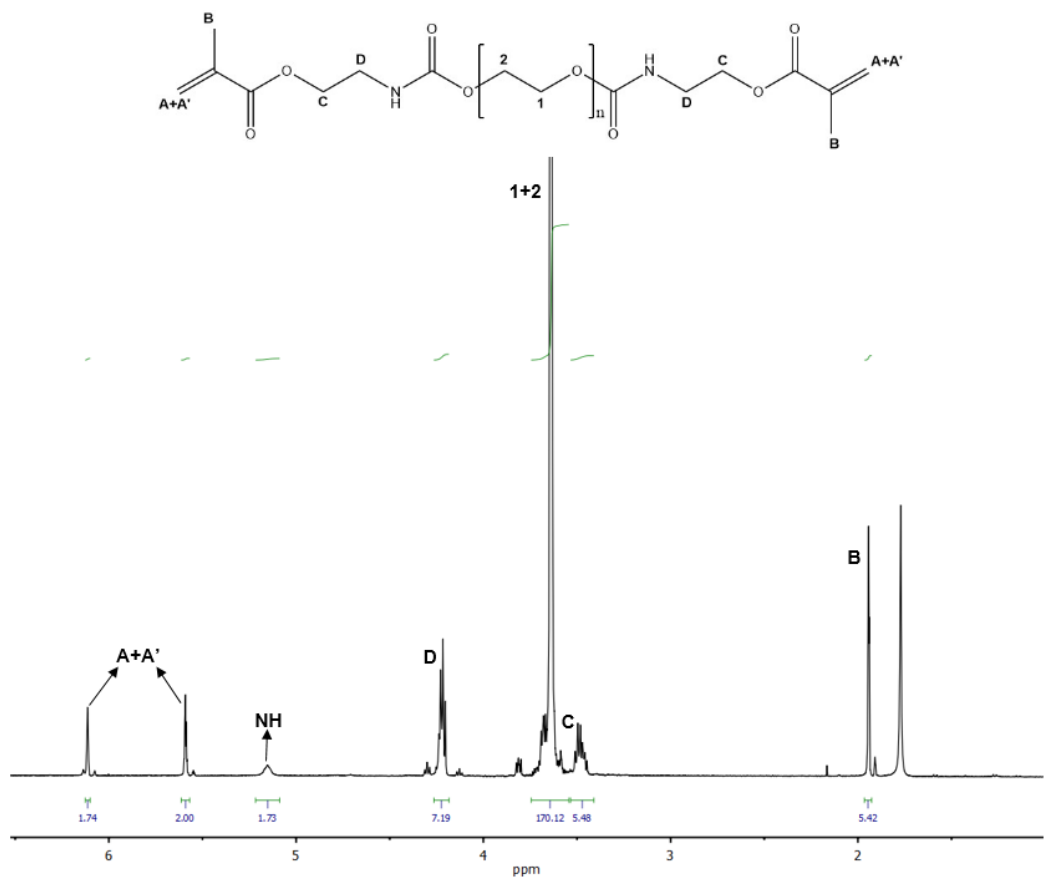


Figura 4.9: Spettro <sup>1</sup>H-NMR del m-PEG 2k

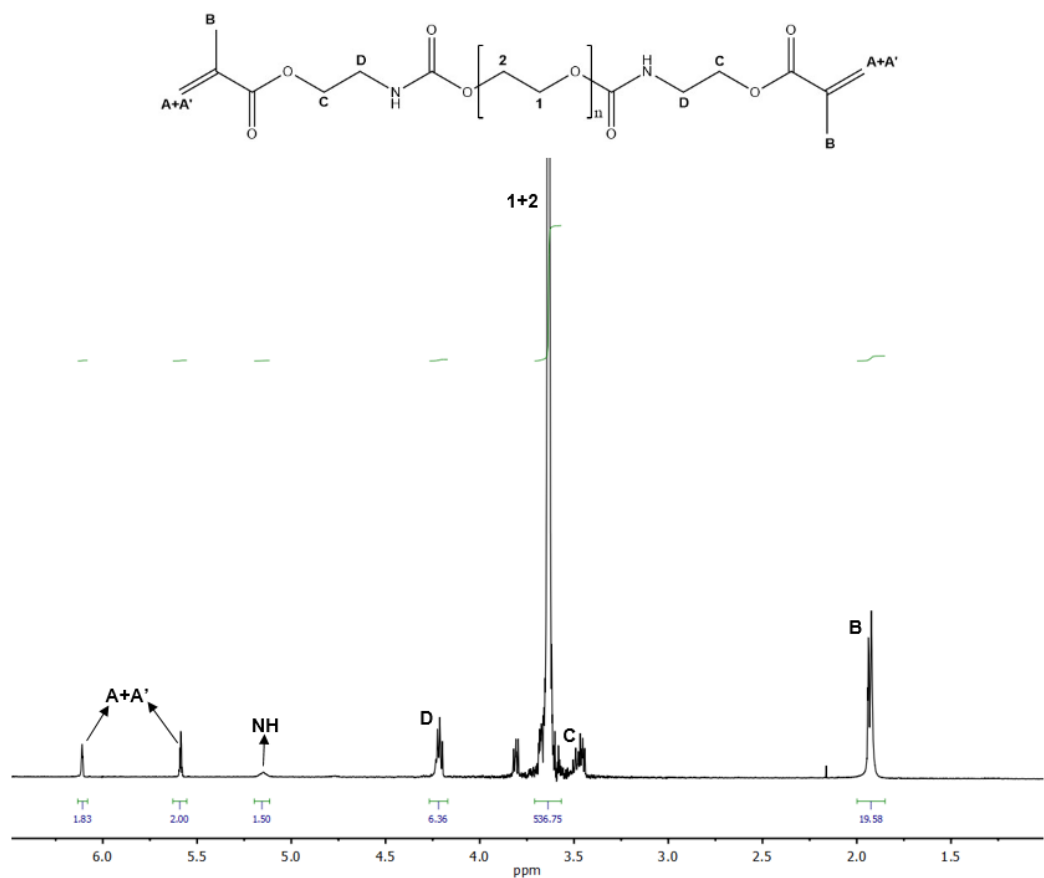


Figura 4.10: Spettro <sup>1</sup>H-NMR del m-PEG 8k



### 4.1.3 Analisi termo-gravimetrica (TGA) dei polimeri metacrilati

La degradazione termica dei polimeri con terminali metacrilici è stata misurata mediante analisi termo-gravimetrica in azoto e confrontata con quella dei rispettivi polimeri iniziali di-idrossiterminati allo scopo di mettere in evidenza l'eventuale effetto legato alla modifica dei gruppi terminali.

In Figura 4.11 e 4.12 vengono riportate le curve di perdita in peso dei PCL a confronto. Per entrambi i due pesi molecolari si può notare come la metacrilazione dei terminali provochi la comparsa di un ulteriore step di degradazione a temperature inferiori rispetto a quella di massima degradazione dei due PCL dioli. Il secondo step e il residuo finale coincidono sostanzialmente con quelli individuati per i polimeri iniziali.

In Figura 4.13 e 4.14 vengono invece riportate le curve termo-gravimetriche dei due PEG sia prima che dopo metacrilazione. Dal confronto tra le due curve, si può osservare come per il PEG 2k l'acrilazione comporti un aumento della stabilità termica del materiale. Diversamente, per il PEG 8k le due curve sono pressoché coincidenti, indicando che la modifica dei terminali non altera la resistenza termica del polimero a più alto peso molecolare.

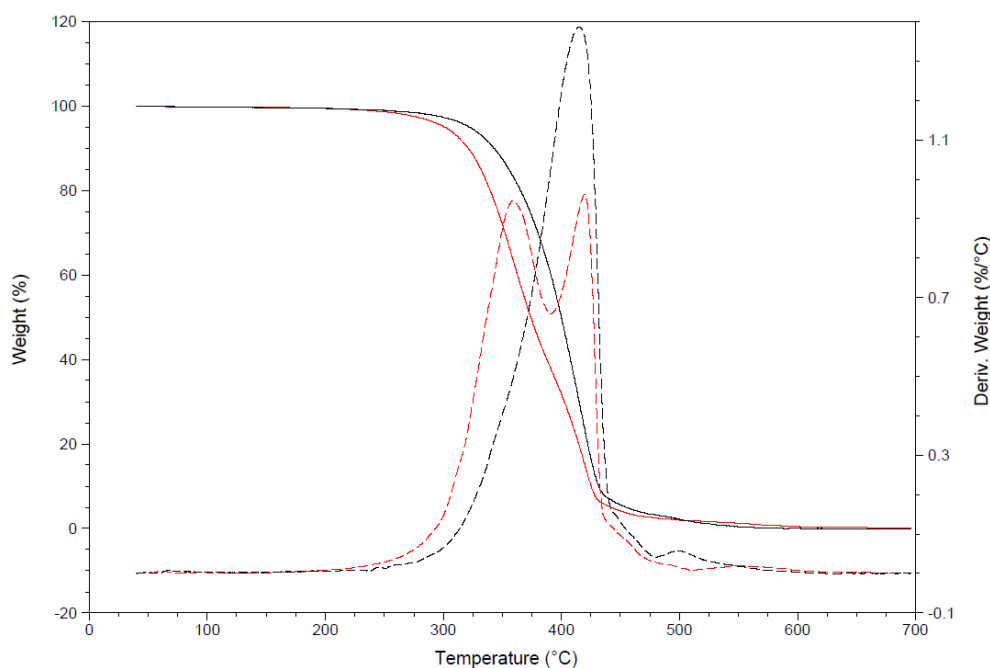


Figura 4.11: Curva TGA di PCL 2k (nero) e m-PCL 2k (rosso)

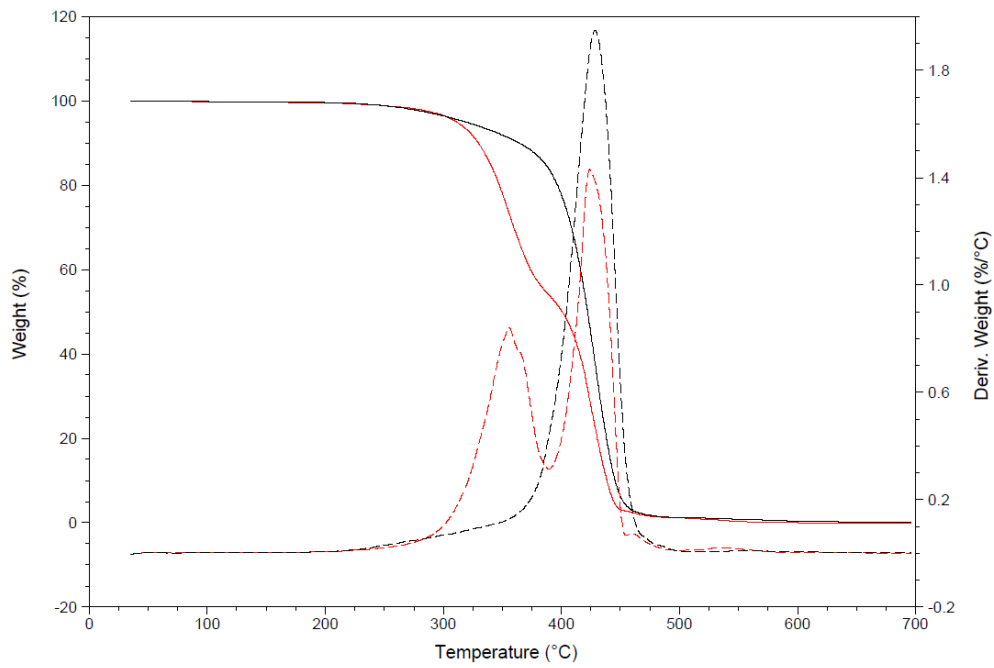


Figura 4.12: Curva TGA di PCL 10k (nero) e m-PCL 10k (rosso)

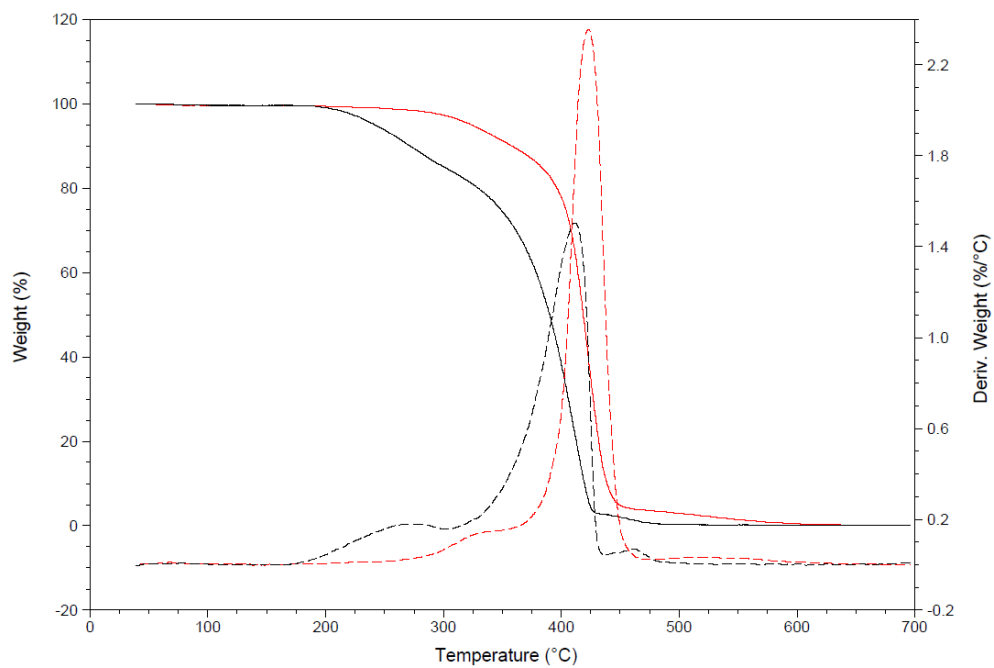


Figura 4.13: Curva TGA di PEG 2k (nero) e m-PEG 2k (rosso)

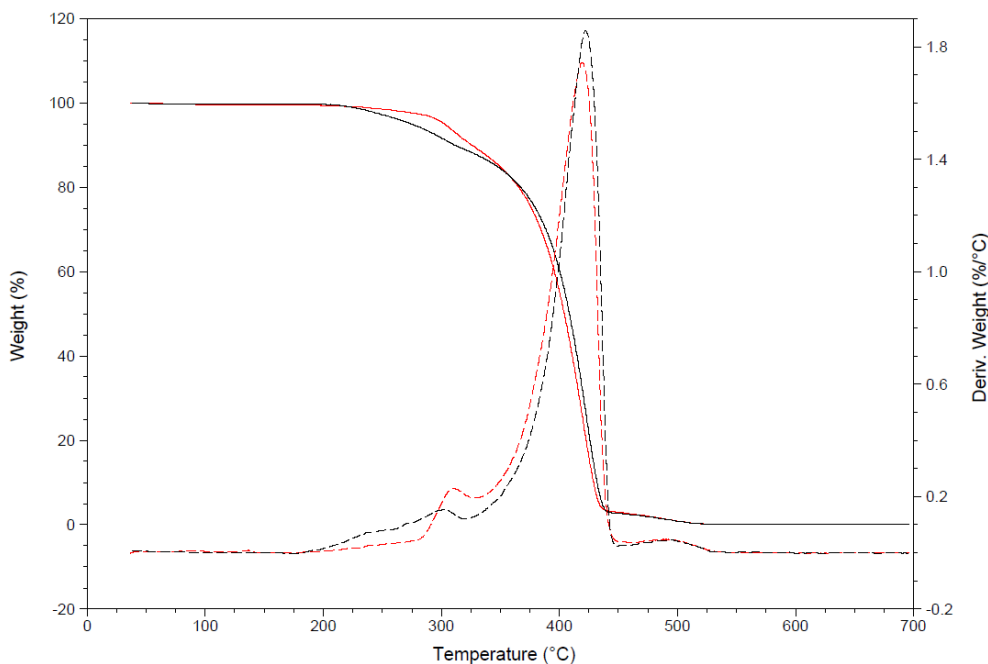


Figura 4.14: Curva TGA di PEG 8k (nero) e m-PEG 8k (rosso)

#### 4.1.4 Analisi DSC dei polimeri metacrilati a confronto con i polimeri iniziali

I polimeri con terminali metacrilici sono stati quindi caratterizzati termicamente mediante DSC programmando una serie di cicli di riscaldamento e raffreddamento descritti dettagliatamente nella *Parte Sperimentale*. In questo Paragrafo non verrà considerato il primo ciclo di riscaldamento fino a completa fusione del materiale, in quanto utilizzato per annullare la precedente storia termica dei campioni. A questo ciclo è seguito un primo ciclo di raffreddamento alla velocità di 10°C/min che ha lo scopo di mettere in evidenza segnali esotermici legati alla cristallizzazione delle catene e un successivo riscaldamento a 20°C/min per evidenziare la temperatura di transizione vetrosa e gli eventi eso o endotermici associati rispettivamente alla cristallizzazione o alle fusioni della fase cristallina. Un ulteriore ciclo di riscaldamento è stato condotto anche dopo raffreddamento veloce allo scopo di osservare un eventuale aumento della frazione amorfa del materiale. Il confronto tra le diverse curve termiche dopo raffreddamento controllato o veloce non ha comunque evidenziato sostanziali variazioni dei termogrammi, in quanto i vari materiali riescono a cristallizzare bene anche a velocità di raffreddamento relativamente alte. Nelle Figure 4.15-4.18 vengono riportate le curve DSC ottenute in raffreddamento controllato e nel successivo riscaldamento per tutti i polimeri di-idrossiterminati e metacrilati.

Per quanto riguarda i due PCL (Figure 4.15 e 4.16), si può notare che sia l'entalpia di cristallizzazione ( $\Delta H_c$ ) che quella di fusione diminuisce leggermente a seguito della

funzionalizzazione con i gruppi metacrilici. Tale diminuzione risulta più pronunciata per il polimero a basso peso molecolare probabilmente a causa del maggior peso dei gruppi terminali rispetto alla massa totale del campione analizzato. Per questo polimero (m-PCL 2k) si osserva anche un'apprezzabile diminuzione della temperatura di cristallizzazione mentre quella di fusione rimane sostanzialmente invariata. In Tabella 4.1 sono raccolti i valori di  $T_c$ ,  $T_g$  e  $T_f$  e delle entalpie di cristallizzazione e di fusione, nonché della percentuale di cristallinità ( $X_c$ ) di tutti i PCL analizzati.

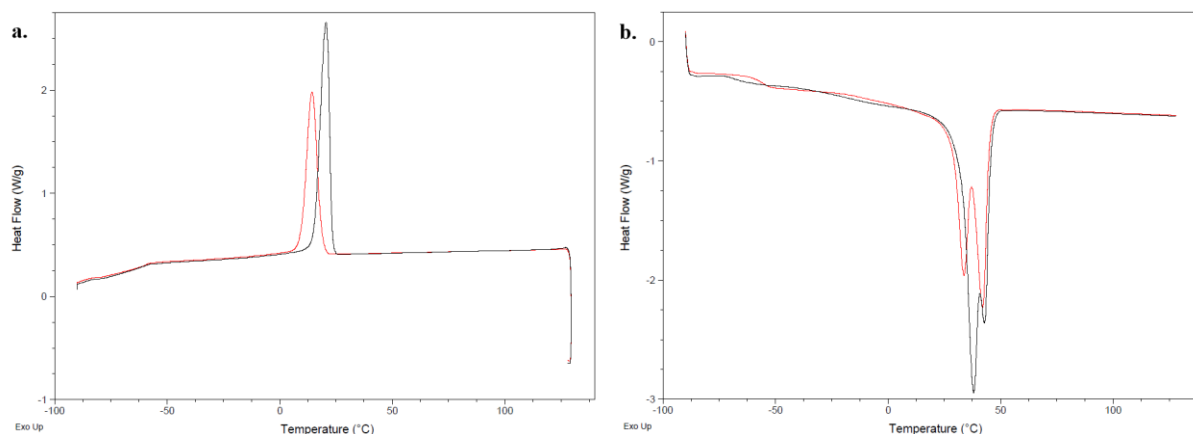


Figura 4.15: a. Raffreddamento controllato e b. Successivo riscaldamento della curva DSC di PCL 2k (nero) e di m-PCL 2k (rosso)

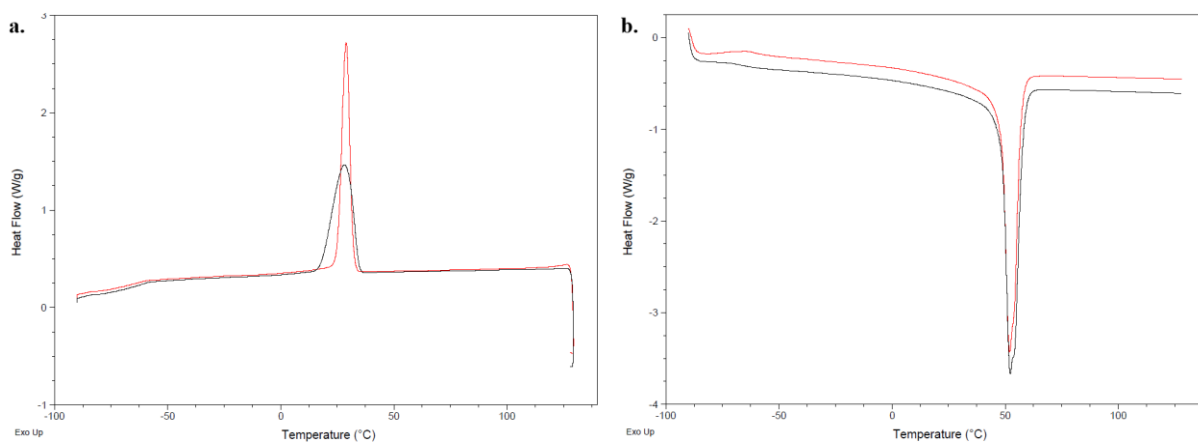


Figura 4.16: a. Raffreddamento controllato e b. Successivo riscaldamento della curva DSC di PCL 10k (nero) e di m-PCL 10k (rosso)

Tabella 4.1: Transizioni termiche del ciclo di raffreddamento controllato e successivo riscaldamento dei PCL dioli e metacrilati

Polimero	$T_c$	$\Delta H_c$	$T_g$	$T_f$	$\Delta H_f$	$X_c$
PCL 2k	21°C	70 J/g	-68°C	38°C; 43°C	70 J/g	50%
m-PCL 2k	14°C	56 J/g	-56°C	34°C; 42°C	55 J/g	39%
PCL 10k	28°C	71 J/g	-68°C	52°C	71 J/g	51%
m-PCL 10k	29°C	65 J/g	-60°C	52°C	65 J/g	47%

L'analisi termica è stata quindi condotta sui PEG. I termogrammi ottenuti sono riportati in Figura 4.17 e 4.18. Come osservato precedentemente, possiamo notare come entrambi i polimeri metacrilati siano caratterizzati da una sensibile riduzione sia dell'entalpia di cristallizzazione che di fusione, mentre  $T_c$  e  $T_f$  diminuiscono significativamente solo per il m-PEG 2k. Anche in questo caso, la diminuzione relativa della percentuale di cristallinità ( $X_c$ ) è più elevata per il polimero contenente un maggior numero di terminali di catena. In Tabella 4.2 sono presentati i valori di caratterizzazione termica di questi materiali.

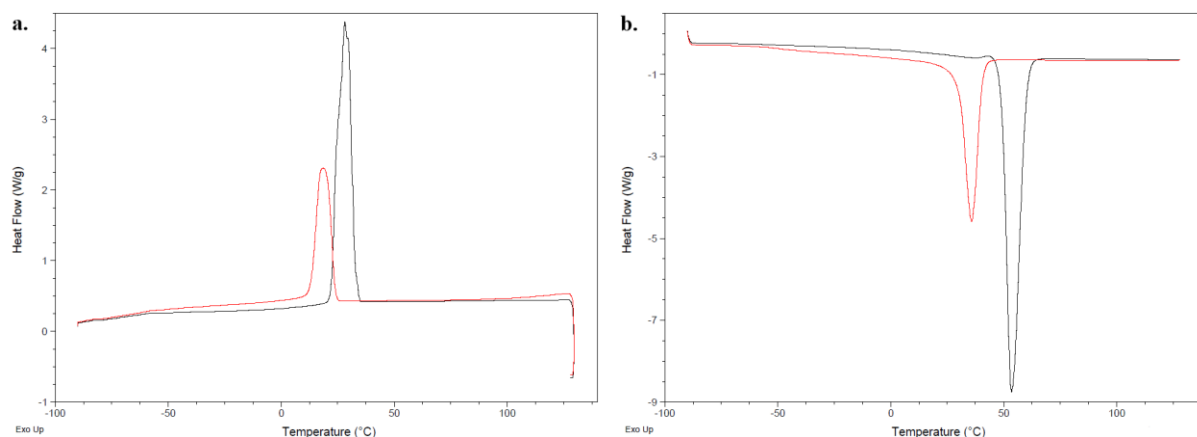


Figura 4.17: a. Raffreddamento controllato e b. Successivo riscaldamento della curva DSC di PEG 2k (nero) e di m-PEG 2k (rosso)

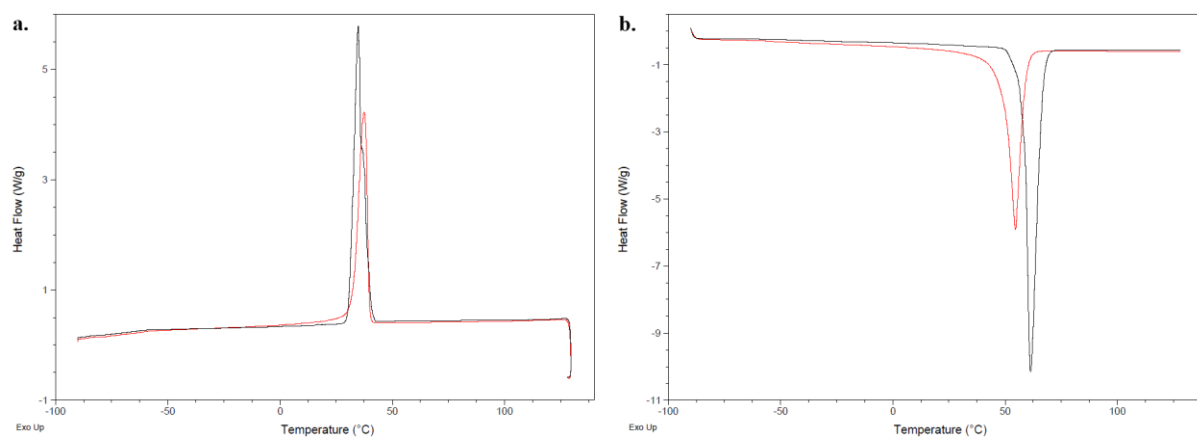


Figura 4.18: a. Raffreddamento controllato e b. Successivo riscaldamento della curva DSC di PEG 8k (nero) e di m-PEG 8k (rosso)

Tabella 4.2: Transizioni termiche del ciclo di raffreddamento controllato e successivo riscaldamento dei PEG iniziali e metacrilati

Polimero	$T_c$	$\Delta H_c$	$T_g$	$T_f$	$\Delta H_f$	$X_c$
PEG 2k	28°C	163 J/g	-55°C	53°C	168 J/g	85%
m-PEG 2k	19°C	84 J/g	-51°C	36°C	83 J/g	42%
PEG 8k	35°C	160 J/g	n.d.	61°C	165 J/g	84%
m-PEG 8k	37°C	113 J/g	-53°C	55°C	112 J/g	57%

## 4.2 Foto-reticolazione dei polimeri metacrilati

I polimeri utilizzati, sia quelli commerciali che dopo metacrilazione, a temperatura ambiente si presentano come dei solidi bianchi estremamente fragili, in alcuni casi dall'aspetto ceroso, facilmente fusibili e solubili. Il processo di foto-reticolazione dei terminali metacrilici introduce punti di reticolazione tra le catene polimeriche, formando un materiale infusibile e con proprietà meccaniche decisamente superiori a quello iniziale. Come descritto più estesamente nel capitolo dedicato alla *Parte Sperimentale*, il processo di foto-reticolazione viene eseguito aggiungendo al polimero metacrilato fuso un fotoiniziatore (circa 1% in peso) e irraggiando poi il campione con radiazione UV.

Allo scopo di osservare l'effetto legato alla possibile presenza di solventi, necessari in alcuni processi di trasformazione che verranno poi descritti (stampa 3D ed elettrofilatura), sono state condotte varie prove qualitative di foto-reticolazione sciogliendo preventivamente i polimeri metacrilati in vari solventi (acqua, etanolo, cloroformio, THF e acido acetico) a varie concentrazioni generalmente comprese tra il 10 e il 50% p/v.

Più comunemente i campioni sono stati preparati in forma di film o lastre con spessori compresi tra 0,1 e 2 mm.

### 4.2.1 Caratterizzazione IR

I materiali foto-reticolati sono stati caratterizzati mediante spettroscopia FT-IR usando una cella ATR. In Figura 4.19 sono mostrate le sovrapposizioni degli spettri IR dei polimeri commerciali, di quelli funzionalizzati e dei materiali foto-reticolati. Come già osservato nel Paragrafo 4.1.1, nei campioni metacrilati è possibile notare la presenza dei picchi relativi allo stretching del doppio legame del gruppo metacrilato (circa  $1637\text{ cm}^{-1}$ ) e del bending del legame N-H ( $1530\text{ cm}^{-1}$ ). Confrontando gli spettri relativi ai materiali foto-reticolati con quelli dei corrispondenti polimeri metacrilati, come atteso, è possibile rilevare la scomparsa del segnale corrispondente allo stretching del doppio legame metacrilico. Solo nel caso del x-PEG 2k non si nota la scomparsa totale di questo caratteristico segnale che potrebbe essere dovuta alla non completa reazione del doppio legame terminale o alla presenza di 2-isocianatoetil metacrilato non reagito e rimasto intrappolato all'interno del fuso di reazione, come già evidenziato nello spettro  $^1\text{H-NMR}$  del m-PEG 2k.

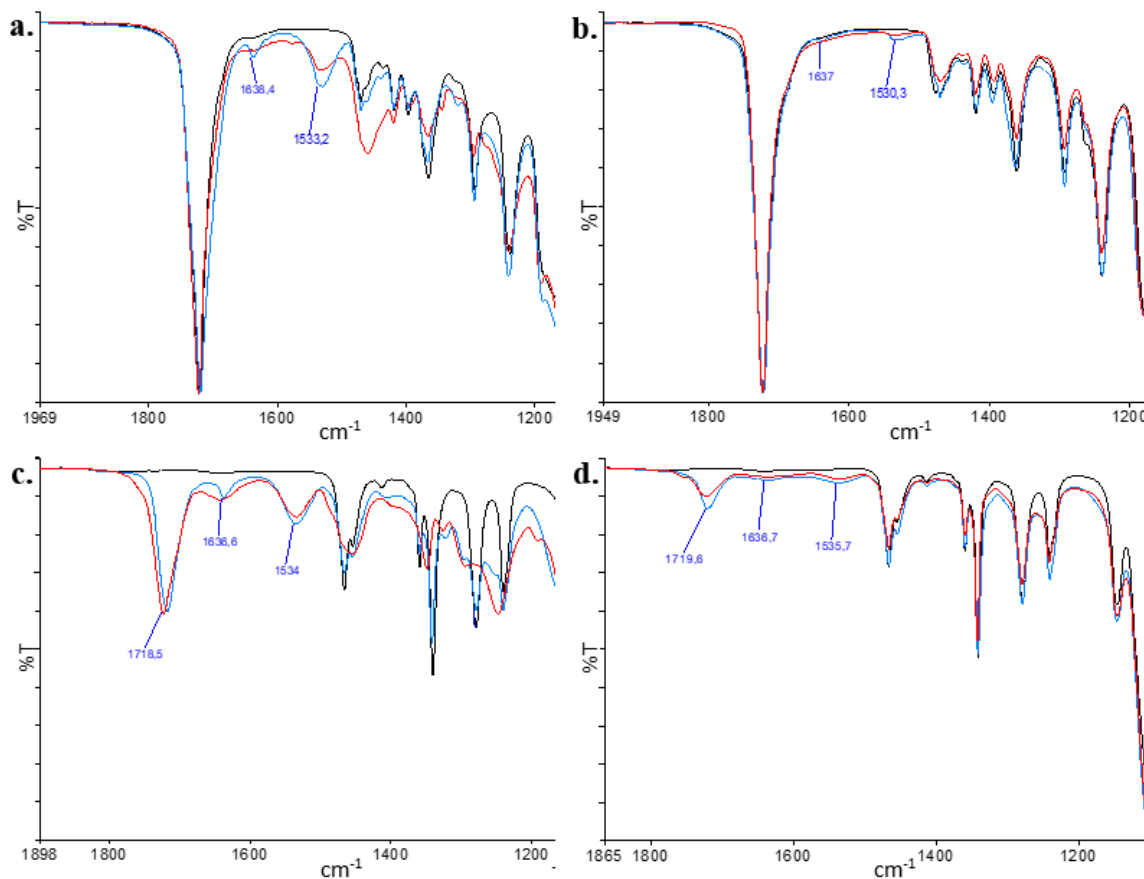


Figura 4.19: Spettri IR: a. PCL 2k; b. PCL 10k; c. PEG 2k; d. PEG 8k. Per ognuno tal quale (nero), metacrilato (blu), foto-reticolato (rosso)

#### 4.2.2 Determinazione della frazione gel e del grado di rigonfiamento

Come già accennato, la foto-reticolazione dei polimeri metacrilati provoca una variazione sostanziale delle proprietà fisiche e meccaniche causata fondamentalmente dalla formazione di punti di reticolazione tra i terminali di catena. Questi legami modificano considerevolmente anche le proprietà di solubilità dei materiali stessi che passano da facilmente solubili in comuni solventi (come l'acqua o miscele idroalcoliche per il PEG, l'acetone, il cloroformio o il THF per il PCL) a materiali insolubili e rigonfiabili per i materiali completamente reticolati. Uno dei modi quindi per caratterizzare i materiali reticolati è quello di misurare la frazione insolubile del materiale stesso, definita come *frazione gel*, e il suo *grado di rigonfiamento*, il cui valore dipende dalla quantità di solvente che viene inglobata dal materiale stesso all'equilibrio e che rappresenta una misura, oltre che dell'interazione solvente-polimero, del grado di reticolazione delle catene polimeriche.

La determinazione della frazione gel è stata condotta ponendo i campioni foto-reticolati in THF, un buon solvente per entrambi i polimeri iniziali, e misurando la variazione di peso legata alla

frazione di materiale che, non essendo reticolata, riesce a solubilizzarsi nel solvente. La frazione gel rappresenta la percentuale in peso di materiale insolubile. Il procedimento dettagliato è descritto nel capitolo relativo alla *Parte Sperimentale*. I risultati ottenuti come media delle due prove eseguite per ogni campione sono raccolti in Tabella 4.3.

Tabella 4.3: Contenuto di fase gel delle lastrine foto-reticolate

Polimero	G <sub>medio</sub> (%)
x-PCL 2k	96,2
x-PCL 10k	94,5
x-PEG 2k	94,3
x-PEG 8k	91,8

Tutti e quattro i materiali mostrano valori elevati di frazione insolubile, intorno al 95%, ad eccezione del campione preparato con PEG 8k che presenta un valore leggermente più basso, circa del 92%.

Il grado di rigonfiamento ( $Q$ ) è stato misurato su tutti e quattro i materiali foto-reticolati seguendo il procedimento dettagliatamente descritto nella *Parte Sperimentale* ed eseguendo la misura su due diversi provini. I valori numerici medi calcolati utilizzando l'equazione riportata al Paragrafo 3.4.3 sono riportati in Tabella 4.4.

Tabella 4.4: Grado di rigonfiamento delle lastrine foto-reticolate

Polimero	Q <sub>medio</sub>
x-PCL 2k	1,92
x-PCL 10k	3,01
x-PEG 2k	1,77
x-PEG 8k	2,23

I valori di rigonfiamento ottenuti sono compatibili con la struttura polimerica attesa dalla reticolazione dei gruppi terminali in catena. In particolare al diminuire del peso molecolare del polimero iniziale, diminuisce la lunghezza media dei segmenti tra i punti di reticolazione e, di conseguenza, aumenta la densità di reticolazione: questo provoca una diminuzione del grado di rigonfiamento. Al contrario, aumentando il peso molecolare iniziale del polimero metacrilato, la densità di reticolazione del foto-reticolato diminuisce, provocando un aumento del grado di rigonfiamento.



### 4.2.3 Analisi termo-gravimetrica (TGA) dei polimeri foto-reticolati

La degradazione termica dei campioni foto-reticolati è stata misurata mediante analisi termo-gravimetrica in atmosfera di azoto e le curve di perdita in peso sono state confrontate con quelle dei rispettivi polimeri metacrilati.

Come si può osservare dalle Figure 4.20 e 4.21, i due PCL foto-reticolati mostrano un aumento della stabilità termica di alcune decine di gradi rispetto ai corrispondenti polimeri acrilati che, di conseguenza, risulta abbastanza simile a quella dei due polimeri commerciali da cui derivano (si veda il Paragrafo 4.1.3).

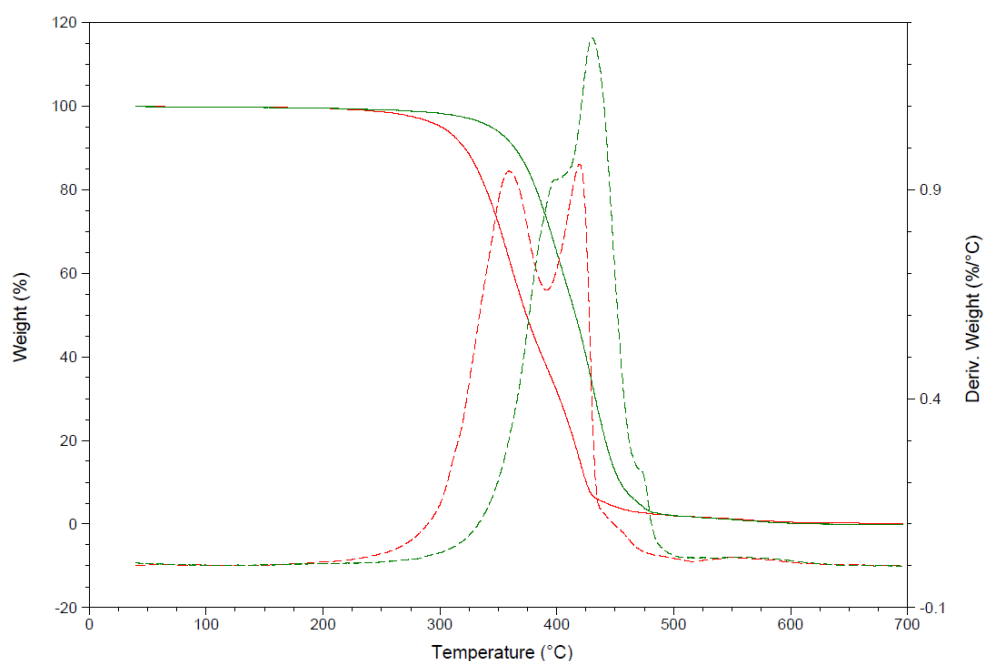


Figura 4.20: Curva TGA di m-PCL 2k (rosso) e x-PCL 2k (verde)

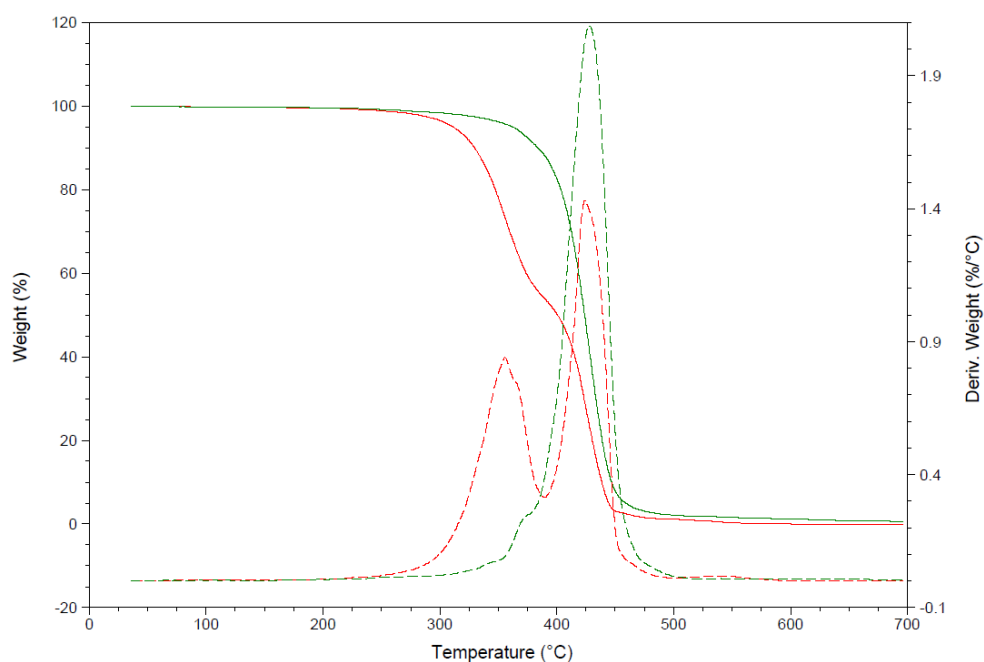


Figura 4.21: Curva TGA di m-PCL 10k e x-PCL 10k (verde)

A parte un'iniziale perdita in peso di alcuni punti percentuali legata molto probabilmente ad un parziale assorbimento di acqua dall'ambiente, la perdita in peso dei due PEG foto-reticolati è risultata invece molto simile a quella dei rispettivi prodotti metacrilati, come è possibile osservare dalle Figure 4.22 e 4.23.

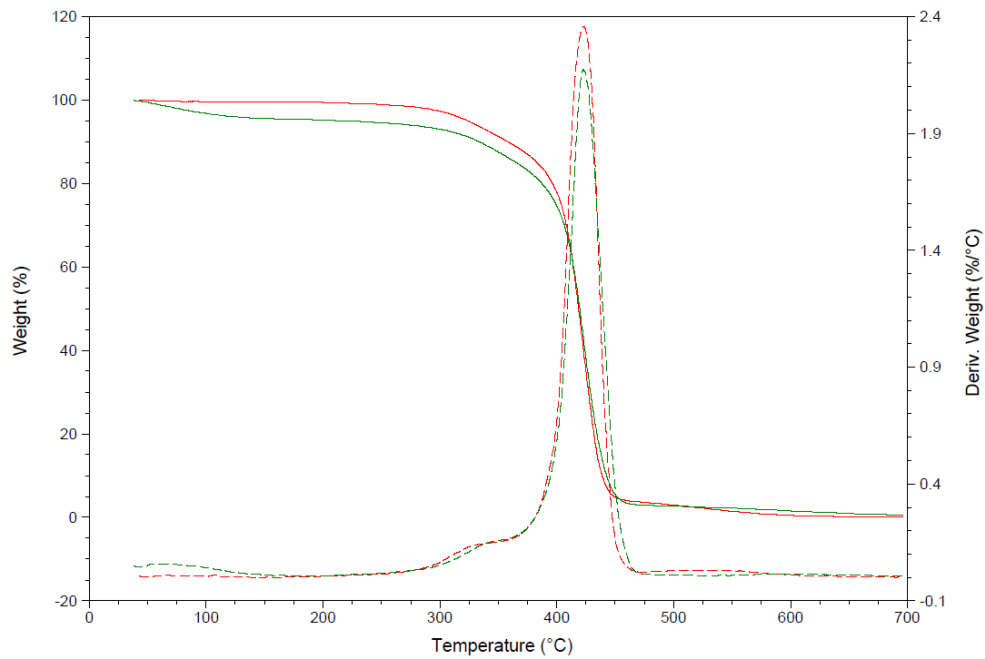


Figura 4.22: Curva TGA di m-PEG 2k (rosso) e x-PEG 2k (verde)

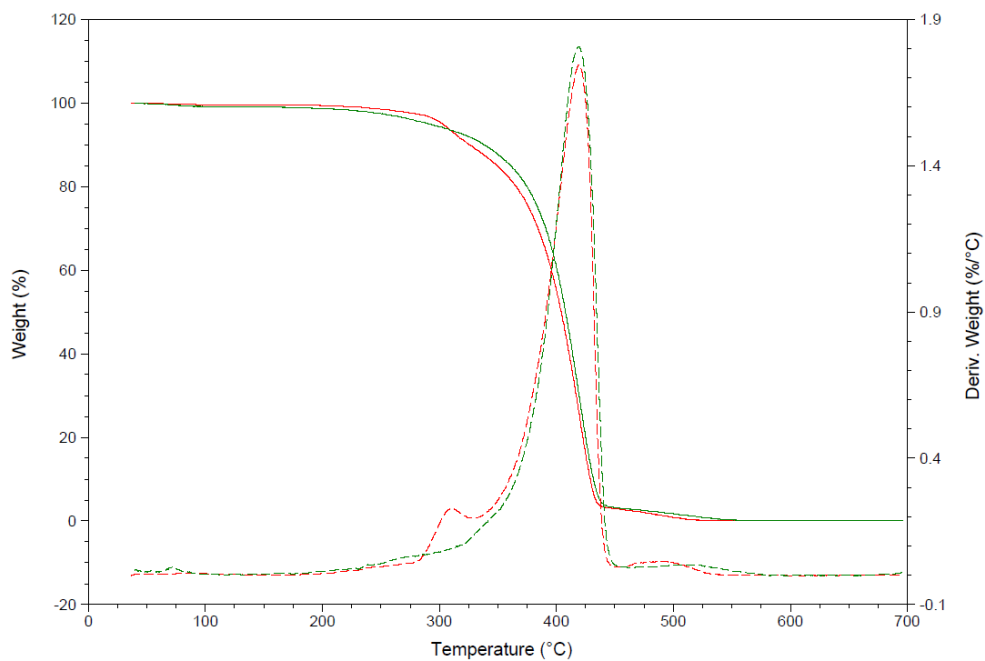


Figura 4.23: Curva TGA di m-PEG 8k (rosso) e x-PEG 8k (verde)

#### 4.2.4 Analisi DSC dei polimeri foto-reticolati a confronto con i polimeri metacrilati

La temperatura di fusione e la percentuale di cristallinità sono due parametri estremamente importanti in un materiale polimerico a memoria di forma in cui la fase cristallina è chiamata a garantire la stabilità dimensionale della forma temporanea mentre la temperatura di fusione rappresenta l'interruttore per il recupero della forma permanente. I campioni foto-reticolati sono stati quindi caratterizzati termicamente e i risultati sono stati messi a confronto con quelli dei rispettivi polimeri metacrilati (si rimanda al Paragrafo 4.1.4). Le condizioni di analisi sono le stesse descritte nel Paragrafo già menzionato e dettagliate nel capitolo della *Parte Sperimentale*.

Al contrario dei campioni precedentemente analizzati (non reticolati), in questo caso si è preso in esame anche il primo ciclo di riscaldamento in quanto lo si ritiene indicativo dello stato del campione successivo alla foto-reticolazione e conservazione a temperatura ambiente. I risultati ottenuti sono elencati in Tabella 4.5 a confronto con la stessa analisi eseguita sui campioni dopo metacrilazione.

Tabella 4.5: Transizioni termiche osservate nel primo ciclo di riscaldamento DSC

Polimero	$T_g$	$T_c$ - risc	$\Delta H_c$ - risc	$T_f$	$\Delta H_f$	$X_c$
m-PCL 2k	-57°C	n.d.	n.d.	35°C; 45°C	62 J/g	44%
x-PCL 2k	-58°C	n.d.	n.d.	45°C	2 J/g	1%
m-PCL 10k	-61°C	n.d.	n.d.	59°C	77 J/g	55%
x-PCL 10k	-63°C	n.d.	n.d.	47°C; 56°C	45 J/g	32%
m-PEG 2k	-52°C	n.d.	n.d.	36°C	100 J/g	51%
x-PEG 2k	-54°C	-30°C	26 J/g	14°C	30 J/g	15%
m-PEG 8k	-47°C	n.d.	n.d.	59°C	151 J/g	77%
x-PEG 8k	-54°C	n.d.	n.d.	53°C	102 J/g	52%

Come si può notare dall'analisi dei dati in Tabella 4.5 o dai termogrammi riportati nelle Figure 4.24 e 4.25, il valore di  $T_g$  tra i campioni foto-reticolati e quelli metacrilati resta sostanzialmente lo stesso, ad eccezione del campione preparato da PEG 8k che mostra, dopo foto-reticolazione, un abbassamento di circa 7°C.

Particolarmente rilevante è invece la differenza tra il segnale endotermico di fusione che si nota confrontando il polimero acrilato con lo stesso polimero dopo foto-reticolazione. Per tutti e quattro i campioni si osserva una forte diminuzione dell'area del picco dopo reticolazione che indica una maggiore difficoltà delle catene polimeriche a cristallizzare e un conseguente forte abbassamento del grado di cristallinità. Questo effetto, comunque atteso, è tanto maggiore

quanto minore è il peso molecolare iniziale del polimero, tanto che i due polimeri 2k foto-reticolati, in particolare x-PCL 2k, risultano quasi completamente amorfi. Questo risultato è naturalmente legato al fatto che, per i materiali foto-reticolati preparati dai polimeri a più basso peso molecolare, l'elevata densità dei punti di reticolazione introduce dei vincoli nelle catene polimeriche, rendendo notevolmente più difficile la mobilità e la cristallizzazione dei segmenti. I materiali ottenuti da polimeri a peso molecolare maggiore possiedono invece segmenti sufficientemente lunghi da permettere loro di cristallizzare, anche se nel caso del x-PCL 10k con cristalli meno perfetti rispetto all'analogo prodotto metacrilato non reticolato.

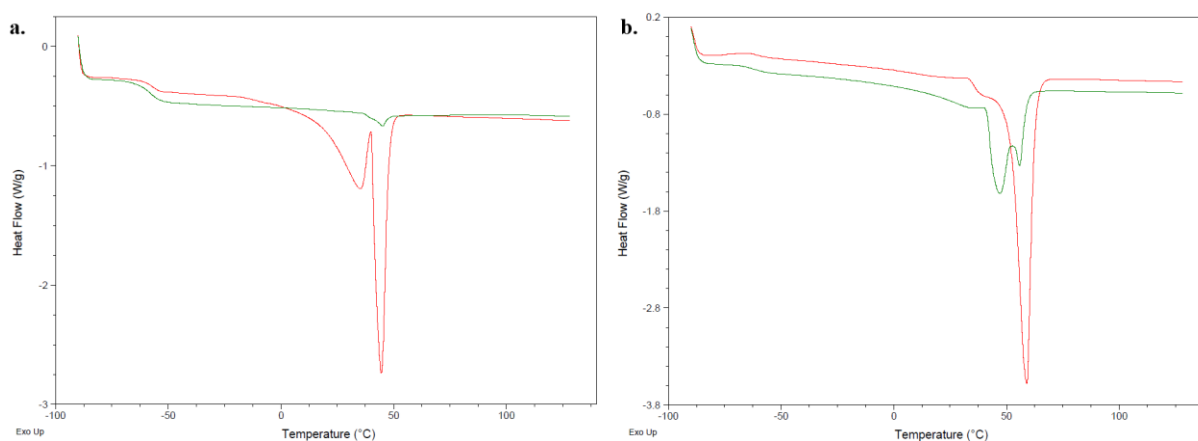


Figura 4.24: Curve DSC del primo ciclo di riscaldamento di PCL 2k (a.) e PCL 10k (b.): m-PCL (rosso) e x-PCL (verde)

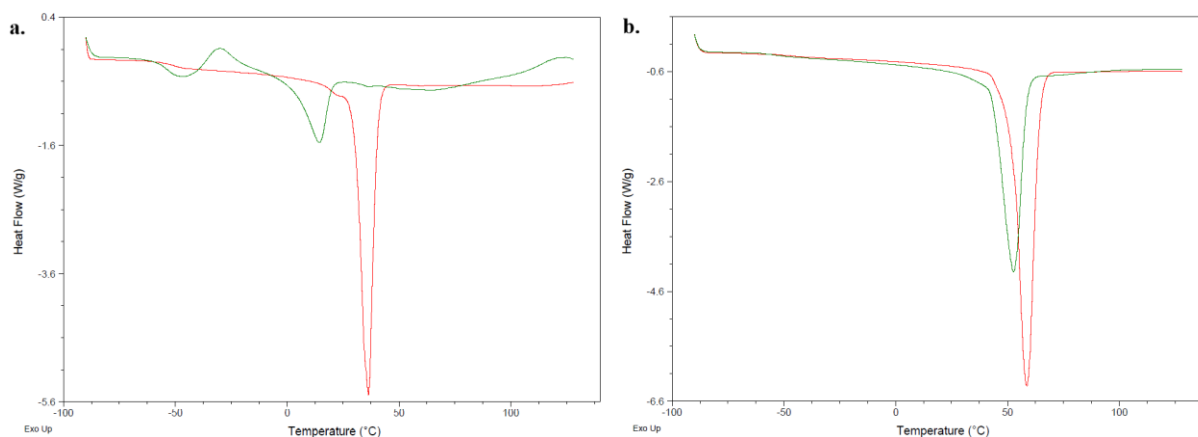


Figura 4.25: Curve DSC del primo ciclo di riscaldamento di PEG 2k (a.) e PEG 8k (b.): m-PEG (rosso) e x-PEG (verde)

Anche i cicli successivi al primo riscaldamento, quindi indipendenti dalla storia termica del campione, sono stati analizzati e confrontati tra loro. Il confronto tra le diverse curve DSC dopo raffreddamento controllato o veloce non ha comunque evidenziato sostanziali variazioni perciò vengono riportati e commentati solo il ciclo di raffreddamento controllato (a 10°C/min) e il successivo ciclo di riscaldamento (a 20°C/min). I termogrammi dei polimeri foto-reticolati

(Figure 4.26-4.29) sono stati paragonati con quelli dei corrispondenti metacrilati (si veda il Paragrafo 4.1.4). I risultati delle analisi sono stati riassunti e raccolti in Tabella 4.6.

Per tutti i materiali foto-reticolati non si notano variazioni significative della temperatura di transizione vetrosa rispetto ai corrispondenti metacrilati, né delle temperature di cristallizzazione e di fusione, fatta eccezione per il x-PEG 2k, nel quale si verifica un'importante diminuzione di  $T_c$  pari a 46°C e di 14°C per  $T_f$ . Analogamente a quanto osservato relativamente al primo ciclo di riscaldamento, il confronto tra i termogrammi dei campioni foto-reticolati con quelli dei metacrilati mette in evidenza una sensibile diminuzione della quantità di fase cristallina. Il x-PCL 2k risulta quasi totalmente amorfo ( $X_c = 1\%$ , rispetto a m-PCL 2k che presenta un grado di cristallinità del 39%) mentre l'analogo peso molecolare costituito da PEG arriva comunque alla formazione di una fase cristallina ( $X_c = 21\%$ ), anche se di minore entità rispetto al m-PEG 2k ( $X_c = 42\%$ ). I due polimeri a più alto peso molecolare (x-PCL 10k e x-PEG 8k) mostrano invece solo una parziale diminuzione della fase cristallina a seguito della foto-polimerizzazione (grado di cristallinità rispettivamente del 32% e 45%, a confronto con quello dei metacrilati rispettivamente del 47% e 57%), a conferma che la maggiore lunghezza dei segmenti tra i punti di reticolazione non impedisce la facile cristallizzazione delle unità monomeriche dei due polimeri.

Tabella 4.6: Transizioni termiche del ciclo di raffreddamento controllato e successivo riscaldamento di x-PCL e x-PEG

Polimero	Raffreddamento		Riscaldamento					
	$T_c$	$\Delta H_c$	$T_g$	$T_c$ - risc	$\Delta H_c$ - risc	$T_f$	$\Delta H_f$	$X_c$
x-PCL 2k	19°C	1 J/g	-57°C	n.d.	n.d.	41°C	1 J/g	1%
x-PCL 10k	29°C; 9°C	44 J/g	-62°C	n.d.	n.d.	41°C; 52°C	44 J/g	32%
x-PEG 2k	-27°C	37 J/g	-47°C	-9°C	2 J/g	22°C	42 J/g	21%
x-PEG 8k	33°C	90 J/g	-53°C	n.d.	n.d.	53°C	89 J/g	45%

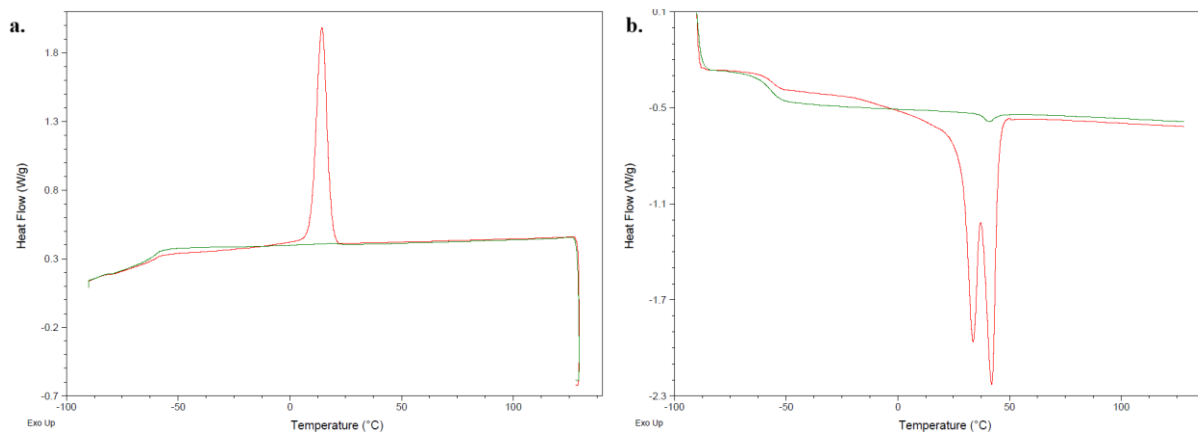


Figura 4.26: a. Raffreddamento controllato e b. Successivo riscaldamento della curva DSC di m-PCL 2k (rosso) e di x-PCL 2k (verde)

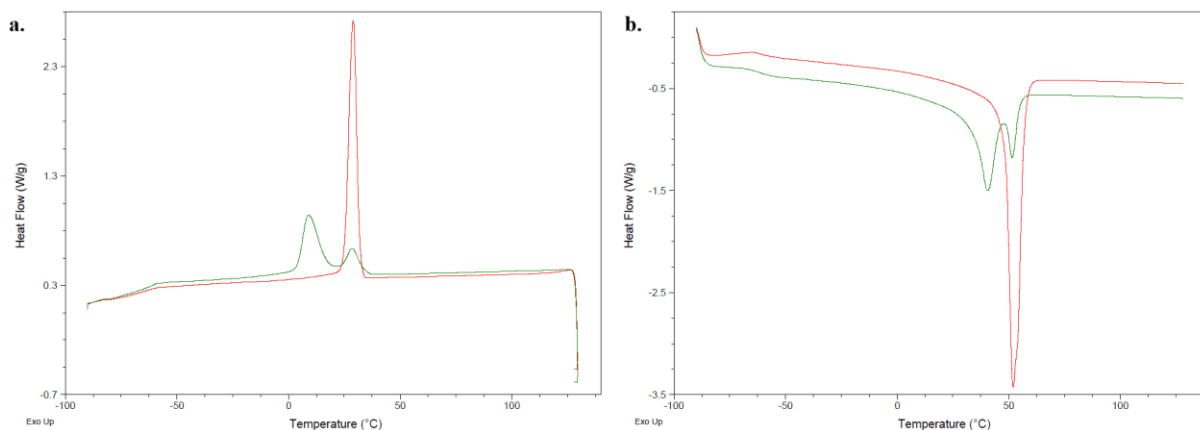


Figura 4.27: a. Raffreddamento controllato e b. Successivo riscaldamento della curva DSC di m-PCL 10k (rosso) e di x-PCL 10k (verde)

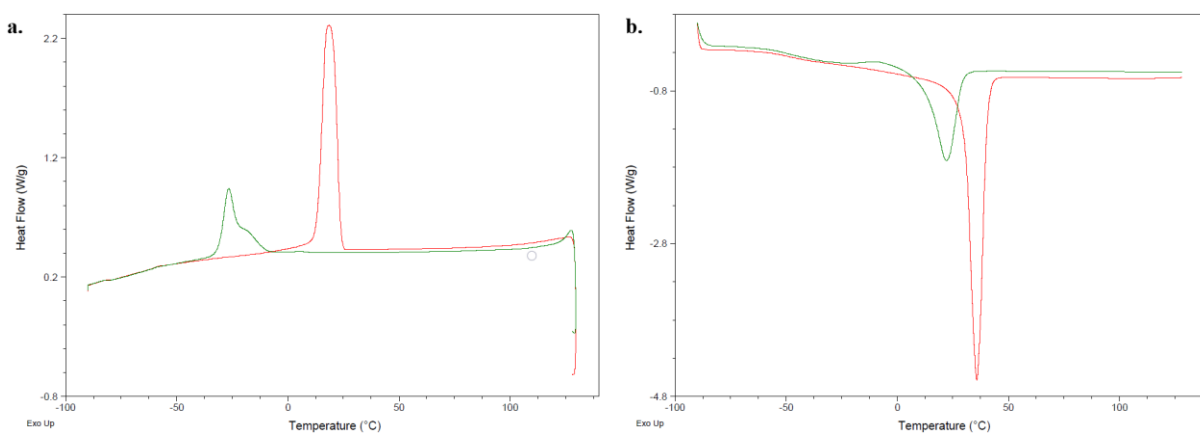


Figura 4.28: a. Raffreddamento controllato e b. Successivo riscaldamento della curva DSC di m-PEG 2k (rosso) e di x-PEG 2k (verde)

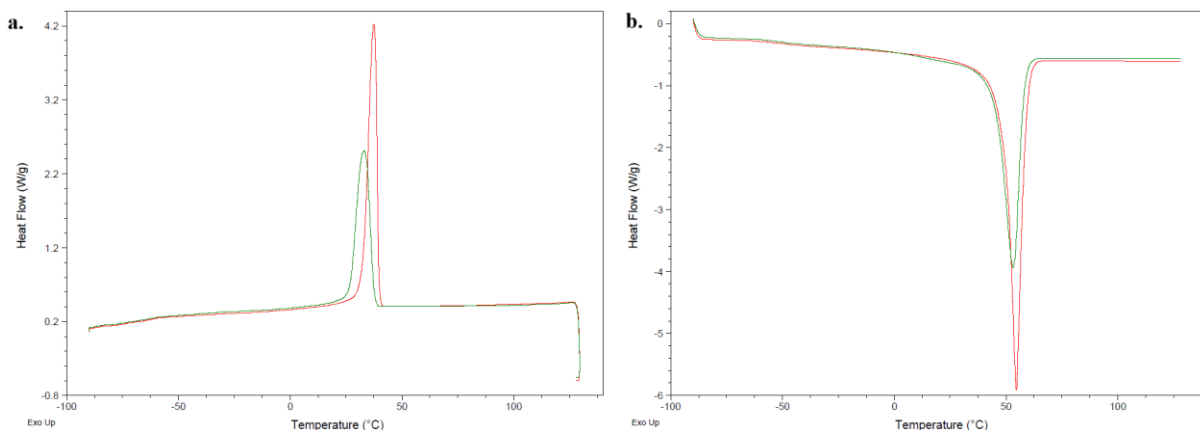


Figura 4.29: a. Raffreddamento controllato e b. Successivo riscaldamento della curva DSC di m-PEG 8k (rosso) e di x-PEG 8k (verde)

#### 4.2.5 Analisi termo-dinamico-meccanica (DMTA)

Le proprietà meccaniche dei materiali possono essere analizzate con cicli termo-meccanici in grado di misurare le proprietà viscoelastiche in funzione della temperatura e della frequenza dello sforzo a cui il campione polimerico viene sottoposto. Per stabilire la temperatura  $T_{def}$  alla

quale eseguire le successive prove di trazione e imprimere la forma temporanea ai campioni, è stata misurata la variazione del modulo di conservazione  $E'$  con la temperatura per tutti e quattro i polimeri foto-reticolati (Figura 4.30).

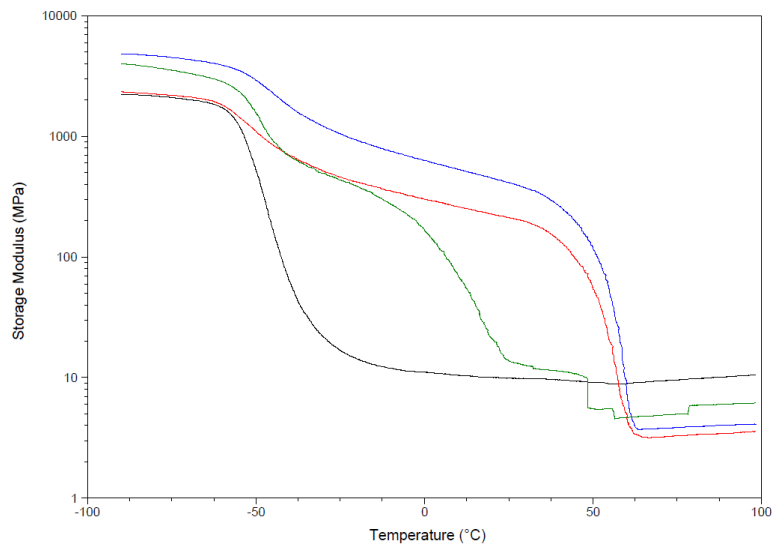


Figura 4.30: Modulo di conservazione  $E'$  di x-PCL 2k (nero), x-PCL 10k (rosso), x-PEG 2k (verde) e x-PEG 8k (blu)

Il x-PCL 10k e il x-PEG 8k mostrano variazioni significative del modulo conservativo: la prima intorno ai  $-50^{\circ}\text{C}$ , dovuta alla transizione vetrosa, e la seconda tra  $50^{\circ}\text{C}$  e  $60^{\circ}\text{C}$ , associata alla fusione dei due materiali. Completamente diverso è il comportamento del x-PCL 2k che mostra una sola significativa transizione a più bassa temperatura (a circa  $-50^{\circ}\text{C}$ ), a riprova del fatto che il materiale si trova in forma amorfa. A causa di problemi tecnici strumentali, la curva del x-PEG 2k mostra, oltre i  $50^{\circ}\text{C}$ , delle variazioni anomale legate probabilmente al leggero scivolamento del provino tra gli afferraggi. Nonostante questo problema, risulta comunque chiara e mostra due variazioni significative: la prima simile alle precedenti a circa  $-50^{\circ}\text{C}$ , legata alla transizione vetrosa del materiale, e la seconda in un ampio intervallo di temperature comprese tra  $-10^{\circ}\text{C}$  e  $25^{\circ}\text{C}$ , dovuta alla fusione delle zone cristalline.

Sulla base di questi risultati, le prove di memoria di forma sono state condotte ad una temperatura di deformazione ( $T_{def}$ ) di  $80^{\circ}\text{C}$  per x-PCL 10k e x-PEG 8k e a temperatura ambiente per x-PCL 2k e x-PEG 2k. A queste temperature sono quindi state eseguite le prove di trazione per determinare la deformazione e lo sforzo massimi raggiungibili e per definire la percentuale di deformazione che si intende fissare nelle prove a memoria di forma.

Le curve sforzo – deformazione ottenute sui quattro polimeri foto-reticolati quando si trovano nel loro stato amorfo sono riportate nelle Figure 4.31-4.34. Dalla loro analisi possiamo notare come entrambi i campioni foto-reticolati preparati da polimeri a peso molecolare 2k presentino

proprietà meccaniche scarse, con valori di carico a rottura intorno a 1 MPa e valori di allungamento relativamente piccoli inferiori al 15% (Figure 4.31 e 4.32). I foto-reticolati preparati dai polimeri metacrilati a più alto peso molecolare mostrano invece migliori caratteristiche meccaniche. Discreti risultati sono stati ottenuti con il x-PEG 8k (Figura 4.34) che mostra allungamenti superiori al 50% mentre il x-PCL 10k (Figura 4.33) non è arrivato a rottura nemmeno per allungamenti prossimi al 140% (la misura è stata poi interrotta a causa dei limiti strumentali della macchina utilizzata), confermando che questo materiale è in grado di resistere a deformazioni piuttosto elevate.

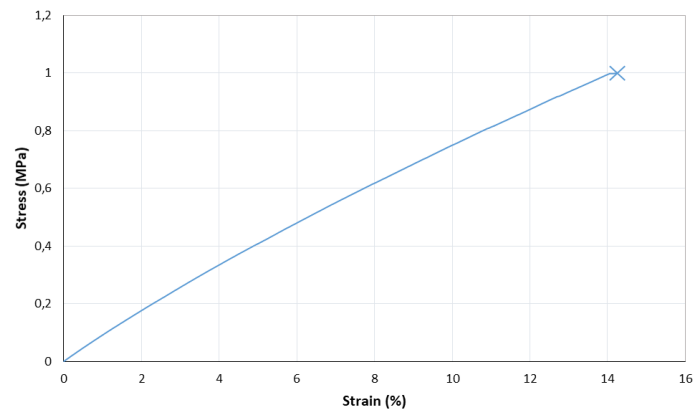


Figura 4.31: Curva sforzo - deformazione di x-PCL 2k

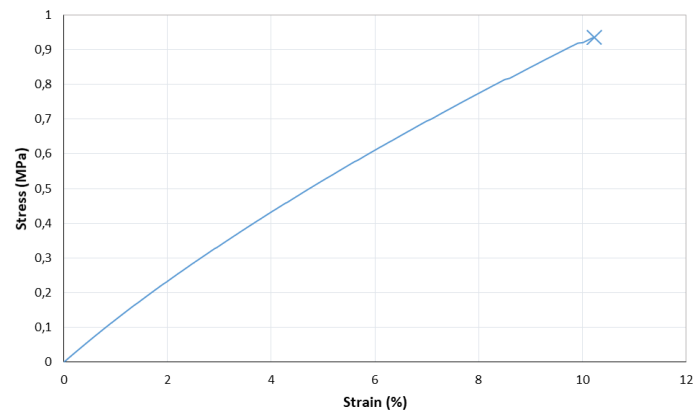


Figura 4.32: Curva sforzo - deformazione di x-PEG 2k

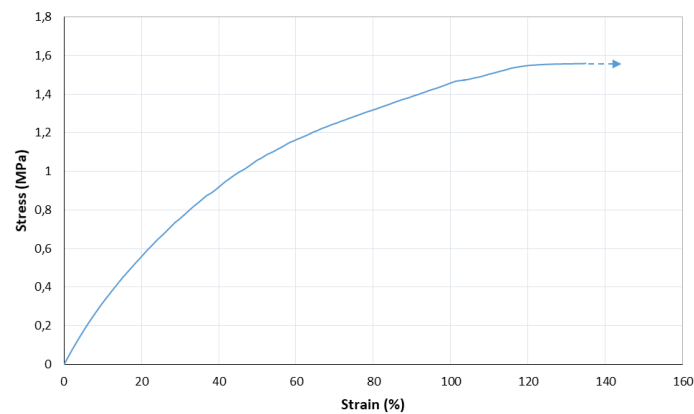


Figura 4.33: Curva sforzo - deformazione di x-PCL 10k



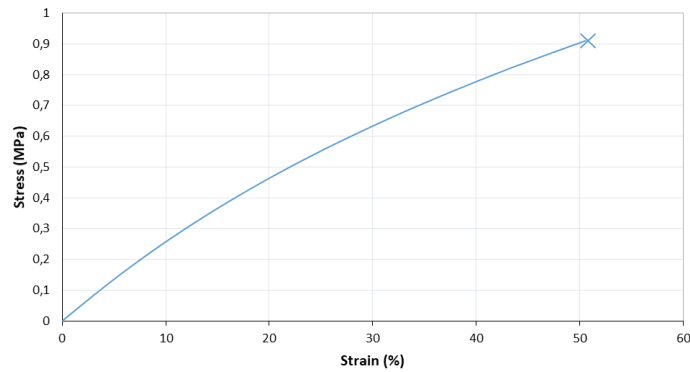


Figura 4.34: Curva sforzo - deformazione di x-PEG 8k

Considerando l'andamento di  $E'$  rispetto alla temperatura e i risultati ottenuti dalle precedenti prove di trazione, si è deciso di caratterizzare le proprietà di memoria di forma dei soli campioni foto-reticolati a peso molecolare maggiore (x-PCL 10k e x-PEG 8k): questi infatti, oltre ad avere una maggiore quantità di fase cristallina, possiedono anche proprietà meccaniche decisamente superiori rispetto a quelle dei due materiali ottenuti per foto-reticolazione dei metacrilati a più basso peso molecolare.

I cicli termo-meccanici e le relative curve ottenute da queste analisi sono mostrate nelle Figure 4.35 e 4.36. In questi cicli, ogni provino è stato inizialmente sottoposto a riscaldamento fino ad arrivare alla temperatura di deformazione  $T_{def}$  (fase A in Figura), prima di essere sottoposto a carico per raggiungere il valore di deformazione scelto (fase B). La forma temporanea è stata quindi impressa mantenendo costante la deformazione durante il successivo raffreddamento rapido a  $-10^{\circ}\text{C}$  (fase C). Infine, una volta rimosso il carico, i materiali sono stati nuovamente scaldati ed è stato valutato il recupero della forma permanente (fase D). Dalle curve ottenute sono stati calcolati il rapporto di fissaggio della deformazione ( $R_f$ ) ed il rapporto totale di recupero della forma permanente ( $R_{r,tot}$ ), i cui valori sono elencati in Tabella 4.7. Una descrizione più dettagliata del ciclo meccanico e delle equazioni utilizzate è presente nel Paragrafo 3.4.6.

Per entrambi i materiali si nota nella fase D di riscaldamento una leggera dilatazione termica del provino seguita da una netta diminuzione dell'allungamento con il recupero della forma iniziale alla temperatura di fusione del polimero. Sia il x-PCL 10k che il x-PEG 8k mostrano un'ottima capacità di mantenimento della forma temporanea loro impressa con valori di rapporto di fissaggio compresi tra 95 e 99%. Al contrario, il recupero della forma permanente non risulta completo ma solo parziale, come testimoniato dai valori di  $R_{r,tot}$ , non particolarmente elevati in particolare per il x-PEG 8k. Questo comportamento nel primo ciclo termico di deformazione potrebbe essere dovuto ad una fase di riassetto delle catene

macromolecolari che, durante i primi cicli termo-meccanici, tendono a riorganizzarsi e a disporsi lungo la direzione della deformazione [7]. Ulteriori test termo-meccanici, che prevedono l'applicazione di più cicli successivi, sono in corso di svolgimento per poter determinare i valori dei due precedenti rapporti anche per i cicli successivi al primo.

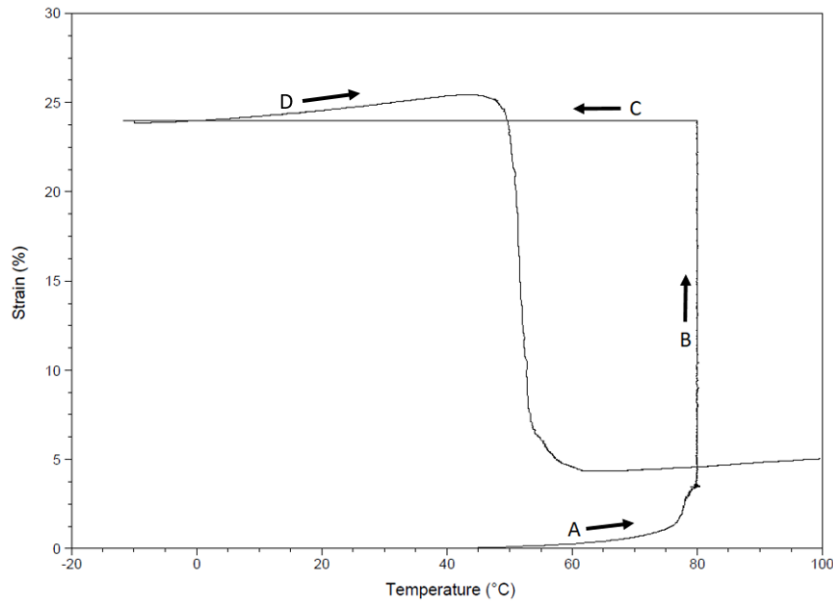


Figura 4.35: Ciclo termo-meccanico di deformazione e recupero di forma di x-PCL 10k

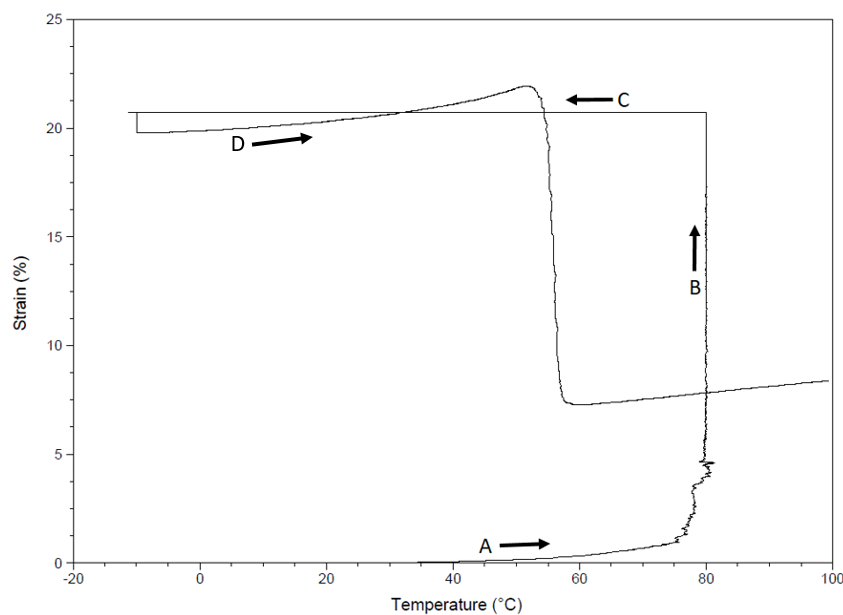


Figura 4.36: Ciclo termo-meccanico di deformazione e recupero di forma di x-PEG 8k

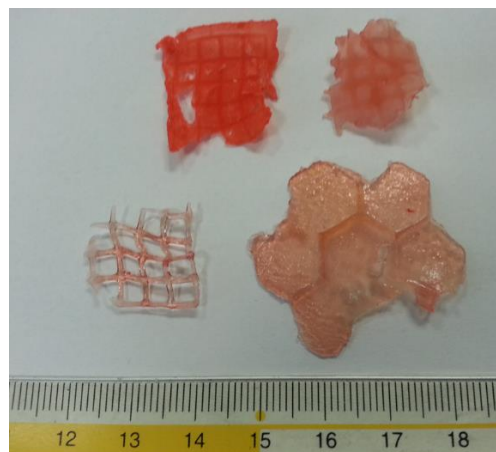
Tabella 4.7: Deformazioni percentuali e rapporti di fissaggio  $R_f$  e di recupero  $R_{r,tot}$  di x-PCL 10k e x-PEG 8k ottenuti nel primo ciclo termo-meccanico

Polimero	$\epsilon_m$	$\epsilon_u$	$\epsilon_p$	$R_f$	$R_{r,tot}$
x-PCL 10k	23,98%	23,82%	4,33%	99,3%	81,9%
x-PEG 8k	20,75%	19,78%	7,27%	95,3%	65,0%

### 4.3 Stampa 3D

La foto-polimerizzazione dei polimeri funzionalizzati con terminali metacrilici mediante luce UV è un processo che richiede tempi di irraggiamento molto brevi ed è quindi compatibile con le tecniche di stampa 3D utilizzate nelle stampanti DLP (Digital Light Projection). La produzione mediante stampa 3D di oggetti personalizzati è di grande interesse in particolare nel campo biomedicale, dove sono richiesti dispositivi come stent e protesi biocompatibili e/o biodegradabili su misura per il paziente e caratterizzati da forme particolari difficilmente ottenibili con altre tecniche. L'impiego di polimeri biocompatibili (come il PCL o il PEG) in grado di mostrare proprietà di memoria di forma può quindi essere di grande interesse e per esempio utile in interventi minimamente invasivi di laparoscopia, evitando di ricorrere a ripetute operazioni chirurgiche più invasive. Visto l'interesse verso questi materiali, sono state eseguite delle prove preliminari di stampa 3D e gli oggetti ottenuti sono stati caratterizzati mediante calorimetria differenziale a scansione e analisi termo-dinamico-meccanica.

Il processo di stampa 3D prevede l'irraggiamento mediante luce UV di una resina ad opportuna composizione, provocando una foto-reticolazione localizzata del sistema polimerico. Gli oggetti ottenuti con questa tecnica si presentano come degli idrogeli e devono pertanto essere sottoposti ad un trattamento di post-reticolazione in forno ad UV per aumentare il grado di reticolazione ed eliminare eventuali tracce di solvente. Per problemi tecnici in queste prime prove si è preferito utilizzare acqua come solvente quindi come polimero foto-reticolabile è stato scelto il m-PEG 8k. Per i dettagli sui materiali, sulla composizione delle soluzioni e sul procedimento impiegati si rimanda al Paragrafo 3.5. Gli oggetti preparati sono mostrati in Figura 4.37.



*Figura 4.37: Oggetti in PEG 8k stampati: tal quale (rosso) e dopo trattamento di post-reticolazione (rosa)*

La determinazione delle proprietà di memoria di forma degli oggetti stampati 3D è ancora in corso.

### 4.3.1 Analisi DSC

Dal processo di stampa 3D del m-PEG 8k sono stati ottenuti vari provini, alcuni dei quali sono stati successivamente sottoposti ad ulteriore trattamento di post-reticolazione. Mediante calorimetria differenziale a scansione sono quindi stati esaminati entrambi questi campioni (da stampato 3D e da stampato più ulteriore post-reticolazione).

I materiali sono stati sottoposti a due cicli di riscaldamento a 20°C/min fino a 250°C (il primo partendo da temperatura ambiente e il secondo da -90°C) intervallati da un raffreddamento controllato secondo la procedura descritta al Paragrafo 3.4.5.

I termogrammi relativi al primo ciclo di riscaldamento sono mostrati in Figura 4.38, mentre i valori numerici sono riassunti in Tabella 4.8. Dalle curve registrate su entrambi i campioni non sono state evidenziate sostanziali differenze legate alla fusione della fase cristallina (intorno ai 60°C come atteso) mentre si nota la presenza di un debole segnale esotermico a circa 136°C molto probabilmente legato all'ulteriore reazione di gruppi metacrilici residui non reagiti durante la fase di stampa. Come ci si può aspettare, questa entalpia di reticolazione è maggiore nel campione stampato tal quale ma comunque presente in quello post-reticolato. Anche il diverso grado di cristallinità sembra confermare il diverso grado di reticolazione del materiale: abbiamo infatti già osservato che un grado di reticolazione maggiore introduce dei vincoli all'interno della struttura macromolecolare che rendono più difficile la cristallizzazione delle catene polimeriche.

Tabella 4.8: Transizioni termiche del primo ciclo di riscaldamento di PEG 8k stampato 3D tal quale e dopo post-trattamento

Polimero	T <sub>f</sub>	ΔH <sub>f</sub>	X <sub>c</sub>	T <sub>eso</sub>	ΔH <sub>eso</sub>
PEG 8k 3D tal quale	63°C	143 J/g	73%	136°C	30 J/g
PEG 8k 3D post-ret.	65°C	123 J/g	62%	137°C	14 J/g

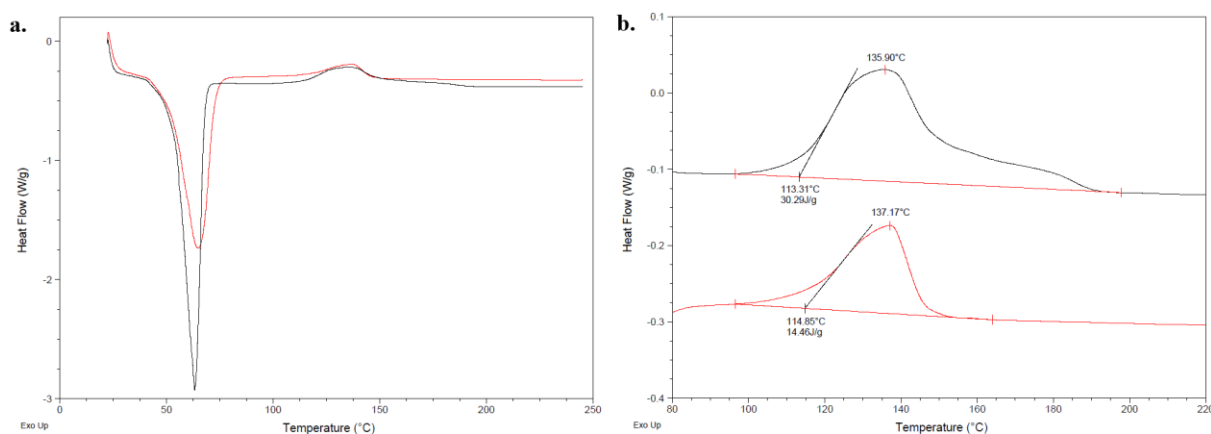


Figura 4.38: a. Curve DSC del primo ciclo di riscaldamento di PEG 8k stampato 3D tal quale (nero) e dopo post-reticolazione (rosso); b. Ingrandimento del picco esotermico di reticolazione

Il successivo ciclo di raffreddamento controllato e riscaldamento sono visibili in Figura 4.39 mentre i valori di temperatura e di entalpia ricavabili dalle curve sono riassunti in Tabella 4.9. Dall'analisi di questi dati è possibile notare valori molto vicini di temperatura di cristallizzazione e di transizione vetrosa tra i due campioni stampati 3D, mentre si nota una leggera diminuzione della temperatura di fusione del campione subito dopo la stampa (tal quale) sia rispetto a quella del materiale poi sottoposto a post-reticolazione, sia rispetto a quella dello stesso materiale nel precedente primo riscaldamento. La diminuzione del grado di cristallinità rispetto al ciclo di riscaldamento precedente è probabilmente legata alla reticolazione indotta nel primo ciclo, che aumenta il grado di reticolazione ostacolando la cristallizzazione.

Tabella 4.9: Transizioni termiche del ciclo di raffreddamento controllato e successivo riscaldamento di PEG 8k stampato 3D tal quale e dopo post-reticolazione

Polimero	T <sub>c</sub>	ΔH <sub>c</sub>	T <sub>g</sub>	T <sub>f</sub>	ΔH <sub>f</sub>	X <sub>c</sub>
PEG 8k 3D tal quale	36°C	116 J/g	-46°C	58°C	114 J/g	58%
PEG 8k 3D post-ret.	31°C	112 J/g	-46°C	65°C	111 J/g	56%

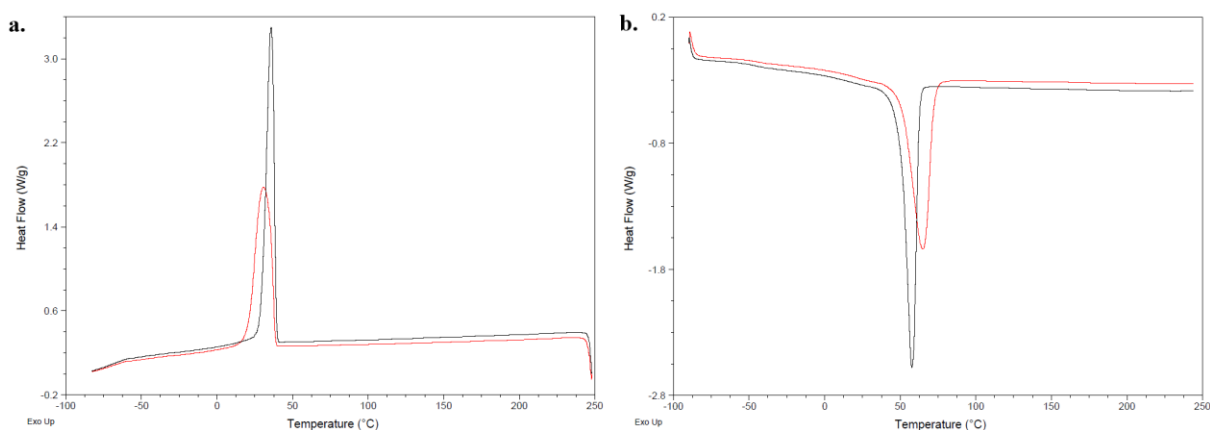


Figura 4.39: a. Raffreddamento controllato e b. Successivo riscaldamento della curva DSC del PEG 8k stampato 3D tal quale (nero) e dopo post-reticolazione (rosso)

#### 4.4 Elettrofilatura con foto-reticolazione in volo

Come già discusso, le proprietà a memoria di forma dei materiali semicristallini richiedono valori ottimali di densità di reticolazione e frazione cristallina. La presenza di legami chimici tra le catene non è compatibile con le proprietà di solubilità necessarie per la preparazione di materiali elettrofilati. Questa tecnica impedisce inoltre di utilizzare polimeri a catena corta in quanto richiede caratteristiche di viscosità della soluzione sufficientemente alte, quindi pesi molecolari elevati, al fine di formare le fibre in modo continuo. Uno dei modi per cercare di conciliare queste esigenze potrebbe essere l'utilizzo di polimeri facilmente cristallizzabili e

solubili in solventi adatti all'elettrofilatura, contenenti gruppi reticolabili che possono essere attivati dopo la preparazione del tessuto-non-tessuto [5]. In questa Tesi si è invece cercato di ottenere i due processi contemporaneamente, ossia si è cercato di indurre la foto-reticolazione del polimero funzionalizzato con terminali metacrilici direttamente all'uscita della soluzione polimerica dall'ago.

Il processo, almeno teoricamente, si basa sul rapporto tra la velocità del sottile filamento che, uscendo dall'ago, si deposita sul collettore metallico e la velocità di foto-reticolazione che può essere indotta da una lampada UV. Questo rapporto risulta estremamente critico in quanto se prevale la velocità del flusso della soluzione estrusa, non solo non si creano le interazioni (entanglements) necessarie tra le catene, ma la soluzione polimerica non riesce a raggiungere una viscosità sufficiente alla formazione di un filo continuo mentre se prevale la foto-reticolazione il polimero gelifica direttamente nella soluzione e non può essere elettrofilato.

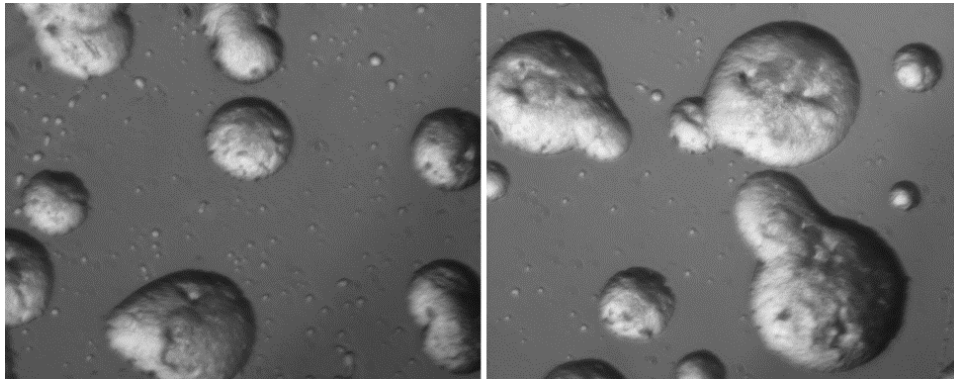
I polimeri preparati con terminali metacrilici, pur essendo a relativamente basso peso molecolare, potrebbero essere convenientemente utilizzati in quanto la foto-reticolazione durante la fase di volo dovrebbe permettere un aumento della viscosità tale da rendere possibile la formazione di fibre. Considerando le caratteristiche dei prodotti preparati, si è deciso di utilizzare come materiale di partenza il m-PCL 10k in quanto presenta (dopo foto-reticolazione) le migliori caratteristiche in termini di memoria di forma e comunque un peso molecolare sufficientemente alto per tentare il processo di elettrofilatura. Data la novità del processo e la scarsa disponibilità in letteratura di indicazioni utili, sono state eseguite numerose prove preliminari allo scopo di comprendere l'importanza dei numerosi parametri che governano i due processi: quantità di solvente, tipo e quantità di fotoiniziatore, intensità e posizione relativa della lampada UV rispetto all'ago e al filo estruso. Di seguito vengono descritte alcune delle prove eseguite.

Inizialmente sono state preparate due soluzioni senza fotoiniziatore per determinare la concentrazione di polimero più adatta:

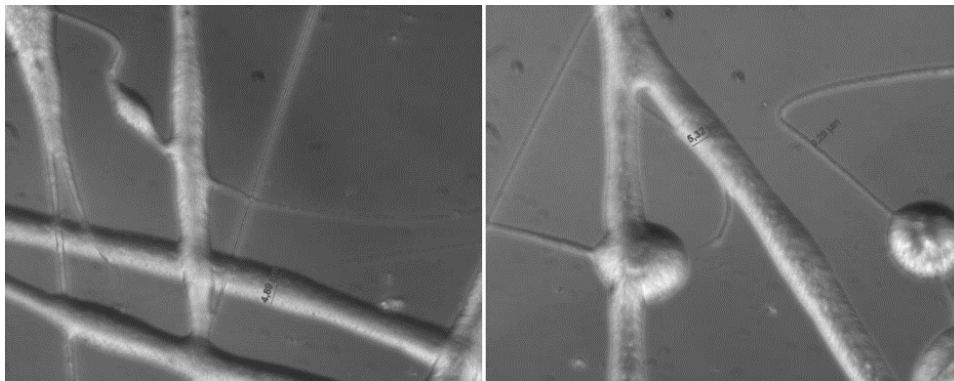
- m-PCL 40% p/v in acido acetico glaciale; condizioni di elettrofilatura: potenziale di 15 kV, flusso di 2 mL/h e distanza ago – collettore di 6 cm;
- m-PCL 80% p/v in acido acetico glaciale; condizioni di elettrofilatura: potenziale di 15 kV, flusso di 1,5 mL/h e distanza ago – collettore di 7 cm.

La prima soluzione non ha portato alla formazione di un filo continuo ma di spray (Figura 4.40) mentre la seconda mostra la formazione di fibre di dimensioni micrometriche con la presenza di alcuni beads (Figura 4.41). Quest'ultima soluzione e le condizioni di filatura per essa

utilizzate sono state quindi scelte come punto di partenza per tentare il parallelo processo di foto-reticolazione in volo.



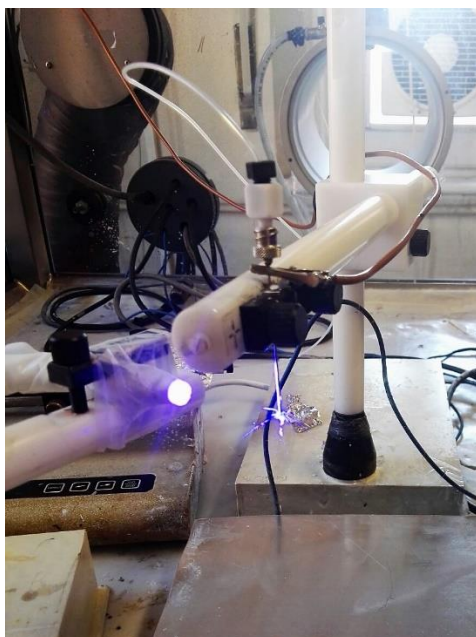
*Figura 4.40: Spray formato da m-PCL 10k 40% p/v (320x)*



*Figura 4.41: Fibre ottenute da m-PCL 10k 80% p/v (320x)*

L'apparato utilizzato per l'elettrofilatura è stato integrato con una lampada UV a guida d'onda in modo che lo spot di quest'ultima irradiasse perpendicolarmente la goccia di soluzione in uscita dall'ago, come si può osservare in Figura 4.42.

Sono quindi stati utilizzati alcuni fotoiniziatori a varie concentrazioni: in questo modo si è cercato di trovare le giuste condizioni per attivare il processo di reticolazione e aumento del peso molecolare delle catene polimeriche nel breve tempo in cui le molecole attraversano la goccia di soluzione in uscita dall'ago, prima che queste vengano stirate dal campo elettrico. I numerosi tentativi eseguiti variando i diversi parametri del processo sono dovuti al verificarsi dei due casi estremi in cui o è stato ottenuto un semplice spray oppure la reticolazione risultava talmente rapida da determinare la gelificazione della soluzione nella goccia risalendo fino alla siringa e bloccando, di conseguenza, il processo.



*Figura 4.42: Apparato sperimentale per l'irraggiamento UV in volo durante il processo di elettrofilatura*

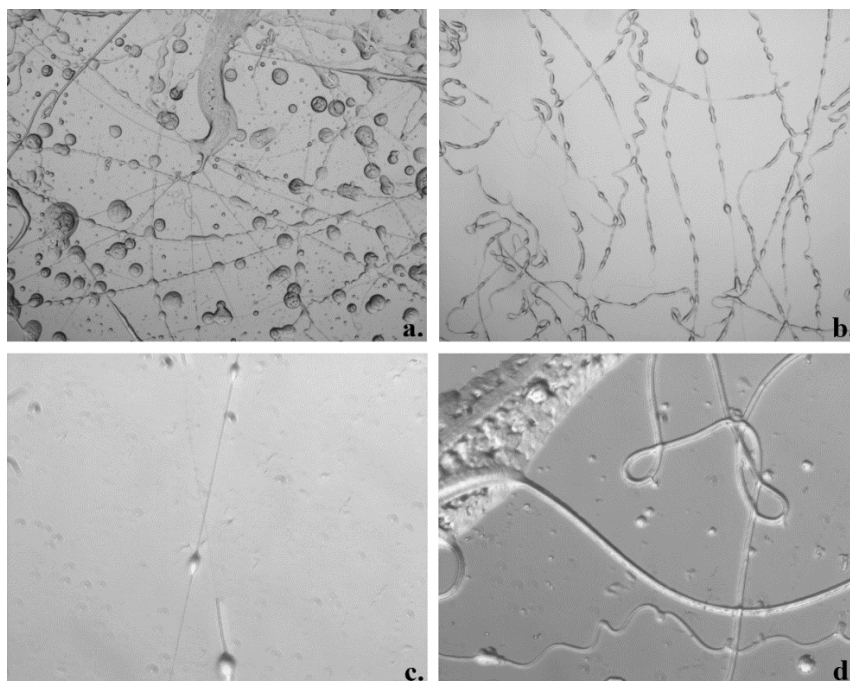
Per tutte le soluzioni preparate utilizzando Irgacure 819, le condizioni di partenza per l'elettrofilatura sono state le seguenti: potenziale di 18 kV, flusso di 1,5 mL/h, distanza ago – collettore di 15 cm, distanza ago – lampada di 8 cm, intensità della radiazione UV del 10% (circa 3 mW/mm<sup>2</sup> di potenza in corrispondenza della goccia). Sono stati eseguiti diversi tentativi variando di volta in volta i parametri, in particolare la distanza ago – lampada e l'intensità della radiazione UV (da un minimo del 10% fino al 100%) per modularne la potenza incidente. L'irraggiamento è stato utilizzato sia in maniera continua che attraverso dei flash della durata di 0,5 o 1 secondi. Quando è stata impiegata la luce pulsata, l'osservazione al microscopio ottico non ha evidenziato la presenza di fibre quindi si è deciso di proseguire utilizzando la luce UV solo in maniera continua. La concentrazione di fotoiniziatore è stata via via diminuita a causa dell'elevata efficienza dell'Irgacure 819 a dare reticolazione, che ha portato alla gelificazione della soluzione dall'ago fino alla siringa. Nessuna delle prove effettuate ha fornito buoni risultati, generando solo la formazione di spray o sfociando in una reazione di reticolazione incontrollata.

Per questo motivo si è deciso di abbandonare l'utilizzo di Irgacure 819 e sostituirlo con Additol HDMAP. Sono state utilizzate le stesse condizioni di partenza riportate sopra, eccetto per l'intensità della radiazione mantenuta sempre al 100%. Con la soluzione contenente il 2% p/p di Additol HDMAP non è stata osservata la formazione di fibre in nessuna delle condizioni utilizzate; la soluzione con il 3% p/p di fotoiniziatore ha portato alla produzione di fibre nelle seguenti condizioni: potenziale di 15 kV, flusso di 1,94 mL/h, distanza ago – collettore di 15

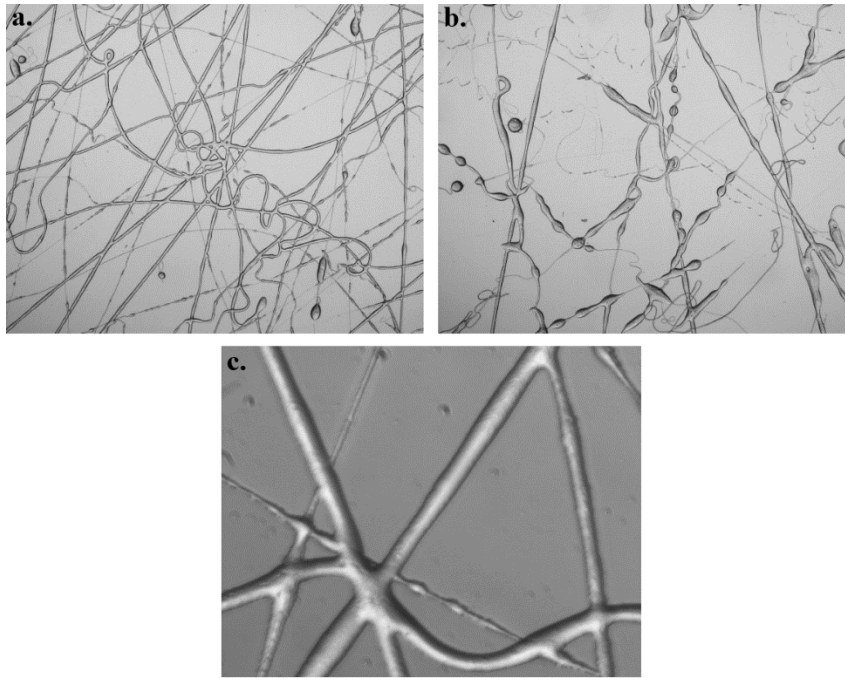


cm, distanza ago – lampada di 2 cm e intensità della radiazione al 100%. In questo caso le fibre sono risultate spezzate e presentavano molti beads, inoltre in alcune zone la presenza di spray diventava predominante (Figura 4.43). Le stesse condizioni hanno permesso di ottenere fibre con morfologia migliore utilizzando la soluzione contenente il 4% p/p di Additol HDMAP (Figura 4.44). In entrambi i casi le fibre prodotte sono irregolari e spesse, con un aspetto traslucido a causa del solvente ancora presente. Inoltre il processo non può essere svolto in maniera continuativa e la formazione di fibre non può essere portata avanti per più di alcuni secondi a causa dell'innescarsi della gelificazione che risale il capillare e fa solidificare la soluzione al suo interno. Uno dei maggiori problemi osservati è rappresentato dall'instabilità e dalla mobilità del getto in uscita dall'ago che si sposta in modo continuo rispetto alla sorgente UV, rendendo difficile trovare le giuste condizioni di riproducibilità del processo.

Anche se le fibre sono state ottenute solo per pochi secondi, la loro morfologia e le loro dimensioni sono indicative del possibile impiego della luce UV come strumento per indurre la foto-reticolazione in volo durante l'elettrofilatura e possono fungere da ottimo punto di partenza per ulteriori future ricerche.



*Figura 4.43: Immagini al microscopio ottico di fibre ottenute dalla soluzione contenente il 3% p/p di Additol HDMAP: a. 50x; b. 200x; c. e d. 320x*



*Figura 4.44: Immagini al microscopio ottico di fibre ottenute dalla soluzione contenente il 4% p/p di Additol HDMAP: a. e b. 200x; b. 320x*

## 5 CONCLUSIONI

In questo lavoro di Tesi, polimeri lineari di-idrossiterminati a diverso peso molecolare sono stati funzionalizzati ai terminali con gruppi metacrilici. La reazione è stata condotta utilizzando due poli( $\epsilon$ -caprolattone) (PCL 2k e PCL 10k) e due polietilenglicoli (PEG 2k e PEG 8k) commerciali mediante reazione da fuso a 90°C con 2-isocianatoetil metacrilato ed è stata seguita mediante spettroscopia FT-IR mentre la struttura finale dei polimeri acrilati è stata confermata tramite spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$ . I polimeri metacrilati sono stati successivamente reticolati mediante l'aggiunta di un fotoiniziatore e la rapida esposizione ad una lampada UV. Sono state in questo modo ottenute alcune sottili lastrine che sono state caratterizzate in termini di contenuto di fase gel (frazione insolubile) e grado di rigonfiamento in THF. Il contenuto di fase insolubile si aggira intorno al 95% a conferma del fatto che la grande maggioranza delle catene sono legate tra di loro, mentre i valori di rigonfiamento sono risultati dipendenti dal peso molecolare iniziale del polimero, quindi compatibili con le strutture polimeriche attese dalla reticolazione dei gruppi terminali in catena.

I materiali sono stati poi caratterizzati termicamente mediante analisi TGA e DSC e i risultati sono stati confrontati con quelli dei polimeri iniziali e dei polimeri dopo metacrilazione. L'analisi TGA ha prodotto curve simili tra i rispettivi polimeri iniziali, metacrilati e foto-reticolati. Solo i due PCL metacrilati (m-PCL 2k e m-PCL 10k) hanno mostrato un'iniziale perdita di peso leggermente inferiore a quella dei due rispettivi polimeri iniziali e foto-reticolati. L'analisi DSC ha invece permesso di verificare il comportamento termico dei diversi materiali chiarendo l'effetto legato alla modifica dei terminali di catena e della successiva reticolazione. Come atteso, entrambi i polimeri iniziali (PCL e PEG) mostrano una temperatura di transizione vetrosa a circa -50/-60°C, una temperatura di fusione compresa tra 40°C e 60°C e una temperatura di cristallizzazione in raffreddamento intorno a 20-30°C. La funzionalizzazione dei terminali provoca sostanzialmente una leggera diminuzione della temperatura di fusione e del grado di cristallinità. Questa diminuzione risulta più pronunciata per i due polimeri a più basso peso molecolare e in particolare per il PEG. Misure DSC eseguite sui materiali foto-reticolati mettono in evidenza un ulteriore abbassamento della frazione cristallina e della temperatura di fusione, che risulta molto forte per entrambi i materiali reticolati preparati dai due polimeri a più basso peso molecolare (2k), i quali dopo foto-reticolazione risultano quasi completamente amorfi o comunque con bassi gradi di cristallinità. I due foto-reticolati preparati dai polimeri a più alto peso molecolare (x-PCL 10k e x-PEG 8k) mostrano invece solo una parziale diminuzione della fase cristallina a seguito della foto-reticolazione, a conferma del fatto che la

lunghezza dei segmenti tra i punti di reticolazione è un parametro fondamentale nella formazione della fase cristallina e della sua temperatura di fusione.

Mediante analisi dinamico-meccanica è stata quindi misurata la variazione del modulo di conservazione  $E'$ . I due polimeri preparati da pesi molecolari più alti mostrano due variazioni significative del modulo conservativo: la prima intorno ai  $-50^{\circ}\text{C}$ , dovuta alla transizione vetrosa, e la seconda tra  $50^{\circ}\text{C}$  e  $60^{\circ}\text{C}$ , associata alla fusione dei due materiali. Diverso è il comportamento del x-PCL 2k che esibisce una sola significativa transizione a più bassa temperatura (a circa  $-50^{\circ}\text{C}$ ), confermando che il materiale si trova in forma amorfa. Queste misure hanno anche permesso di definire le temperature di deformazione dei campioni ( $T_{def}$ ) poi utilizzate nelle trazioni e nel ciclo termo-meccanico di memoria di forma:  $80^{\circ}\text{C}$  per x-PCL 10k e x-PEG 8k e temperatura ambiente per x-PCL 2k e x-PEG 2k. Le curve sforzo – deformazione ricavate alle temperature di deformazione scelte per i vari provini evidenziano valori di allungamento e carico a rottura relativamente modesti per i campioni preparati da peso molecolare più basso mentre decisamente migliore è il comportamento dei due materiali a grado di reticolazione minore. Il x-PEG 8k presenta infatti allungamenti superiori al 50% mentre il x-PCL 10k non arriva a rottura nemmeno per allungamenti prossimi al 140%.

Le misure condotte attraverso cicli termo-meccanici utilizzando l'analisi termico-dinamico-meccanica (DMTA) hanno mostrato il comportamento di memoria di forma dei due materiali semicristallini. In particolare sono stati ottenuti ottimi valori di ritenzione della forma temporanea (con valori vicini al 100%) sia per il campione x-PCL 10k sia per il x-PEG 8k, mentre il recupero della forma permanente non risulta soddisfacente, con valori intorno al 70-80%. Quest'ultimo risultato potrebbe essere legato ad una riorganizzazione delle catene macromolecolari che si allineano lungo la direzione della deformazione applicata e che generalmente avviene durante il primo ciclo termo-meccanico del provino. Si può quindi considerare quello esaminato come un ciclo di assestamento e preparazione alle proprietà finali del materiale a memoria di forma.

I polimeri metacrilati sono stati infine impiegati in due innovative tecniche di trasformazione come la stampa 4D e l'elettrofilatura con foto-reticolazione in volo. Nella stampa 4D, eseguita con stampante DLP, è stato utilizzato soltanto il PEG in quanto il PCL non è solubile in acqua. Purtroppo la necessità di utilizzare rilevanti quantità di materiale (varie decine di grammi per ogni prova) ha limitato il numero di stampe e quindi l'ottimizzazione dei parametri di processo ma ha comunque permesso di preparare alcuni provini che sono stati caratterizzati termicamente. Nel primo riscaldamento in DSC è stato però notato un segnale esotermico a circa  $136^{\circ}\text{C}$  associato ad un ulteriore processo di post-reticolazione termica e che lascia pensare

che non tutti i gruppi metacrilici terminali siano riusciti a reagire durante la foto-reticolazione eseguita durante la stampa del provino.

Nelle prove di elettrofilatura è stato invece utilizzato il polimero metacrilato preparato a partire da m-PCL 10k. La foto-reticolazione direttamente in volo si è però rivelata complessa e non facile da realizzare a causa della difficoltà nel cercare un corretto rapporto tra la velocità del sottile filamento, che uscendo dall'ago si deposita sul collettore metallico, e la velocità di foto-reticolazione. Sono state effettuate diverse prove allo scopo di comprendere l'importanza dei numerosi parametri che governano i due processi: quantità di solvente, tipo e quantità di fotoiniziatore, intensità e posizione della lampada UV rispetto all'ago e al filo estruso. In molte di queste prove la bassa viscosità della soluzione ha portato soltanto alla formazione di spray, indice di una reazione dei terminali metacrilici insufficiente per fornire l'incremento di peso molecolare necessario alla formazione di fibre; in altre invece il processo si è rapidamente interrotto a causa della formazione di un gel all'interno dell'ago e in alcuni casi anche all'interno della siringa. Solamente in due prove si è riusciti a trovare le condizioni adatte alla formazione di fibre ma purtroppo per tempi molto brevi, anche a causa del movimento non regolare del filamento che, uscendo dall'ago, forma la sottile fibra e inevitabilmente varia la sua distanza dalla sorgente UV. Si è quindi pensato che una modifica dell'apparato di irraggiamento UV (es. di tipo tubolare con adatte dimensioni) possa contribuire a facilitare notevolmente il processo. Concludendo possiamo comunque considerare i risultati ottenuti come utili per comprendere meglio i parametri chiave del processo e un buon punto di partenza per definire le necessarie modifiche strumentali.

## **6 RINGRAZIAMENTI**

Si ringraziano il Prof. Massimo Messori dell'Università di Modena e Reggio Emilia, il gruppo di ricerca del Prof. Stefano Pandini dell'Università di Brescia e la Prof.ssa Maria Letizia Focarete del Dipartimento di Chimica "G. Ciamician" dell'Università di Bologna per la collaborazione e la disponibilità relativamente alle prove di memoria di forma, stampa 3D ed elettrofilatura.

## 7 BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Behl, J. Zotzmann, A. Lendlein, «Shape-memory polymers and shape-changing polymers», in *Advances in Polymer Science*, vol. 226, A. Lendlein, Ed., Springer, 2010, pp. 1-40.
- [2] D. Ratna, J. K. Kocsis, «Recent advances in shape memory polymers and composites: a review», *J. Mater. Sci.*, vol. 43, pp. 254-269, 2008.
- [3] C. Liu, H. Qin, P. T. Mather, «Review of progress in shape-memory polymers», *J. Mater. Chem.*, vol. 17, pp. 1543-1558, 2007.
- [4] K. Paderni, S. Pandini, S. Passera, F. Pilati, M. Toselli, M. Messori, «Shape-memory polymer networks from sol-gel cross-linked alkoxy silane-terminated poly( $\epsilon$ -caprolactone)», *J. Mater. Sci.*, vol. 47, pp. 4354-4362, 2012.
- [5] A. Merlettini, S. Pandini, S. Agnelli, C. Gualandi, K. Paderni, M. Messori, M. Toselli, M. L. Focarete, «Facile fabrication of shape memory poly( $\epsilon$ -caprolactone) non-woven mat by combining electrospinning and sol-gel reaction», *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 43964-43974, 2016.
- [6] M. Santoro, G. Perale, «Using synthetic bioresorbable polymers for orthopedic tissue regeneration», in *Durability and reliability of medical polymers*, M. Jenkins, A. Stamboulis, Eds., Woodhead Publishing, 2012, pp. 119-139.
- [7] A. Lendlein, S. Kelch, «Shape-memory polymers», *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41, pp. 2034-2057, 2002.
- [8] M. Zarek, N. Mansour, S. Shapira, D. Cohn, «4D printing of shape memory-based personalized endoluminal medical devices», *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 38, p. 1600628, 2017.
- [9] W. F. da Silva Junior, J. G. de Oliveira Pinheiro, C. D. Moreira, F. J. de Souza, A. A. de Lima, «Alternative technologies to improve solubility and stability of poorly water-soluble drugs», in *Multifunctional systems for combined delivery, biosensing and diagnostics*, A. M. Grumezescu, Ed., Elsevier, 2017, pp. 281-306.
- [10] E. P. Ivanova, K. Bazaka, R. J. Crawford, «Advanced synthetic polymer biomaterials derived from organic sources», in *New functional biomaterials for medicine and healthcare*, vol. 67, Woodhead Publishing, 2014, pp. 71-99.
- [11] G. Wypych, *Handbook of polymers*, II, Toronto, ChemTec Publishing, 2016.

- [12] J. A. Burdick, M. M. Stevens, «Biomedical hydrogels», in *Biomaterials, artificial organs and tissue engineering*, L. L. Hench, J. R. Jones, Eds., Cambridge, Woodhead Publishing Limited, 2005, pp. 107-115.
- [13] R. S. Davidson, R. J. Holman, «Developments and trends in radiation curing», *Rev. Prog. Color.*, vol. 33, pp. 46-58, 2003.
- [14] M. Zarek, M. Layani, I. Cooperstein, E. Sachyani, D. Cohn, S. Magdassi, «3D printing of shape memory polymers for flexible electronic devices», *Adv. Mater.*, vol. 28, pp. 4449-4454, 2016.
- [15] J. Borrello, P. Nasser, J. C. Iatridis, K. D. Costa, «3D printing a mechanically-tunable acrylate resin on a commercial DLP-SLA printer», *Additive Manufacturing*, vol. 23, pp. 374-380, 2018.
- [16] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.-E. Teo, T.-C. Lim, Z. Ma, *An introduction to electrospinning and nanofibers*, World Scientific Publishing, 2005.
- [17] J. L. Ifkovits, J. J. Devlin, G. Eng, T. P. Martens, G. Vunjak-Novakovic, J. A. Burdick, «Biodegradable fibrous scaffolds with tunable properties formed from photo-cross-linkable poly(glycerol sebacate)», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, n. 9, pp. 1878-1886, 2009.
- [18] H.-W. He, L. Wang, X. Yan, L.-H. Zhang, M. Yu, G.-F. Yu, R.-H. Dong, L.-H. Xia, S. Ramakrishna, Y.-Z. Long, «Solvent-free electrospinning of UV curable polymer microfibers», *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 29423-29427, 2016.
- [19] X. Zhu, Q. Niu, Y. Xu, G. Wu, G. Li, J. Nie, G. Ma, «From small molecules to polymer fibers: photopolymerization with electrospinning on the fly», *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 353, pp. 101-107, 2018.
- [20] Ciba Specialty Chemicals, «IRGACURE 819», [Online]. Available: <http://www.xtgchem.cn/upload/20110629045602.PDF>.
- [21] Allnex, «Radcure UV/EB energy curable resins», [Online]. Available: [allnex.com/brochures/263](http://allnex.com/brochures/263).
- [22] A. Beil, G. Muller, D. Kaser, B. Hattendorf, L. Zhongshu, F. Krumeich, A. Rosenthal, V. K. Rana, H. Schonberg, Z. Benko, H. Grutzmacher, «Bismesitoylphosphinic acid (BAPO-OH): a ligand for copper complexes and four-electron photoreductant for the preparation of copper nanomaterials», *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 57, pp. 7697-7702, 2018.



- [23] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, Polymer Handbook, IV, New York, John Wiley & sons, inc., 1999.
- [24] M. J. Jenkins, K. L. Harrison, «The effect of molecular weight on the crystallization kinetics of polycaprolactone», *Polym. Adv. Technol.*, vol. 17, pp. 474-478, 2006.
- [25] K. Pielichowski, K. Flejtuch, «Differential scanning calorimetry studies on poly(ethylene glycol) with different molecular weights for thermal energy storage materials», *Polym. Adv. Technol.*, vol. 13, pp. 690-696, 2002.