

Capitolo 2

Allineatori trasparenti

2.1 L'ortodonzia: uso dei materiali polimerici in campo ortodontico

L'Ortodonzia è quel ramo dell'Odontoiatria che si occupa dei problemi funzionali ed estetici legati alla costituzione, alla posizione e allo sviluppo dei denti all'interno delle ossa mascellari che li ospitano. Gli obiettivi principali di questa disciplina sono prevenire, oppure correggere, eventuali anomalie come la mancata o ritardata eruzione dei denti, il loro mal posizionamento e la mala occlusione che, spesso causata dalle altre due, consiste nell'errato contatto tra l'Arcata Dentaria Superiore e quella Inferiore. Questi problemi, oltre a costituire un disagio estetico per il paziente, in certi casi compromettono la corretta funzionalità della masticazione e possono causare altre complicazioni come nevralgie, emicranie, la cattiva postura o il bruxismo, più comunemente chiamato digrignazione dei denti.

Per quanto riguarda i movimenti dentali si parla di **biomeccanica**, in quanto questi movimenti avvengono applicando forze ad un corpo biologico. Oltre alle forze necessarie allo spostamento del dente, è molto importante conoscere le risposte fisiologiche dei diversi corpi interessati, per riuscire ad ottenere il risultato voluto e far sì che questo perduri nel tempo. I corpi che intervengono sulla movimentazione del dente sono, oltre allo spostamento del dente stesso, anche quello del legamento paradontale e quello relativo alla porzione di osso in cui il dente ha la sua sede. Applicata una forza il movimento dentale si realizza in tre fasi principali:

- ✓ Compressione dello spazio paradontale, che consiste nella fase istantanea di spostamento del dente dopo l'applicazione della forza;
- ✓ Ialinizzazione: fase istologica;
- ✓ Spostamento dentale.

Le comuni terapie di movimentazione vengono praticate per mezzo di apparecchi che trasmettono delle forze sul dente, innescandone i movimenti voluti. Questi apparecchi sono suddivisibili in due principali tipologie, correlate a loro volta in due tipi di terapie distinte: terapia con **apparecchi fissi** o con **apparecchi mobili**.

Gli **apparecchi fissi** sono costituiti, per la maggior parte, da ancoraggi e da fili ortodontici metallici che, messi in tensione, trasmettono la forza necessaria allo spostamento, per tutta la durata del trattamento.

Per quanto riguarda gli **apparecchi mobili**, in base alla loro funzionalità, possono essere divisi in due tipologie: i byte e gli allineatori. I byte sono apparecchi funzionali, che servono per migliorare l'occlusione agendo sulle articolazioni, migliorandone la posizione o sviluppandone la muscolatura, oppure per contrastare il bruxismo notturno fornendo uno spessore protettivo tra le due arcate dentarie.

L'altra tipologia di **apparecchi mobili**, largamente sviluppata soprattutto negli ultimi anni, sono gli **allineatori**, costruiti con il preciso compito di movimentare il dente fino a spingerlo nella posizione voluta.

Poiché i trattamenti ortodontici sono influenzati dalle considerazioni estetiche associate con la percezione sociale, negli ultimi decenni si sono sviluppati metodi per il trattamento di malocclusioni o difetti di disallineamento dentale, alternativi al classico apparecchio fisso metallico. L'aumento della richiesta di apparecchi ortodontici estetici ha suscitato una vera e propria rivoluzione in campo ortodontico segnata dalla comparsa di apparecchi invisibili, come brackets estetici, apparecchi linguali e allineatori chiari.

L'estetica, infatti, gioca un ruolo fondamentale nella decisione dei pazienti di sottoporsi a trattamenti ortodontici: un sondaggio recente ha rilevato che il 33% dei giovani adulti non sarebbe disposto ad indossare brackets visibili. Un altro studio ha evidenziato, invece, che mentre i brackets metallici tradizionali sono esteticamente accettati soltanto dal 55% degli adulti, gli allineatori chiari sono accettati da più del 90%. La preferenza per questi ultimi allineatori si estende anche agli adolescenti.

Gli allineatori trasparenti sono fabbricati con la tecnologia CAM-CAD (Computer-aided design/Computer-aided manufacturing): partendo dall'impronta in gesso dell'arcata dentale del paziente, si procede con una scansione 3D della stessa al fine di digitalizzarne la geometria e ricavarne modelli 3D virtuali. Successivamente, attraverso l'utilizzo di un software CAD si riproducono gli stadi correttivi della malocclusione ed i modelli fisici delle arcate per ciascuna delle fasi correttive. Sulla base di questi modelli fisici è stampata tutta la serie di allineatori necessaria a soddisfare il trattamento previsto.

Il trattamento con allineatori invisibili è basato sull'uso sequenziale di allineatori, realizzati con materiale termoplastico trasparente e caratterizzati da geometria opportuna. Tali allineatori, applicati sulle arcate dentali, permettono di avere una distribuzione controllata delle forze con conseguente riallineamento graduale dei denti, fino alla posizione e all'orientamento finale, secondo lo specifico piano di trattamento ortodontico. Le forze esercitate dagli allineatori dipendono essenzialmente dalla loro geometria o meglio dalla differenza tra posizione ed orientamento dei denti nel cavo orale e nell'allineatore stesso. Da qui la necessità di realizzare dispositivi in grado, da un lato, di mantenere inalterata la geometria delle arcate per i denti esenti da trattamento, e dall'altro di copiare nel miglior modo possibile il modello fisico che simula la posizione finale dei denti oggetto del programma terapeutico.

Altro parametro che influisce sulla qualità della forza applicata, e quindi sul risultato finale del trattamento ortodontico, è dato dalle proprietà meccaniche del materiale di fabbricazione. In generale le proprietà desiderate per un materiale ortodontico sono:

- ✓ Grande elasticità e resilienza;
- ✓ Bassa rigidità;
- ✓ Buona formabilità;
- ✓ Alto immagazzinamento di energia;
- ✓ Biocompatibilità;
- ✓ Stabilità ambientale;
- ✓ Resistenza all'invecchiamento;
- ✓ Trasparenza.

I materiali largamente utilizzati per la realizzazione degli allineatori invisibili sono i materiali termoplastici, incentivati anche dall'avvento della tecnologia CAD-CAM, di cui

sopra. I vantaggi che presentano sono molti, tra i quali la semplicità di utilizzo, le eccellenti caratteristiche estetiche e la formabilità superiore. Nonostante il gran numero di materiali termoplastici disponibili sul mercato, nessuno di questi racchiude tutte le caratteristiche sopra citate e si rende pertanto necessario andare a sviluppare un nuovo materiale termoplastico che possa riuscire ad includere tutte le peculiarità richieste a livello ortodontico.

Attualmente i materiali termoplastici utilizzati per la fabbricazione di apparecchi ortodontici invisibili sono: polipropilene (PP), policarbonato (PC), polietilentereftalato glicole (PETG), poliuretano termoplastico (TPU).

Il polipropilene, PP

Il polipropilene è un polimero termoplastico con struttura parzialmente cristallina, molto leggero e simile al polietilene ad alta densità. L'unità strutturale ripetitiva è il propilene, riportato di seguito.

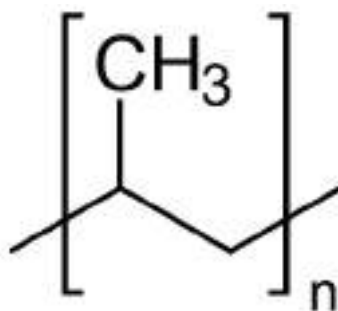


Figura 22 Unità strutturale ripetitiva del polipropilene

Il polipropilene è la terza materia plastica dal punto di vista dei volumi di vendita ed è uno dei materiali meno costosi, poiché può essere sintetizzato da derivati petrolchimici grezzi a basso costo utilizzando catalizzatori di tipo Ziegler-Natta. Questi catalizzatori possono presentare diverse formulazioni e sono costituiti da complessi organometallici di metalli di transizione, preparati per trattamento di un trialchilalluminio con composti del Titanio. Dopo la loro introduzione nel 1953, questi catalizzatori hanno rivoluzionato il campo della chimica dei polimeri, grazie a due particolari vantaggi: i polimeri che si formano sono lineari, praticamente senza alcuna ramificazione della catena e la polimerizzazione è controllabile dal punto di vista stereochimico. È possibile produrre forme isotattiche, sindiotattiche ed atattiche secondo il sistema di catalizzatore utilizzato.

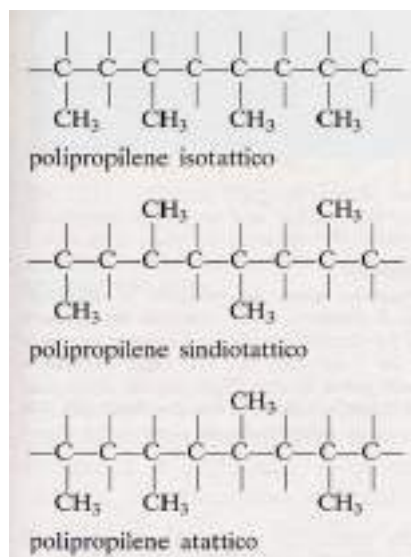


Figura 23 Polipropilene isotattico, sindiotattico ed atattico

Il polimero lineare ottenuto con il processo di Ziegler-Natta è il polipropilene ad alta densità, polimero altamente cristallino con 4000-7000 unità di polipropilene per catena ed un peso molecolare variabile nel range 100000-200000 uma. La presenza dei gruppi metilici sulle catene non solo innalza la temperatura di transizione vetrosa, a cui corrisponde una temperatura di distorsione al calore maggiore, ma limita anche la rotazione delle catene originando così un materiale più resistente ma meno flessibile. La robustezza e la resistenza al calore sono molto maggiori per il polipropilene ad alta densità rispetto ai prodotti ramificati della polimerizzazione radicalica, detti polipropilene a bassa densità. Il polipropilene isotattico, ad esempio, ha punto di fusione compreso fra 165 e 177°C e può essere sottoposto ad una temperatura di 120°C senza deformarsi. Il polipropilene ha proprietà equilibrate ed attraenti per la produzione di molti manufatti, ed includono:

- ✓ Buona resistenza chimica, all'umidità ed al calore;
- ✓ Bassa densità: 900-910 kg/m³;
- ✓ Buona durezza superficiale;
- ✓ Stabilità dimensionale;
- ✓ Eccellente resistenza a fatica in flessione;
- ✓ Buona resistenza ai carichi, alla trazione, all'impatto ed all'abrasione;
- ✓ Proprietà isolanti;
- ✓ Buona resistenza alle condizioni atmosferiche, ma non agli idrocarburi alifatici e aromatici;
- ✓ Elevato potenziale di riciclabilità.

Il polipropilene si presenta come un materiale inodore, insapore, incolore, anche se può essere facilmente colorato con coprenti ad elevata lucentezza superficiale e può apparire da traslucido a opaco. Fisiologicamente si presenta innocuo, pertanto è particolarmente adatto a impieghi nei settori alimentare e farmaceutico.

Il nome commerciale del polipropilene è Moplen, marchio registrato dalla Montedison fino al 1983 e poi dalla Himont S.p.a.

Il policarbonato, PC

Il policarbonato, ottenuto nel 1902 dalla reazione di condensazione del bisfenolo con composti dell'acido carbonico, appartiene alla grande famiglia dei tecnopolimeri, materiali dalle proprietà meccaniche elevate, e al gruppo dei termoplastici. Come polimero termoplastico è termodeformabile e può quindi assumere conformazioni diverse con raggi di curvatura anche notevoli. Il policarbonato può essere laminato al fine di realizzare vetri antiproiettile. L'unità struttura ripetitiva di base è la seguente:

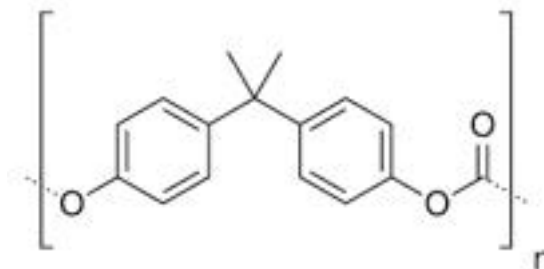


Figura 24 Struttura del policarbonato termoplastico

I due gruppi fenilici e i due gruppi metilici attaccati allo stesso atomo di carbonio nell'unità strutturale ripetitiva causano un elevato impedimento sterico e rendono la struttura molecolare molto rigida. Tuttavia, i singoli legami carbonio-ossigeno nel legame carbonato forniscono una certa flessibilità alla molecola lungo l'intera struttura, cosa che conferisce un'elevata resistenza agli urti. A temperatura ambiente presenta una resistenza a trazione relativamente elevata ed una resistenza all'urto molto alta. Quest'ultima diminuisce quando il policarbonato è esposto a climi caldi ed umidi, che provocano anche un abbassamento del modulo elastico a flessione. Tra le altre caratteristiche del policarbonato si ritrovano:

- ✓ Basso peso specifico e leggerezza;
- ✓ Buona resistenza termica ed acustica. Il policarbonato ricorda le proprietà del polimetilmetacrilato (PMMA) ma può essere sottoposto a temperature più alte di quest'ultimo, presentando anche un'elevata resistenza alla distorsione termica;
- ✓ Isolamento elettrico;
- ✓ Buona resistenza al creep;
- ✓ Elevata stabilità dimensionale, che lo abilita ad essere usato per parti strutturate di precisione dove sono richieste tolleranze strette;
- ✓ Resistenza ad elevati agenti chimici ma viene attaccato dai solventi;
- ✓ Impermeabilità all'acqua e all'umidità;
- ✓ Trasparenza ottica e permeabilità alla luce superiore a quella del vetro;
- ✓ Facilità di colorazione;
- ✓ Non nocività per l'uomo;
- ✓ Elevato potenziale di riciclabilità.

Di contro il policarbonato è graffiabile a causa della sua bassa durezza superficiale e presenta debole resistenza agli agenti atmosferici e ai raggi ultravioletti, causa quest'ultima dei rapidi fenomeni di degradazione fotosensibile (ingiallimento, torpidità ed erosione visibile al microscopio in alcuni punti del materiale).

I policarbonati sono fabbricati negli Stati Uniti dalla General Electric con il nome di Lexan e dalla Mobay con il nome Merlon.

Polietilentereftalato glicole, PETG

Il PETG, materiale di recente introduzione, fa parte della famiglia dei poliesteri. È una resina co-poliestere termoplastica non cristallina, variante del polietilentereftalato (PET) modificato con glicoli al fine di migliorarne le proprietà.

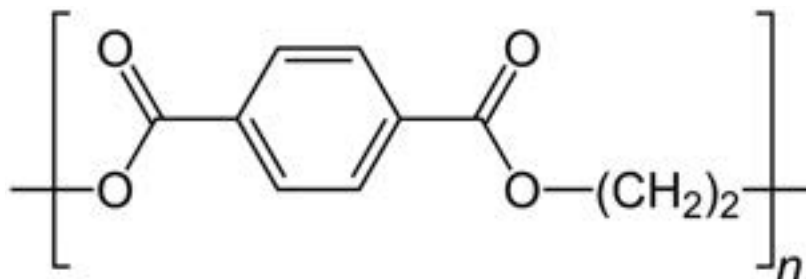


Figura 25 Unità strutturale ripetitiva di base del PET

Il PETG è un materiale particolarmente durevole, con caratteristiche non nocive per l'ambiente (no emissione di gas durante la lavorazione). Tra le caratteristiche del materiale si ritrovano:

- ✓ Buone proprietà meccaniche;
- ✓ Buona resistenza a fatica;
- ✓ Stabilità dimensionale;
- ✓ Ottima termoformabilità e piegatura (a caldo e a freddo in bassi spessori);
- ✓ Ottima resistenza all'urto;
- ✓ Buone qualità ottiche;
- ✓ Elevata resistenza chimica;
- ✓ Impermeabilità;
- ✓ Eccellente trasparenza.

È un materiale che, anche alle basse temperature, mantiene inalterate le sue proprietà. Tra i difetti del polietilentereftalato glicole si trovano la limitata resistenza alle alte temperature (range di temperatura di utilizzo va da -40°C a $+65^{\circ}\text{C}$) e la limitata resistenza ai raggi ultravioletti.

Poliuretano termoplastico, TPU

Il poliuretano termoplastico è uno dei materiali termoplastici ingegneristici più versatili con proprietà elastomeriche. Combina le proprietà della gomma vulcanizzata con la processabilità dei polimeri termoplastici. Può essere ripetutamente fuso e trasformato dovuto all'assenza di network chimico che normalmente esiste nella gomma.

È un polimero ottenuto dalla policondensazione di un isocianato con un diolo: la natura chimica di questa catena influenza il comportamento meccanico e la resistenza chimica del materiale. Tanto più la catena è lunga tanto più il materiale assume caratteristiche simili alla gomma naturale, mentre con catene corte oltre un certo limite di trazione, si ha un comportamento plastico con deformazione permanente: non sono quindi necessari plastificanti per variare le proprietà meccaniche.

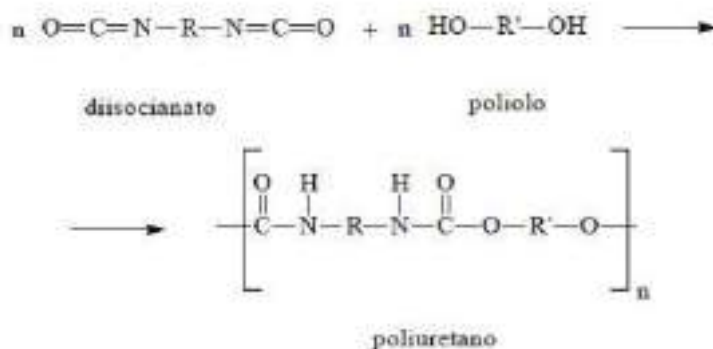


Figura 26 Reazione per sintesi del poliuretano e sua unità strutturale ripetitiva di base

Il diolo è di solito un polimero a basso peso molecolare (1000 uma) con gruppi terminali ossidrilici, mentre il diisocianato più utilizzato è il toluene-2,4-diisocianato.

In base alla natura dell'alcol polimerico utilizzato, possono essere prodotti diversi tipi di poliuretano.

Possiede notevoli proprietà:

- ✓ Eccellenti proprietà fisiche;
- ✓ Eccellente resistenza chimica;
- ✓ Eccellente resistenza all'abrasione;
- ✓ Impermeabilità;
- ✓ Eccellenti caratteristiche di adesione;
- ✓ Facile lavorabilità;
- ✓ Biocompatibilità.

Tra le caratteristiche svantaggiose del poliuretano termoplastico si ha la non resistenza agli acidi ed alle basi, la necessità di aggiungere additivi per resistere ai raggi UV. Il poliuretano non è un materiale inerte ed è sensibile al calore, all'umidità e al contatto prolungato con gli enzimi salivari.

Bibliografia

- <http://www.plasticindustriali.it/Materiali/Poliestere/PETG.HTML>
- <https://www.xpolymers.it/petg.html>
- **“Scienza e tecnologia dei materiali”** W. Smith, J. Hashemi. McGraw-Hill
- **“Chimica organica”** J.McMurry, Piccin
- **Apiplastic** <https://www.apiplastic.com/tpu-poliuretani-termoplastici/>
- <https://www.giovanardi.com/glossario/poliuretano-termoplastico-tpu>
- http://eprints.unife.it/143/10/Pag_91-154_Cap.3_Materiali_e_Prodotti.pdf
- <http://www.innovazionepadova.it/public/doc/48-ortodonticixweb.pdf>

2.1.1 Confronto tra allineatori metallici e polimerici

Gli allineatori polimerici, di recente introduzione, sono nati come un'alternativa estetica a quelli che sono i classici apparecchi fissi metallici.

Il tradizionale apparecchio ortodontico è costituito principalmente da brackets, fili ortodontici metallici e molle che, messi in tensione, trasmettono la forza necessaria a correggere le malocclusioni dentali sia nel paziente in crescita che nel soggetto adulto.

I brackets sono attacchi cementati sulle superfici esterne degli elementi dentali; a volte insieme all'apparecchio vestibolare possono essere usati degli apparecchi interni come barre palatali, archi linguali, apparecchi distalizzanti intraorali che hanno la funzione di amplificare o perfezionare gli spostamenti dentali programmati. Al termine della terapia ortodontica fissa è necessaria una fase di mantenimento che, solitamente, è realizzata attraverso degli apparecchi mobili notturni che hanno il compito di stabilizzare il risultato ottenuto minimizzando il rischio di recidive.

L'apparecchio mobile invisibile è realizzato in resina e imprime una forza elastica sui denti, provocandone il graduale spostamento fino al riallineamento definitivo. La mascherina va a combaciare perfettamente con i denti e diventa praticamente "invisibile". Anche in questo caso, alla fine del trattamento verrà applicata una ritenzione fissa/mobile, semi o totalmente permanente, per consolidare i denti nella nuova posizione. Il supporto deve essere portato per un certo numero di anni, e a volte è necessaria una ritenzione permanente.

Tra le due tipologie di trattamento ortodontico ci sono differenze sostanziali e importanti che influiscono sulla scelta di utilizzare l'uno o l'altro per la terapia necessaria.

È importante evidenziare come, con l'utilizzo degli apparecchi classici, seppur si ottengono risultati migliori rispetto a quelli ottenibili con allineatori polimerici, è tuttavia necessario applicare sui denti degli ancoraggi che potrebbero danneggiare i denti stessi. Spesso, anche nel caso degli allineatori invisibili, è necessario applicare degli attacchi, che consistono in piccole protuberanze di materiale dello stesso colore dei denti, utili ad aumentare l'aderenza quando il dente deve essere ruotato. Con l'uso delle mascherine, a differenza di quanto riscontrato con l'utilizzo degli apparecchi metallici, non si evidenziano danni e/o microdanni ai denti, il più delle volte dovuti alla rimozione dei ferretti con conseguente rimozione abrasiva dello smalto.

Gli allineatori, inoltre, sono molto più confortevoli del tradizionale filo metallico perché non causano né lesioni né ulcere alla bocca. Tuttavia, proprio come i ferretti tradizionali, anche le mascherine, da applicare sui denti ogni due settimane, sono molto strette e possono creare indolenzimento che in genere sparisce dopo 2-3 giorni, garantendo poi il confort per il resto delle due settimane nelle quali saranno indossate.

Oltre a causare un disagio estetico nel paziente, l'uso degli apparecchi fissi può provocare difficoltà nell'igiene orale. Questi problemi possono essere ovviati ricorrendo agli allineatori polimerici, in quanto apparecchi trasparenti con ridotto impatto estetico, ed elementi rimovibili che garantiscono una maggiore igiene orale al paziente con diminuzione di gengivite e parodontite, dovuti all'accumulo di placca e di carie. In aggiunta, a seguito dell'applicazione di trattamenti ortodontici correttivi, si possono registrare problemi con la fonetica: all'inizio del trattamento, le mascherine, così come gli apparecchi di metallo, possono causare una leggera blesità che dura un paio di giorni, ma che sparisce velocemente col progressivo adattamento del paziente al trattamento stesso.

Un altro aspetto da considerare è il costo di produzione, manutenzione e visite di controllo necessarie durante il trattamento con gli apparecchi metallici classici. Nella terapia con allineatori invisibili il costo è legato essenzialmente alla produzione degli allineatori stessi che vanno periodicamente sostituiti per ottenere i risultati desiderati. Nel complesso il costo risulta comunque inferiore rispetto agli apparecchi fissi. Per quanto riguarda il numero di visite di controllo necessarie durante il trattamento in presenza di apparecchi tradizionali è necessaria almeno una visita di controllo al mese, mentre con l'ausilio degli allineatori invisibili si assiste ad una riduzione del numero di controlli dal dentista che si assesta su una visita ogni sei settimane.

C'è da sottolineare come, nel caso di trattamenti con allineatori invisibili, è necessario garantire una costanza di applicazione dell'allineatore stesso, per 22 ore al giorno altrimenti non si ha correzione della posizione dei denti; i risultati dipendono ampiamente dalle abitudini del paziente e dalla sua costanza nell'indossare le mascherine. Inoltre, si può assistere anche al danneggiamento delle mascherine dovuto al digrignamento dei denti di giorno o mentre si dorme (fenomeno di bruxismo)

Bibliografia:

- <http://www.ortodonziamampieri.it/terapie/ortodonzia-tradizionale>
- <https://www.dentistacomo.it/ortodonzia-linguale-como.html>
- <http://www.apparecchi-invisibili.it/vantaggi.html>
- https://www.studiodeldeo.it/blog/8625/ortodonzia_invisibile_perch%C3%A9_%C3%A8_meglio_dell%E2%80%99ortodonzia_linguale.htm
- <https://www.sorrisoesalute.it/studio-dentistico-monza-dentista/ortodonzia/>
- <https://www.studiodentisticoculasso.it/servizi/ortodonzia-tradizionale-e-invisibile/>
- **Tesi di Laurea “Sviluppo di un modello biomeccanico per l’analisi e l’ottimizzazione di trattamenti ortodontici”**
- <http://www.innovazionepadova.it/public/doc/48-ortodonticixweb.pdf> **“Metodi innovativi per la caratterizzazione funzionale dei dispositivi ortodontici”**

2.2 Caratterizzazione degli allineatori

Diversi articoli scientifici di letteratura, di seguito riportati, hanno effettuato la caratterizzazione di allineatori trasparenti, differenti per il materiale di realizzazione degli stessi, analizzandone le proprietà chimico-fisiche e meccaniche.

✓ Preparazione e caratterizzazione dei materiali termoplastici per ortodonzia invisibile [N. Zhang et al., 2011]

Le caratteristiche richieste per un materiale termoplastico da utilizzare in campo ortodontico sono molte e non sono riscontrabili tutte in un solo materiale. Le miscele polimeriche, alla base di questo studio di letteratura, sono efficienti e poco costose e riescono a garantire proprietà migliori rispetto a quelle dei polimeri di partenza. L'obiettivo che si vuole raggiungere è quello di incrementare le proprietà meccaniche della miscela polimerica PETG/PC/TPU, modificandone la miscela, al fine di soddisfare la lista delle caratteristiche critiche richieste dagli apparecchi ortodontici invisibili. Sono valutate le proprietà meccaniche di diverse miscele polimeriche- PETG/PC, PETG/TPU e PETG/PC/TPU e, per ciascun tipo di miscela, sono usati diversi rapporti di miscelazione (%wt); nello specifico, per PETG/PC i cinque rapporti di miscelazione sono 100/0, 90/10, 80/20, 60/40 e 40/60 (w/w); per PETG/TPU sono 100/0, 95/5, 90/10, 85/15 e 80/20 (w/w); per PETG/PC/TPU i rapporti nell'ordine rispettivo dei polimeri sono 80/10/10, 70/10/20, 60/10/30, 50/10/40 e 40/10/50. I campioni vengono ottenuti mediante stampaggio ad iniezione in accordo con la ISO standard 527-2 tipo 1A, dopo aver essiccato i pellets di partenza in un forno alla temperatura di 80°C per 6 ore. Le proprietà di tali mescole vengono successivamente comparate con quelle di due prodotti termoplastici commerciali, Erkodur e Biolon.

Prova di resistenza allo strappo (tear strength)

Per ogni miscela polimerica, si utilizzano cinque campioni rettangolari di dimensioni 5*40 mm e si esegue la prova di resistenza allo strappo in accordo con le linee guida ASTM D624-00, che misura la forza richiesta per avere completa rottura attraverso la larghezza del materiale. Il test è effettuato utilizzando una macchina di test universale (Model 3300, Instron, Norwood, MA, USA), lavorando a temperatura ambiente e con una velocità di crosshead di 10 mm/min. Si effettua una media dei valori ottenuti per i campioni studiati, valutando inoltre l'allungamento a rottura.

Per quanto riguarda la prova di **rilassamento degli stress**, per ogni miscela polimerica si utilizzano cinque campioni rettangolari, 5 * 40 mm, e si raccolgono le misure della dimensione dei campioni prima e dopo il test, in accordo con le linee guida ASTM D624-00. Usando una macchina di test universale, e lavorando a temperatura ambiente, tutti i campioni sono sottoposti a carico fino ad arrivare al 5% di allungamento. Si rimuove il carico e si permette un recupero per 60 minuti.

La velocità di rilassamento degli stress è calcolata in base alla formula seguente:

$$\text{stress relaxation rate } \left(\frac{N}{s}\right) = \frac{N_0 - N_1}{3600}$$

Dove:

N_0 : stress prima del test (N)

N_1 : stress residuo nel campione dopo 60 minuti (N).

Si effettua una media dei valori ottenuti per i campioni studiati.

Nelle tabelle successive si riportano i risultati ottenuti per questi due test.

PETG/PC	Tear strength (MPa)	Elongation at break (%)	Stress relaxation rate (N/s)
100/0	45.12 (2.15) ^a	141.22 (4.85) ^a	0.0192 (0.0005) ^{ab}
90/10	52.94 (2.44) ^b	111.65 (4.11) ^{ab}	0.0266 (0.0009) ^{ab}
80/20	54.33 (2.31) ^b	105.21 (3.84) ^{ab}	0.0288 (0.0006) ^{ab}
60/40	59.63 (2.05) ^{ab}	94.93 (3.81) ^{ab}	0.0301 (0.0006) ^{ab}
40/60	61.54 (2.91) ^{ab}	86.62 (3.47) ^{ab}	0.0356 (0.0008) ^{ab}
Erkodur	54.62 (2.56)	150.16 (5.26)	0.0148 (0.0006)
Biolon	48.56 (2.85)	145.22 (4.94)	0.0153 (0.0004)

^a Significantly different from Erkodur by one-way ANOVA ($p < 0.05$).

^b Significantly different from Biolon by one-way ANOVA ($p < 0.05$).

Tabella 1 Proprietà meccaniche per la miscela PETG/PC, Erkodur e Biolon

Dalla Tabella 1 si evidenzia come, all'aumentare della percentuale in peso di PC, aumenta il carico allo strappo (tear strength) ma diminuisce l'allungamento a rottura (%); inoltre, la velocità di rilassamento degli stress aumenta con l'aumentare della percentuale in peso di PC. Questi risultati indicano che con l'aumentare della percentuale di PC, il recupero elastico nel breve termine aumenta, mentre l'affidabilità delle prestazioni nel lungo termine diminuisce. Inoltre, i dati ottenuti suggeriscono che la miscela PETG/PC non fornisce una forza ortodontica sufficiente e continua durante il trattamento, e l'elasticità della miscela dovrebbe essere aumentata. Confrontando la miscela con i prodotti commerciali, Erkodur e Biolon si evidenziano delle variazioni statisticamente significative per tutte le proporzioni studiate.

PETG/TPU	Tear strength (MPa)	Elongation at break (%)	Stress relaxation rate (N/s)
100/0	45.12 (2.15) ^a	141.22 (4.85) ^a	0.0192 (0.0005) ^{ab}
95/5	44.25 (2.32) ^{ab}	148.88 (5.15)	0.0181 (0.0005) ^{ab}
90/10	44.01 (2.02) ^{ab}	151.62 (5.31) ^b	0.0168 (0.0007) ^{ab}
85/15	43.25 (2.18) ^{ab}	157.61 (5.77) ^{ab}	0.0151 (0.0003)
80/20	42.52 (2.07) ^{ab}	158.72 (5.62) ^{ab}	0.0131 (0.0005) ^{ab}
Erkodur	54.62 (2.56)	150.16 (5.26)	0.0148 (0.0006)
Biolon	48.56 (2.85)	145.22 (4.94)	0.0153 (0.0004)

^a Significantly different from Erkodur by one-way ANOVA ($p < 0.05$).

^b Significantly different from Biolon by one-way ANOVA ($p < 0.05$).

Tabella 2 Proprietà meccaniche per la miscela PETG/TPU, Erkodur e Biolon

Nella Tabella 2 si trovano le proprietà meccaniche della miscela PETG/TPU e quelle di Erkodur e Biolon. Si evidenzia una diminuzione del carico allo strappo ed un aumento dell'allungamento a rottura, all'aumentare della percentuale di TPU presente nella miscela. Anche la velocità di rilassamento degli stress diminuisce all'aumentare della quantità di TPU. Questi risultati indicano che all'aumentare della percentuale di TPU, l'affidabilità della prestazione nel lungo termine aumenta, mentre diminuisce il recupero elastico nel breve termine. Dal confronto con i prodotti commerciali emergono, anche in questo caso, delle differenze statisticamente significative per tutte le proporzioni considerate.

PETG/PC/TPU	Tear strength (MPa)	Elongation at break (%)	Stress relaxation rate (N/s)
80/10/10	52.83 (2.55) ^a	135.25 (3.82) ^{a,b}	0.0172 (0.0004) ^{a,b}
70/10/20	50.23 (2.43)	155.99 (5.65) ^{a,b}	0.0136 (0.0002) ^{a,b}
60/10/30	47.07 (2.57) ^a	169.31 (6.85) ^{a,b}	0.0121 (0.0006) ^{a,b}
50/10/40	42.77 (2.31) ^{a,b}	171.37 (6.41) ^{a,b}	0.0113 (0.0003) ^{a,b}
40/10/50	34.98 (1.85) ^{a,b}	182.57 (7.13) ^{a,b}	0.0098 (0.0002) ^{a,b}
Erkodur	54.62 (2.56)	150.16 (5.26)	0.0148 (0.0006)
Biolon	48.56 (2.85)	145.22 (4.94)	0.0153 (0.0004)

^a Significantly different from Erkodur by one-way ANOVA ($p < 0.05$).
^b Significantly different from Biolon by one-way ANOVA ($p < 0.05$).

Tabella 3 Proprietà meccaniche della miscela PETG/PC/TPU, Erkodur e Biolon

Le proprietà meccaniche della miscela PETG/PC/PTU sono riassunte in Tabella 3. Si osserva una diminuzione del carico allo strappo ed un aumento dell'allungamento a rottura al diminuire di quella del PETG ed all'aumentare della quantità del TPU presente nella miscela polimerica. Anche la velocità di rilassamento degli stress diminuisce con la diminuzione del PETG e l'aumento del TPU. Tra i vari rapporti di miscelazione si individua il rapporto 70/10/20 come rapporto ottimale per le proprietà raggiunte. Dalla tabella, sulla base del carico allo strappo, del valore dell'allungamento a rottura e della velocità di rilassamento degli stress, si vede come la miscela polimerica PETG/PC/TPU, rispetto ai due prodotti commerciali, garantisca una forza ortodontica sufficiente e costante durante il trattamento. Al variare dei rapporti della miscela, si riscontrano differenze statisticamente significative rispetto ai prodotti commerciali, ad eccezione della composizione ottimale, PETG/PC/TPU 70/10/20, che mostra valori confrontabili con i prodotti commerciali Erkodur e Biolon. Proprio per questa miscela PETG/PC/TPU, a confronto con i prodotti commerciali, si esegue la prova di assorbimento di acqua a temperatura di 37°C.

Assorbimento di acqua

Si utilizzano 5 campioni rettangolari, di dimensioni 5*5 cm, posti in un essiccatore fino al raggiungimento del peso costante (W_0), e successivamente immersi in acqua distillata a 37°C. Per misurare la variazione di peso, i campioni sono estratti dall'acqua ad intervalli di tempo prestabiliti, asciugati con carta filtrante e pesati.

L'aumento percentuale in peso è calcolato utilizzando la formula seguente:

$$\text{percent increase in weight} = \frac{W_t - W_0}{W_0} * 100$$

Dove:

W_t : peso del campione al tempo di immersione t

W_0 : peso iniziale del campione, prima dell'immersione

In Tabella 4 sono riportati i valori della prova di assorbimento d'acqua delle diverse mescole PETG/PC/TPU, in confronto con i valori ricavati dai prodotti commerciali Erkodur e Biolon.

PETG/PC/TPU	6 h	12 h	24 h	48 h	168 h	336 h
80/10/10	0.15 (0.013) ^{ab}	0.18 (0.019) ^{ab}	0.28 (0.027) ^{ab}	0.40 (0.047) ^{ab}	0.51 (0.026) ^{ab}	0.52 (0.021) ^{ab}
70/10/20	0.12 (0.014) ^{ab}	0.23 (0.021) ^{ab}	0.33 (0.033) ^{ab}	0.42 (0.031) ^{ab}	0.53 (0.033) ^{ab}	0.57 (0.023) ^{ab}
60/10/30	0.17 (0.016) ^{ab}	0.23 (0.015) ^{ab}	0.30 (0.031) ^{ab}	0.51 (0.058) ^{ab}	0.64 (0.021) ^{ab}	0.67 (0.024) ^{ab}
50/10/40	0.12 (0.011) ^{ab}	0.21 (0.026) ^{ab}	0.31 (0.026) ^{ab}	0.51 (0.023) ^{ab}	0.67 (0.028) ^{ab}	0.72 (0.026) ^{ab}
40/10/50	0.14 (0.017) ^{ab}	0.21 (0.031) ^{ab}	0.29 (0.028) ^{ab}	0.53 (0.021) ^{ab}	0.72 (0.036) ^{ab}	0.73 (0.035) ^{ab}
Erkodur	0.34 (0.021)	0.43 (0.044)	0.58 (0.017)	0.72 (0.037)	0.76 (0.029)	0.80 (0.027)
Biolon	0.33 (0.023)	0.45 (0.015)	0.58 (0.023)	0.73 (0.020)	0.78 (0.018)	0.81 (0.015)

^a Significantly different from Erkodur by one-way ANOVA ($p < 0.05$).

^b Significantly different from Biolon by one-way ANOVA ($p < 0.05$).

Tabella 4 Velocità di assorbimento di acqua per la miscela PETG/PC/TPU, per Erkodur e Biolon

Durante le prime 48 ore di immersione, la velocità di assorbimento dell'acqua cresce in maniera significativa per tutte le mescole considerate. Segue una fase di rallentamento, fino a raggiungimento di un peso pressoché invariato dopo 2 settimane di immersione (336 h). In particolare, per la miscela PETG/PC/TPU si osserva come la velocità di assorbimento dell'acqua aumenti con l'aumentare della percentuale di TPU presente nella miscela. Dopo 2 settimane, non si osservano differenze statisticamente significative tra il rapporto di miscelazione 80/10/10 e 70/10/20, a differenza di quanto riscontrato invece negli altri rapporti di miscelazione. Nel confronto con i prodotti commerciali, il rapporto di miscelazione ottimale per PETG/PC/TPU 70/10/20 mostra una velocità di assorbimento dell'acqua, dopo 2 settimane, pari allo 0.57%, valore significativamente inferiore rispetto a quello registrato per Erkodur e Biolon. Questo ci permette di capire come gli allineatori realizzati a partire dalla miscela polimerica PETG/PC/TPU abbiano una maggiore stabilità dimensionale, poiché l'assorbimento d'acqua ha soltanto piccole influenze sulle proprietà meccaniche della miscela.

Infine, come mostrato nelle precedenti Tabelle, per tutte le prove effettuate è stata condotta un'analisi della varianza con un fattore One-Way ANOVA, indicate con ^a e ^b rispettivamente, al fine di evidenziare la presenza di differenze tra le mescole polimeriche ed i prodotti termoplastici commerciali.

✓ **Effetto della termoformatura sulle proprietà fisiche e meccaniche dei materiali termoplastici per allineatori ortodontici invisibili [J.-H. Ryu et al., 2005]**

Poiché non ci sono metodi standard per valutare le proprietà meccaniche e fisiche dei materiali termoplastici usati per la fabbricazione degli allineatori ortodontici invisibili (TOA), in questo studio si è cercato di colmare questa lacuna mediante una valutazione sistematica delle proprietà fisiche e meccaniche degli allineatori considerando l'ambiente

clinico nei quali devono essere impiegati. Al fine di avvalorare l'ipotesi che le proprietà meccaniche e fisiche dei materiali rimangono invariate dopo la termoformatura, sono stati considerati materiali termoplastici, caratterizzati da diversi spessori, dopo la termoformatura. I materiali presi in considerazione insieme ai nomi dei produttori di ciascun materiale, al loro componente principale, allo spessore e a tutte le caratteristiche del processo di termoformatura eseguito, sono riassunti in Tabella 5.

Brand (manufacturer)	Component	Thickness (mm)	Temperature (°C)	Heating time (s)	Cooling time (s)
Duran (Scheu Dental, Iserlohn, Germany)	PETG	0.5	220	25	20
		0.75	220	30	20
		1.0	220	35	60
Essix A+ (Dentsply Raintree Essix, Sarasota, FL, USA)	Copolyester	0.5	220	25	20
		0.75	220	30	20
		1.0	220	35	60
eCligner (eCligner, Seoul, Korea)	PETG	0.5	220	30	20
		0.75	220	35	60
Essix ACE (Dentsply Raintree Essix)	Copolyester	0.75	220	25	60
		1.0	220	35	60

PETG, Polyethylene terephthalate glycol.

Tabella 5 Proprietà dei materiali termoplastici usati per fabbricare allineatori ortodontici invisibili e le condizioni di termoformatura utilizzate nel presente studio

Prima di iniziare le prove, sono costruiti dei modelli che simulino la lunghezza media (2 mm), l'altezza clinica della corona (68.5 mm) e la larghezza dell'incisivo centrale mascellare di adulti coreani. I campioni da sottoporre alle diverse prove sono ottenuti a seguito del processo di termoformatura, lavorando in temperatura e sotto vuoto, e sono opportunamente ritagliati per ottenere una superficie di lavoro di dimensioni stabilite (vedi superficie X, riportata in Figura 27).

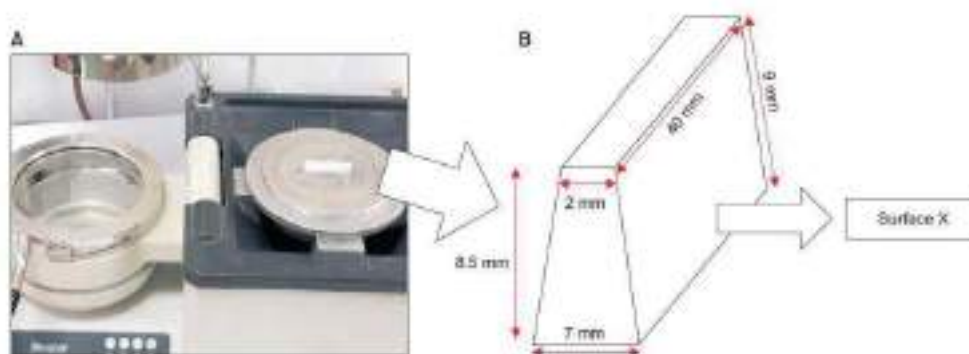


Figura 27 A, macchina di termoformatura (Biostar®; Scheu Dental, Iserlohn, Germany) e fabbricazione dei campioni per valutare l'effetto della termoformatura sulle proprietà fisiche e meccaniche di diversi materiali termoplastici con spessore variabile. B, La superficie X è tagliata dai modelli e usata come campione per le analisi.

Misure di trasparenza mediante tecniche di spettrofotometria

La misura della trasparenza è effettuata su 5 campioni di ciascun materiale e ciascuno spessore, prima e dopo la termoformatura. Per le misure di trasparenza, la luce visibile ($\lambda =$

400-700 nm) è stata utilizzata in trasmittanza, impiegando uno spettrofotometro CM-3500D (Konica Minolta, Tokyo, Japan).

La trasparenza T viene calcolata come segue:

$$T = \frac{I_o}{I_s} * 100$$

Dove:

I_s : l'energia riflessa dalla lastra bianca di calibrazione

I_o : energia trasmessa attraverso il campione dalla sorgente di luce riflettente sulla lastra bianca di calibrazione.

Thickness (mm)	Brand	Transmittance (%)	
		BT	AT
0.5	Duran	90.54 ^{ab} ± 0.11	87.73 ^{ab} ± 0.49
	Essix A+	90.52 ^{ab} ± 0.12	87.78 ^{ab} ± 0.21
	eClinger	88.01 ^{ba} ± 0.06	88.09 ^{ba} ± 0.22
0.75	Duran	90.12 ^{ca} ± 0.05	87.68 ^{cb} ± 0.08
	Essix A+	90.42 ^{ca} ± 0.05	87.65 ^{cb} ± 0.16
	eClinger	87.89 ^{ca} ± 0.12	87.67 ^{ca} ± 0.17
1.0	Essix ACE	88.12 ^{ca} ± 0.15	87.98 ^{ca} ± 0.33
	Duran	89.92 ^{ca} ± 0.15	87.16 ^{cb} ± 0.20
	Essix A+	90.01 ^{ca} ± 0.06	87.10 ^{cb} ± 0.27
	Essix ACE	88.15 ^{ca} ± 0.04	88.03 ^{ca} ± 0.65

Values are presented as mean ± standard deviation.

^{a,b,c}The same capital letters in the vertical columns indicate no difference between materials at the 1% significance level.

^{a,b}The same lower case letters in the horizontal rows indicate no difference between BT and AT at the 1% significance level.

Tabella 6 Comparazione della trasparenza di differenti materiali termoplastici prima della termoformatura (BT) e dopo la termoformatura (AT).

Come riportato in Tabella 6, dopo la termoformatura, la trasparenza dei campioni eClinger, caratterizzati da spessori pari a 0.5mm e 0.75mm rispettivamente, risulta notevolmente ridotta rispetto a quella che caratterizza i campioni Duran ed Essix A+ dello stesso spessore. Stesso discorso vale per il campione Essix ACE, di spessore 0.75 mm, che mostra una notevole diminuzione nella trasparenza rispetto a eClinger con spessore 0.75 mm. Inoltre, la trasparenza dei campioni Duran ed Essix A+ è significativamente minore dopo la termoformatura rispetto al valore pre-formatura, mentre non si vedono differenze significative, pre e post termoformatura, per i campioni eClinger ed Essix ACE.

In definitiva, si può concludere che la trasparenza, nei materiali prima della formatura, tende a diminuire all'aumentare dello spessore dei materiali. Dopo la termoformatura, invece, la trasparenza diminuisce con la diminuzione dello spessore, poiché il materiale termoplastico viene deformato, con conseguente diminuzione della trasparenza, senza tuttavia compromettere l'estetica degli allineatori stessi.

Assorbimento di acqua

I test di assorbimento di acqua e di solubilità in acqua sono eseguiti in accordo con l'International Organization for Standardization (ISO) 20795-2 (2013). Sono utilizzati 5

campioni per ogni materiale, prendendo quelli con spessore maggiore (ovvero spessore 1 mm, fatta eccezione per eClinger il cui spessore massimo è 0.75 mm), e sono immersi in acqua per 14 giorni alla temperatura di $37^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

L'assorbimento di acqua (W_{sp}) è calcolato come segue:

$$W_{sp} = \frac{m_2 - m_3}{V} \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{mm}^3} \right)$$

Dove:

m_2 : massa del campione in μg dopo l'immersione in acqua;

m_3 : massa ricondizionata del campione in μg ;

V : volume del campione in mm^3 .

In aggiunta, la solubilità in acqua (W_{sl}) è calcolata usando la seguente formula:

$$W_{sl} = \frac{m_1 - m_3}{V} \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{mm}^3} \right)$$

Dove:

m_1 : massa del campione in μg prima dell'immersione in acqua.

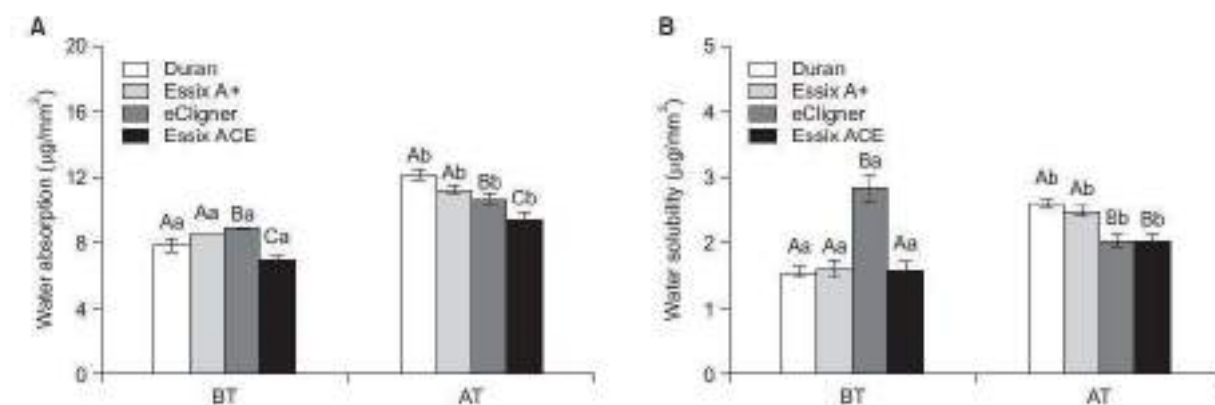


Figura 28 Confronto dell'assorbimento di acqua (A) e della solubilità (B), prima e dopo la termoformatura (BT ed AT rispettivamente), per diversi materiali termoplastici.

Dai risultati ottenuti, riportati in Figura 28, si osserva che prima della termoformatura, l'assorbimento di acqua, così come la solubilità in acqua, è più alto per i campioni eClinger rispetto agli altri campioni Duran, Essix ACE ed Essix A+. Dopo la termoformatura, invece, sia l'assorbimento di acqua che la solubilità, presentano valori più alti per i campioni Duran. In linea generale, per tutti e 4 i materiali si assiste ad un aumento nell'abilità di assorbimento di acqua dopo la termoformatura. Per quanto riguarda la solubilità in acqua si assiste ad un aumento significativo per i campioni Duran, Essix A+ ed Essix ACE, a differenza di quanto avviene per i campioni eClinger.

In conclusione, tutti i materiali termoplastici mostrano un aumento della capacità di assorbimento di acqua a seguito della termoformatura, così come della solubilità in acqua, eccezion fatta per il campione di eClinger.

Durezza superficiale

Si sottopongono al test 5 campioni di ogni marca, di spessore massimo. La loro durezza superficiale è misurata utilizzando un tester di durezza Knoop (*DMH-2; Mastsuzawa Siki Co. Ltd., Akita, Japan*).

È creata un'indentazione mediante applicazione di un carico di 9.8 N per 10 secondi, e dalla misura dell'indentazione si ricava la durezza Knoop mediante la seguente formula:

$$H_K = \frac{14.22 * P}{l^2} \quad (KHN)$$

Dove:

HK: durezza Knoop;

P: 9.8 N;

l: lunghezza dell'indentazione misurata sul lato lungo del campione.

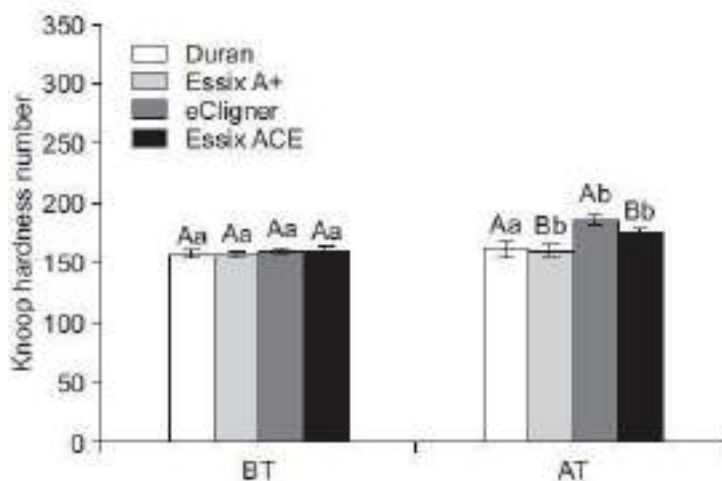


Figura 29 Confronto dei valori di durezza Knoop prima della termoformatura (BT) e dopo la termoformatura (AT) e tra differenti materiali termoplastici.

I risultati del test di durezza Knoop sono riportati in Figura 29. Prima della termoformatura non si rilevano differenze significative per i 4 materiali, mentre dopo la termoformatura si assiste ad un incremento della durezza superficiale in tutti i campioni considerati. In particolare, la durezza più alta, dopo la termoformatura, si registra per i campioni eClinger, rispetto agli altri campioni. Nel confronto dei campioni prima e dopo la termoformatura, mentre, Essix A+ ed Essix ACE mostrano significativi aumenti di durezza, per i campioni Duran ed eClinger non si osservano differenze significative.

Prova a tre punti di flessione

Sono preparati 5 campioni di lunghezza 24 mm, di ciascun materiale e spessore, in modo da tener conto dell'attuale situazione clinica. Il test a tre punti di flessione è condotto in accordo con la ISO 20795-2 (2013). Si misura il modulo di flessione di ciascun campione mediante una macchina di testing universale (*Model 3366; Instron®, Norwood, MA, USA*).

È impostato un intervallo di allungamento di 0.5 mm, nel range 0.5-1 mm, con una velocità di crosshead di 5 mm/min. Il range 0.5-1 mm è scelto sulla base di precedenti risultati clinici che hanno evidenziato come gli allineatori ortodontici invisibili possano indurre un

movimento dentale nel range 0.25-0.33 mm. Il modulo di flessione (E) è calcolato come segue:

$$E = \frac{(F_2 - F_1)l^3}{4bh^3(d_2 - d_1)}$$

Dove:

E: modulo di flessione;

F₁: massima forza a 0.5 mm di deflessione;

F₂: massima forza ad 1 mm di deflessione;

d₁: deflessione di 0.5 mm;

d₂: deflessione di 1 mm;

l: distanza;

b: larghezza;

h: altezza.

Thickness (mm)	Brand	Flexural force (N)		Flexure modulus (MPa)	
		BT	AT	BT	AT
0.5	Duran	0.53 ^{Ab} ± 0.03	0.18 ^{Ab} ± 0.02	2,455.6 ^{ab} ± 129.1	3,503.9 ^{ab} ± 249.5
	Essix A+	0.46 ^{Ab} ± 0.07	0.16 ^{Ab} ± 0.02	2,802.9 ^{ab} ± 277.2	5,540.0 ^{ab} ± 906.8
	eCIGNER	0.48 ^{Ab} ± 0.04	0.13 ^{Ab} ± 0.03	2,961.4 ^{ab} ± 349.1	5,200.4 ^{ab} ± 829.3
0.75	Duran	1.11 ^{Ab} ± 0.05	0.30 ^{Ab} ± 0.04	2,024.7 ^{ab} ± 94.5	1,750.4 ^{ab} ± 199.1
	Essix A+	1.30 ^{Ab} ± 0.08	0.38 ^{Ab} ± 0.06	2,273.3 ^{ab} ± 139.1	2,036.3 ^{ab} ± 169.9
	eCIGNER	1.27 ^{Ab} ± 0.06	0.36 ^{Ab} ± 0.08	2,313.1 ^{ab} ± 112.2	1,897.4 ^{ab} ± 169.6
1.0	Essix ACE	1.07 ^{Ab} ± 0.10	0.33 ^{Ab} ± 0.12	1,728.4 ^{ab} ± 155.1	2,029.6 ^{ab} ± 242.5
	Duran	3.32 ^{Ab} ± 0.21	0.58 ^{Ab} ± 0.16	2,548.2 ^{ab} ± 141.7	1,439.3 ^{ab} ± 344.0
	Essix A+	3.14 ^{Ab} ± 0.17	0.73 ^{Ab} ± 0.12	2,272.4 ^{ab} ± 112.0	1,360.5 ^{ab} ± 60.6
	Essix ACE	2.71 ^{Ab} ± 0.09	0.52 ^{Ab} ± 0.05	1,796.6 ^{ab} ± 55.8	1,290.2 ^{ab} ± 66.4

Values are presented as mean ± standard deviation.

^{Ab}The same capital letters in the vertical columns indicate no difference between materials at the 1% significance level. ^{ab}The same lower case letters in the horizontal rows indicate no difference between BT and AT at the 1% significance level.

Tabella 7 Confronto della forza di flessione e del modulo di flessione per diversi materiali termoplastici prima della termoformatura (BT) e dopo la termoformatura (AT).

La Tabella 7 riporta i valori della forza di flessione (N) e del modulo di flessione (MPa) per tutti i materiali con differenti spessori. Per tutti i campioni a differenti spessori si evidenzia una diminuzione della forza di flessione dopo il processo di termoformatura. In particolare, per i campioni di spessore 0.5 mm non ci sono differenze significative per quanto concerne la forza di flessione prima e dopo la termoformatura. Per i campioni eCIGNER ed Essix A+, di spessore 0.75 mm, si evidenzia un aumento della forza di flessione rispetto ai campioni Duran ed Essix ACE prima della termoformatura, mentre non ci sono differenze significative tra i materiali dopo l'operazione di formatura. I campioni di Essix ACE con spessore 1 mm, mostrano una forza di flessione più piccola rispetto agli altri materiali con lo stesso spessore prima della termoformatura, ma non si rilevano differenze significative dopo il processo di formatura.

Per quanto riguarda il modulo di flessione, i campioni con spessore 0.5 mm non mostrano differenze significative prima della termoformatura, a differenza di quanto accade dopo la formatura, anche se per i campioni Duran il modulo è minore rispetto a quello dei campioni Essix A+ ed eCIGNER.

Per campioni di spessore 0.75 mm, il modulo di flessione maggiore è quello dei campioni Essix A+ ed eClinger prima del processo della termoformatura, dopo il quale il modulo di flessione per i campioni Duran è significativamente più alto rispetto agli altri materiali. Inoltre, mentre per i campioni Duran ed eClinger il modulo di flessione aumenta significativamente dopo la termoformatura, non si evidenziano cambiamenti significativi per Essix A+ ed Essix ACE.

Infine, per i campioni di spessore 1 mm, il modulo di flessione prima della termoformatura è più alto per Duran, seguito da Essix A+ ed Essix ACE. Dopo la termoformatura non si evidenzia nessuna differenza significativa per il modulo di flessione, che diminuisce con la formatura per tutti e tre i materiali.

In definitiva, si può concludere che con l'aumentare dello spessore dei materiali termoplastici, la forza aumenta ma il modulo di flessione diminuisce. Tale modulo è direttamente proporzionale alla forza dei materiali termoplastici ed inversamente proporzionale al loro spessore. Pertanto, il modulo di flessione è più alto per i materiali più sottili e minore per quelli più spessi.

Prova di trazione

La prova di trazione è realizzata con una macchina di test universale (*Model 5942; Instron®*). Per ogni materiale e spessore si preparano 6 campioni di larghezza 6 mm e lunghezza di 40 mm. La distanza tra i punti di supporto del campione è di 20 mm. Viene determinato il modulo elastico impostando una velocità di crosshead di 12mm/min.

Nella Tabella 8 si riportano i valori della forza di trazione (N) e del modulo elastico (MPa) per i diversi materiali con spessori differenti.

Thickness (mm)	Brand	Tensile force (N)		Elastic modulus (MPa)	
		BT	AT	BT	AT
0.5	Duran	119.9 ^{ab} ± 5.1	67.8 ^{ab} ± 11.0	3,054.3 ^{ab} ± 65.3	2,531.7 ^{ab} ± 288.5
	Essix A+	121.2 ^{ab} ± 2.8	104.0 ^{ab} ± 11.9	2,673.1 ^{ab} ± 86.7	3,020.6 ^{ab} ± 369.1
	eClinger	119.8 ^{ab} ± 5.4	58.6 ^{ab} ± 6.6	2,691.4 ^{ab} ± 149.6	2,655.5 ^{ab} ± 398.6
0.75	Duran	173.0 ^{ab} ± 6.1	106.6 ^{ab} ± 5.1	2,620.0 ^{ab} ± 88.0	2,427.9 ^{ab} ± 197.3
	Essix A+	186.5 ^{ab} ± 4.0	104.0 ^{ab} ± 11.9	2,423.8 ^{ab} ± 98.8	2,591.4 ^{ab} ± 152.7
	eClinger	182.3 ^{ab} ± 5.6	103.0 ^{ab} ± 15.0	2,313.1 ^{ab} ± 112.2	2,199.5 ^{ab} ± 236.8
	Essix ACE	168.5 ^{ab} ± 8.9	105.0 ^{ab} ± 13.5	2,556.7 ^{ab} ± 98.1	1,968.5 ^{ab} ± 171.5
1.0	Duran	241.3 ^{ab} ± 6.4	143.1 ^{ab} ± 10.5	2,548.2 ^{ab} ± 141.7	2,391.5 ^{ab} ± 72.4
	Essix A+	234.0 ^{ab} ± 5.9	154.0 ^{ab} ± 21.2	2,218.4 ^{ab} ± 119.0	2,392.1 ^{ab} ± 88.5
	Essix ACE	218.0 ^{ab} ± 13.8	141.9 ^{ab} ± 8.3	2,307.8 ^{ab} ± 102.1	1,861.2 ^{ab} ± 145.6

Values are presented as mean ± standard deviation.

^{ab}The same capital letters in the vertical columns indicate no difference between materials at the 1% significance level. ^{ab}The same lower case letters in the horizontal rows indicate no difference between BT and AT at the 1% significance level.

Tabella 8. Confronto della forza di trazione e del modulo elastico per differenti materiali prima della termoformatura (BT) e dopo la termoformatura (AT).

In generale si può notare come la forza di trazione diminuisca significativamente dopo la termoformatura per tutti i materiali e tutti gli spessori studiati. Più in dettaglio, si vede che per i campioni con spessore 0.5 mm, pur assistendo ad una diminuzione della forza di

trazione, non ci sono differenze significative tra i materiali né prima né dopo la termoformatura.

I campioni di Essix ACE, di spessore 0.75 mm, mostrano una forza di trazione significativamente più piccola rispetto a Duran, Essix A+ ed eCligner prima della termoformatura. Dopo tale processo, invece, non si evidenziano differenze significative tra i diversi materiali. Prima della termoformatura, i campioni Essix ACE con spessore 1 mm presentano una forza di trazione più piccola rispetto agli altri materiali. Dopo la termoformatura, non si registrano differenze significative tra i materiali studiati.

Per quanto riguarda il modulo elastico, prima della termoformatura, questo risulta essere più alto per i campioni Duran di spessore 0.5 mm se confrontato con gli altri materiali dello stesso spessore. Il modulo elastico diminuisce a seguito del processo di formatura per tutti i materiali, anche se in maniera più significativa per i campioni Duran.

Nei campioni con spessore di 0.75 mm, il modulo elastico dei campioni Duran ed Essix ACE diminuisce significativamente dopo la termoformatura, mentre non ci sono variazioni evidenti in Essix A+ ed eCligner.

Infine, per i campioni di spessore 1 mm, solo a seguito del processo di termoformatura si assiste ad una diminuzione del modulo elastico, in particolare nel campione Essix ACE.

In definitiva, possiamo concludere dicendo che la forza e il modulo elastico di tutti i materiali diminuiscono dopo la termoformatura, e all'aumentare dello spessore dei materiali, la forza aumenta mentre il modulo elastico diminuisce.

Per tutte le prove è stata condotta un'analisi della varianza con un fattore (One-Way ANOVA) con analisi post-hoc usando il test di Tukey. È usato anche il test di Student per confrontare i valori prima e dopo la termoformatura tra i diversi materiali e spessori. Tutte le analisi statistiche sono state eseguite usando un software statistico (*IBM SPSS Statistic for Windows, version 23.0; IBM Co., Armonk, NY, USA*).

✓ **Cambiamenti chimici e fisici a breve termine negli apparecchi Invisalign** [A. Gracco et al., 2009]

L'obiettivo di questo studio è quello di determinare le variazioni delle proprietà ottiche, chimiche e morfologiche, a breve termine, negli apparecchi Invisalign. Per questo scopo vengono considerati i seguenti materiali:

- allineatori Invisalign 'tal quali' (N);
- allineatori Invisalign 'tal quali' immersi in saliva artificiale per 14 giorni al fine di simulare l'ambiente intra-orale (A); in particolare, gli allineatori sono immersi in 50 ml di Oral Balance (Biotène Oral Balance, Biopharm Sas, Peschiera Borromeo, Italy) - una saliva sostitutiva usata dai pazienti affetti da xerostomia- e posti, per 14 giorni, in una muffola alla temperatura costante di 37°C per 22 ore al giorno. Gli allineatori vengono rimossi dalla saliva artificiale 2 volte al giorno, puliti con uno spazzolino sotto acqua corrente per rimuovere i residui gelatinosi e asciugati con aria compressa. Dopo un'ora vengono reinserti nella muffola al fine di simulare il tempo necessario per i pasti, durante il quale l'allineatore non può essere indossato;

- 10 allineatori Invisalign indossati da 10 pazienti random per 14 giorni (U); questi allineatori devono essere indossati per 22 ore al giorno, rimossi dalla bocca 2 volte al giorno e puliti con uno spazzolino sotto acqua corrente. Segue poi un'immersione in una soluzione acqua-Amuchina al 2% per 15 minuti (la concentrazione di disinfettante è quella raccomandata dai produttori di allineatori). Dopo 45 minuti dal termine di questa procedura, i pazienti possono tornare ad indossare gli allineatori.

Spettroscopia infrarossa FT-IR

Con questa tecnica si esamina la superficie degli allineatori al fine di individuare eventuali variazioni molecolari. I dati di trasmittanza spettrale sono ottenuti nel range di frequenza del medio infrarosso (MIR) usando uno spettrometro Perkin-Elmer Spectrum *GX FT-IR* dotato di un microscopio *Autoimage Perkin-Elmer*. La risoluzione spettrale è di 4 cm^{-1} e la risoluzione spaziale è $100*100\text{ mm}$. Lo spettro è il risultato di 256 scansioni. Per effettuare le letture nel range di frequenze del vicino infrarosso (NIR) viene invece impiegato uno spettrometro Perkin Elmer Spectrum One NTS. In tal caso la risoluzione spettrale è di 16 cm^{-1} e lo spettro è sempre il risultato di 256 scansioni.

Per tale analisi, i campioni sono ottenuti tagliando gli allineatori in frammenti rettangolari con un'area superficiale di circa $0.5\text{-}1\text{ cm}^2$.

I dati sono esaminati utilizzando i software Spectrum v.303 (Perkin-Elmer, Monza, Italy) e Grams AI (Thermo Galactic, Salem, NH, United States).

La Figura 30 mostra lo spettro degli allineatori 'tal quali' (N), invecchiati artificialmente (A) e invecchiati in ambiente intra-orale (U) dopo 14 giorni.

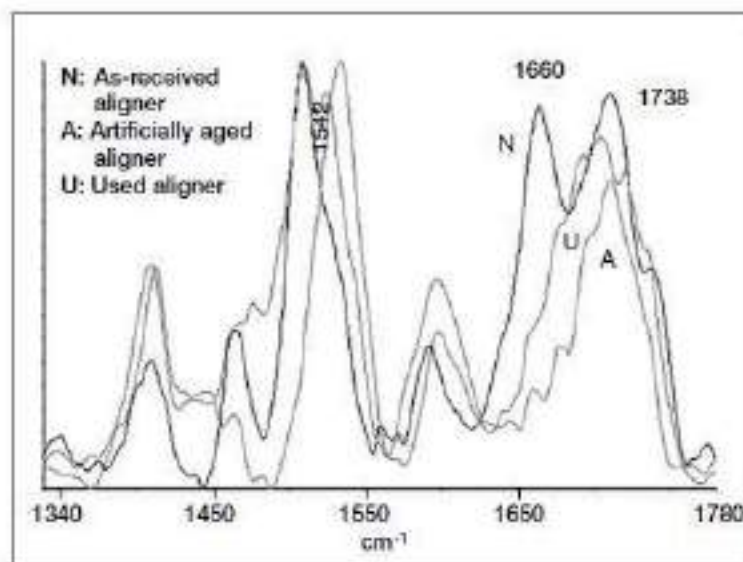


Figura 30 Spettro FTIR di allineatori 'tal quali' (N), invecchiati artificialmente (A) e invecchiati in ambiente intra-orale (U) nella regione $1300\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$.

Le principali differenze tra i diversi campioni sono riscontrabili nella regione spettrale $1300\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, e questo sta a sottolineare come sulla superficie degli allineatori avvengono variazioni molecolari. In particolare, dal confronto tra le bande di assorbimento dei diversi allineatori è possibile notare:

- Nei campioni N, le bande a 1660 e 1738 cm^{-1} corrispondono rispettivamente al gruppo carbonilico (C=O) libero e legato all'idrogeno (H-bonded) come trovato nel poliuretano.

- Il tipico pattern di convoluzione del carbonile H-bonded è mostrato nel campione A, che presenta i legami con l'idrogeno ad una conformazione meno ordinata nel campione U.
- L'intensità e lo stretching del modo vibrazionale del doppio legame Carbonio-Carbonio (C=C) aumentano con l'invecchiamento dell'allineatore (U rispetto ad N). Questa caratteristica, insieme all'allargamento della vibrazione del gruppo carbonilico (C=O), può essere attribuita alla formazione di un rivestimento di carbonio con un numero di legami doppi insaturi C=C.
 - La maggiore ampiezza di base nel campione U tra 1500 cm^{-1} e 1560 cm^{-1} , rispetto ad N e A, indica una deformazione simmetrica del legame C-H e vibrazioni scheletriche aromatiche.
 - Le variazioni in forma e intensità delle bande a 1355 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} e 1470 cm^{-1} , insieme alla banda a 1610 cm^{-1} , possono essere dovute ad una diminuzione dei gruppi isocianato, in seguito ad una reazione di idrolisi col mezzo ambientale.

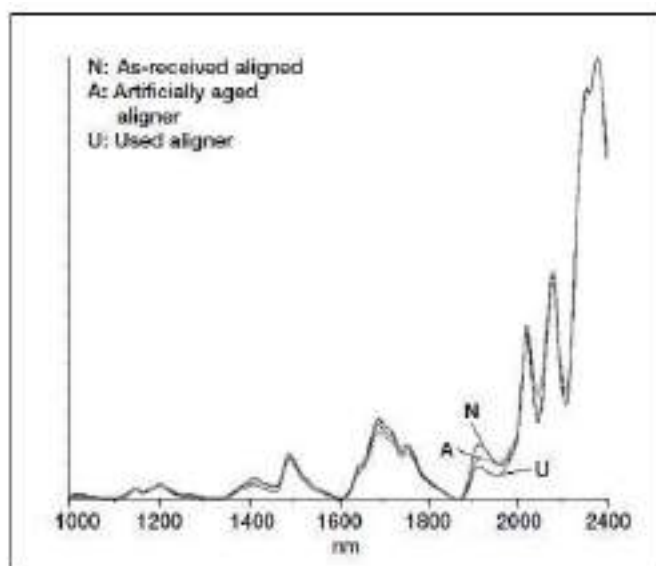


Figura 31 Spettro FTIR di allineatori 'tal quali' (N), invecchiati artificialmente (A) e invecchiato in ambiente intra-orale (U) nella regione del vicino IR.

La Figura 31 mostra lo spettro FTIR nella regione del vicino IR del poliuretano. Dall'analisi dello spettro è possibile notare la presenza di gruppi carbonili (C=O) e amminici (N-H) (banda sovrapposta) nel range $1900\text{-}2100\text{ nm}$, $1350\text{-}1350\text{ nm}$ (N-H) e $1100\text{-}1250\text{ nm}$, $1600\text{-}1800\text{ nm}$ e $2100\text{-}2450\text{ nm}$ (gruppi C-H). Lo spettro relativo ai campioni invecchiati in ambiente intra-orale (U) è diverso rispetto a quello degli allineatori 'tal quali' (N): i picchi osservati a 1500 , 1700 e 1900 nm , dovuti a variazione di assorbimento dei legami C=O e N-H, sono più bassi per gli allineatori U rispetto agli N. Minori variazioni in tali regioni sono anche presenti nello spettro degli allineatori A, che mostrano un comportamento intermedio tra allineatori N e U. Lo spettro degli allineatori A è in accordo con quello della regione del medio IR ad indicare che i campioni invecchiati artificialmente (A) subiscono modifiche chimiche.

Analisi SEM-EDX

L'analisi SEM-EDX è utilizzata per identificare la composizione delle sostanze depositate sulla superficie di ciascun allineatore. I campioni analizzati sono di dimensione pari a $5*5$

mm e sono ottenuti tagliandoli da aree diverse degli allineatori, quali la regione degli incisivi centrali, la regione dei canini, quelle dei primi premolari e dall'area del terzo molare (denti 11, 13, 14 e 18). Vengono successivamente metallizzati con oro e carbonio ed esaminati mediante microscopio elettronico a scansione (SEM) dotato di un sistema di microanalisi a raggi X(EDX).

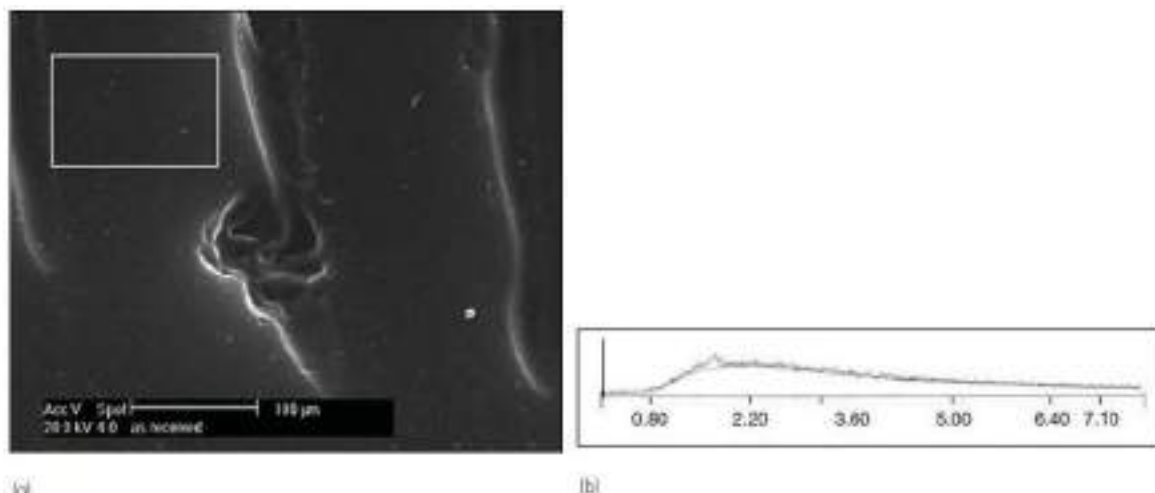


Figura 32 (a) Micrografia SEM per l'allineatore 'tal quale' usato come riferimento. (b) Spettro EDX dell'area racchiusa nel rettangolo nell'immagine (a)

In Figura 32, sono riportate le micrografie SEM degli allineatori 'tal quali' (N), dalle quali si vede l'assenza di danneggiamenti.

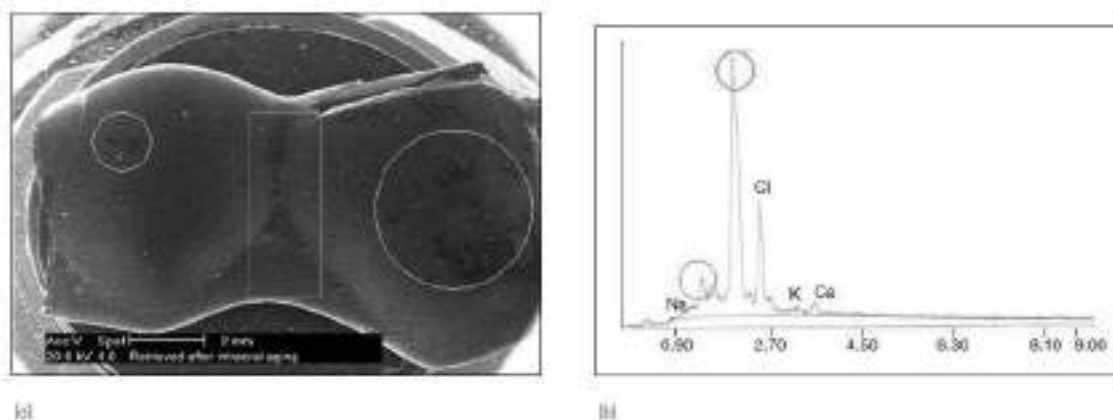


Figura 33 (a) Micrografia SEM di un allineatore dopo uso intra-orale. (b) Spettro EDX di un'area vicina al cerchio grande in (a). Il picco alto (cerchiato) è dovuto al rivestimento di oro e il picco piccolo (cerchiato) è dovuto all'alluminio dello stub che regge il campione.

Per quanto riguarda l'analisi SEM-EDX degli allineatori indossati dai pazienti (U), riportata in Figura 33, è possibile osservare la presenza di rilevanti delaminazioni nell'area interprossimale [area interna al rettangolo in Figura 33 (a)], mentre le aree sopra le superfici oclusali mostrano depositi amorfi calcificati [nell'area evidenziata con un cerchio nella Figura 33 (a)]. La presenza di ioni cloro sulla superficie degli allineatori è attribuibile all'uso di soluzioni disinfettanti necessarie per la loro pulizia. Il picco alto presente nello spettro EDX (Figura 33 (b)) è dovuto alla presenza di oro, derivante dalla metallizzazione, ed alla presenza di ioni alluminio correlati allo stub usato per reggere il campione durante la misura. Queste ipotesi sono confermate ripetendo l'analisi SEM, utilizzando però un rivestimento di carbonio, che non ha fornito i segnali precedentemente rivelati. La microanalisi EDX

conferma la presenza di ioni calcio, sodio e potassio sulla superficie degli allineatori indossati dai pazienti (U). Risultati simili sono ottenuti anche per i campioni presi dalle altre aree dell'allineatore.

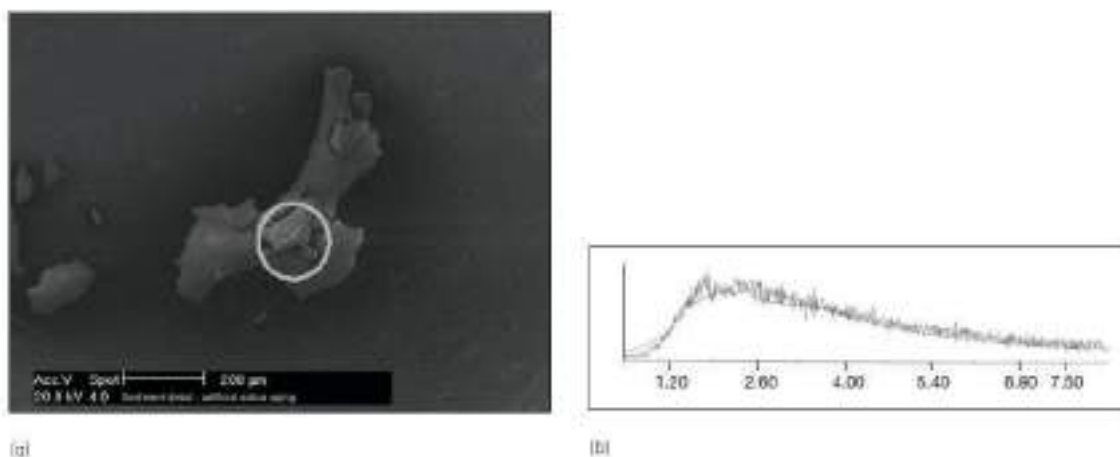


Figura 34 (a) Micrografia SEM di sedimenti presenti su allineatore invecchiato artificialmente. (b) Spettro EDX dell'area racchiusa nel cerchio presente in (a).

Per gli allineatori invecchiati artificialmente (A) non si evidenzia la presenza di crack o distorsioni (Figura 34), ma dalla micrografia si osserva la presenza di depositi amorfi sulla superficie dell'allineatore. Probabilmente, tali depositi derivano dai costituenti della soluzione Oral Balance usata per l'invecchiamento artificiale. La microanalisi EDX conferma l'assenza di ioni calcio, sodio e potassio.

Analisi spettrofotometrica

Per l'analisi di variazione di colore e di trasparenza, effettuate sull'allineatore tal quale in confronto a quelli indossati e a quelli invecchiati artificialmente, viene utilizzato uno spettrofotometro *Varian Cary UV*. Lo spettro è registrato in modalità trasmissione nello spettro visibile (banda di frequenza: 900-300 nm).

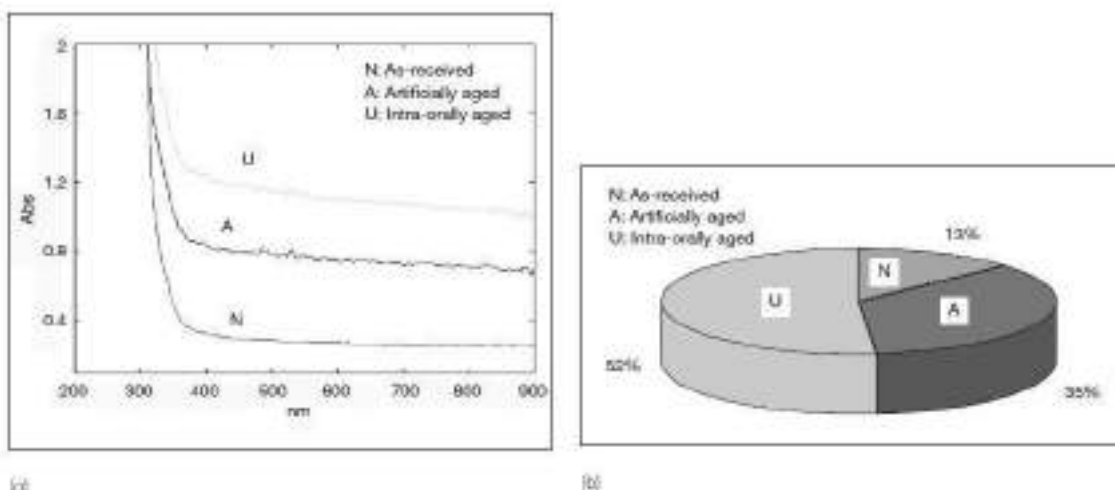


Figura 35 (a) Assorbanza vs lunghezza d'onda, nel range delle frequenze del visibile. Allineatore 'tal quale' (N), invecchiato artificialmente (A) e il valore medio di 10 allineatori invecchiati in ambiente intra-orale (U). (b) Opacità relativa degli allineatori, in percentuale. 'Tal quale' (N), invecchiato artificialmente (A) e invecchiato in ambiente intra-orale (U).

Dagli spettri ricavati, riportati in Figura 35, l'allineatore 'tal quale' (N) risulta più trasparente rispetto a quelli invecchiati artificialmente (A) e in ambiente intra-orale (U). L'opacità relativa dei diversi allineatori è mostrata in Figura 35 (b).

Gas cromatografia- spettrofotometria di massa GC-MS

Il test di gas cromatografia è utilizzato per determinare la presenza di eventuali sostanze liscivate dall'allineatore immerso in saliva artificiale per 14 giorni (A). per l'analisi, si confrontano 10 ml di saliva Oral Balance freschi, come riferimento, e 10 ml di Oral Balance vengono presi dalla soluzione in cui sono immersi gli allineatori. Approssimativamente 10 ml di saliva artificiale sono estratti con 10 ml di diclorometano HPLC, e l'estratto viene essiccato su solfato di sodio anidro. Una colonna *Supelco SPB-5* con lunghezza 5 m, diametro interno (ID) di 0.2 mm e con spessore del film di 0.25 mm è utilizzata con il carrier gas alla portata di 30 cm/msec. Il programma della colonna è 5 minuti a 40°C, 140°C (temperatura intermedia) ad una velocità di 5°C/min, 290° C (temperatura finale) a 10°C/min e 20 minuti di attesa.

Dalla gas cromatografia risulta che non ci sono sostanze liscivate dall'allineatore nella saliva artificiale dopo 14 giorni di immersione nella stessa. Questo indica che il materiale studiato è chimicamente stabile.

- ✓ **Conformazione strutturale e leaching da apparecchi Invisalign invecchiati in vitro e recuperati** [Susan Schuster et al., 2004]

Gli obiettivi di questo studio sono due:

- 1) Investigare la composizione degli allineatori Invisalign (Align Technology, Santa Clara, Calif) prima e dopo l'esposizione intra-orale;
- 2) Caratterizzare qualitativamente e quantitativamente le sostanze liscivate dagli allineatori dopo un invecchiamento in vitro accelerato.

I campioni di Invisalign sono selezionati in maniera random da 10 pazienti, e comprendono sia allineatori di riferimento prima del posizionamento intra-orale sia allineatori indossati intra-oralmente per 2 settimane, circa 22 ore al giorno. In particolare, per quest'ultimo gruppo si sono prelevati 12 campioni, 4 per ogni allineatore, da diverse aree: 4 campioni sono presi da un'area visibilmente intatta, 4 campioni da un'area visibilmente logora e 4 campioni in aree che mostrano macroscopicamente la presenza di regioni calcificate.

I campioni, di dimensione 5*5 mm, sono attentamente tagliati, aiutandosi con uno stereomicroscopio, in diverse aree: segmento buccale, area cuspace e fessura centrale della regione molare.

Microscopia ottica in riflessione in campo chiaro

Le immagini di microscopia sono ottenute utilizzando un microscopio ottico (*Eclipse ME 600, Nikon, Kogaku, Tokyo, Japan*) dotato di un polarizzatore lineare che permette di studiare la morfologia superficiale del campione, e di identificare le regioni birifrangenti relative agli allineatori di riferimento ed a quelli esposti ad ambiente intra-orale.

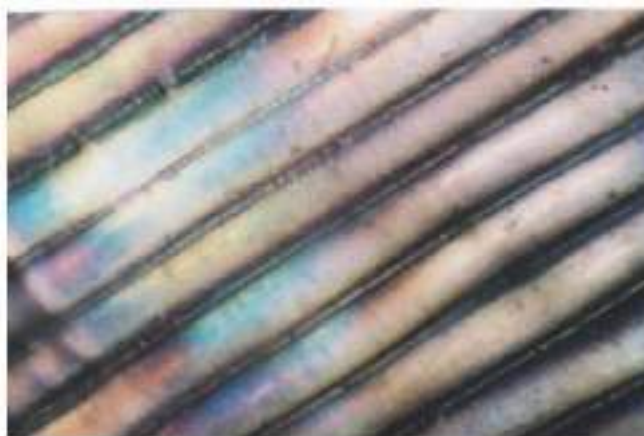


Figura 36 Immagine di luce polarizzata riflessa dell'apparecchio Invisalign di riferimento. Ingrandimento originale 20X.

La Figura 36 illustra l'immagine al microscopio ottico del campione di Invisalign di riferimento, mentre la Figura 37 mostra le micrografie relative all'allineatore dopo l'esposizione intra-orale. In particolare, dalle Figure 37 A e B, è possibile notare come il campione indossato mostri significative variazioni morfologiche superficiali quali crack e distorsioni. Inoltre, si osservano la formazione di tegumenti amorfi che mascherano la struttura dell'allineatore (Figura 37, C) e la presenza regioni di tegumenti calcificati (Figura 37, D)

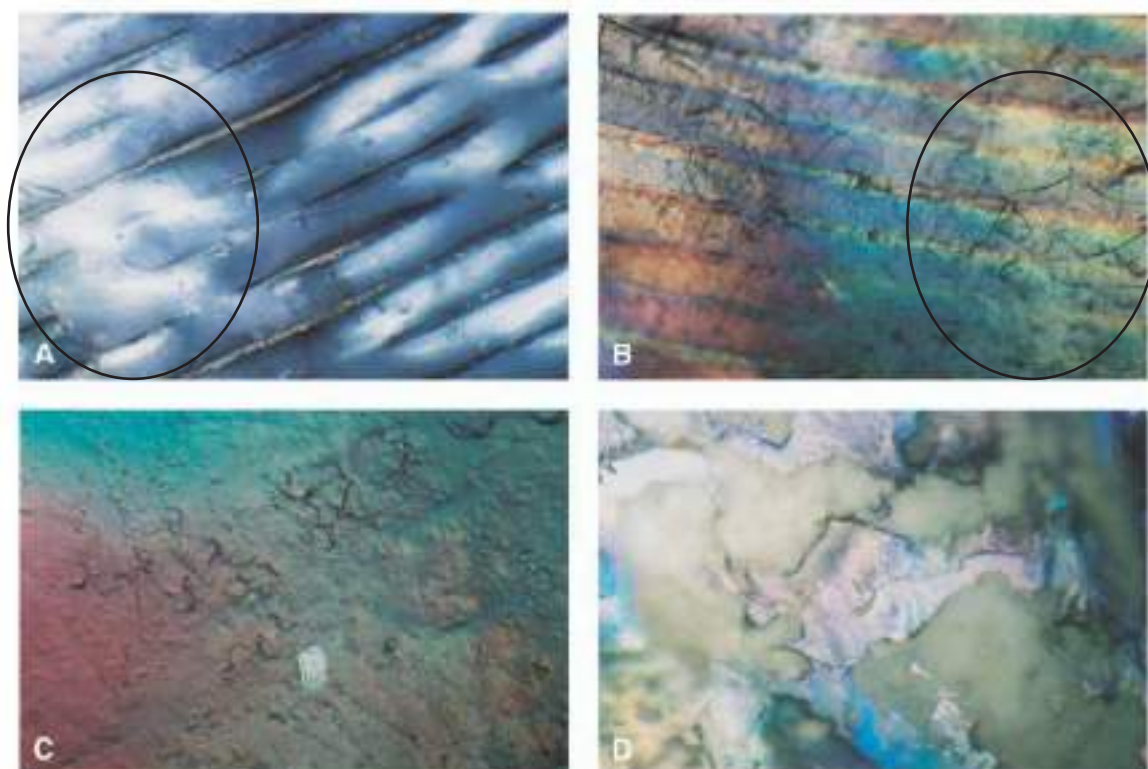


Figura 37 Immagine di luce polarizzata riflessa degli allineatori Invisalign dopo esposizione intra-orale. **A**, minima distorsione delle dentellature superficiali. **B**, cracking della superficie. **C**, assorbimento di tegumenti amorfi. **D**, regioni calcificate. Ingrandimento originale 20X.

Spettroscopia infrarossa FT-IR

La spettroscopia infrarossa FT-IR viene utilizzata per caratterizzare le variazioni della composizione molecolare indotte sulla superficie dell'allineatore. L'acquisizione dello spettro è effettuata con uno spettrometro FTIR (*Spectrum GX, Perkin-Elmer Corp, Norwalk, Conn*) dotato di un microscopio FTIR (*Multiscope, Perkin-Elmer*) operante nel range 4000-560 cm^{-1} , con risoluzione 4 cm^{-1} , 50 scansioni. Tutti gli spettri sono soggetti alla trasformazione di Kramer-Kronig per trasformarli in spettri di assorbanza.

L'analisi dei campioni ha confermato la struttura dell'1,6 esandiolo metilene difenil diisocianato. Lo spettro dei campioni recuperati mostra un film proteinico, assorbito irreversibilmente, principalmente composto da alcol, ammine e gruppi ammidici. Si ha anche la presenza di fosfati di calcio, a sottolineare la presenza di tegumenti calcificati, confermando così quanto osservato mediante le indagini in microscopia ottica.

SEM-EDX

Per effettuare l'analisi SEM, i campioni sono rivestiti con un film di carbonio ed analizzati con un microscopio elettronico a scansione (*Quanta 200, FEI, Hillsboro, Ore*) dotato di un sistema di microanalisi X (*Sapphire CDU, EDAX, Mahwah, NJ*). L'analisi degli elementi è eseguita con un voltaggio di accelerazione di 25kV, con corrente del raggio di 100 μA , ingrandimento 500 X con una finestra di campionamento di 0.26*0.26 mm. Il tempo di acquisizione è di 100 secondi, con 30-40% di tempo morto. L'analisi quantitativa della concentrazione, in termini di percentuale in peso degli elementi, è stata eseguita con analisi non standard e il numero atomico, l'assorbimento e la fluorescenza sono state corrette usando il software Genesis 3.5 (*EDAX, Mahwah*).

Dall'analisi SEM è emersa la presenza di calcio e fosforo nella regione calcificata dei campioni, insieme a sodio, potassio, zolfo e cloro.

Durezza Vickers (HV_{200})

La durezza Vickers per tutti i campioni, sia indossati/invecchiati che di riferimento, è stata testata usando un tester di micro-durezza (*HMV-2000, Shimadzu, Tokyo, Japan*) con un carico di 30 g ed un periodo di test di 15 secondi. Sono effettuate quattro misure su 3 segmenti dell'area buccale scelti in maniera random per ogni allineatore di ciascun gruppo (di riferimento e recuperati). Il test è limitato alle aree planari del segmento buccale per ragioni tecniche.

Si è evidenziata una sostanziale differenza nella durezza Vickers tra le aree buccali degli allineatori invecchiati intra-oralmente, in vivo, e quelle degli allineatori recuperati. Si ha un rapporto tra durezza degli allineatori recuperati e quella degli allineatori di riferimento pari a 5.2.

Valutazione della lisciviazione

Un ulteriore set di allineatori di riferimento e di allineatori recuperati, vengono invecchiati artificialmente mediante immersione in una soluzione etanolo – acqua, al 75% v/v di etanolo, per 2 settimane alla temperatura di 23°C. Le sostanze liscivate nella soluzione di immersione sono caratterizzate mediante una Gas cromatografia- spettrofotometria di massa

GC-MS con un'unità di GC-MS (*Saturn 2000, Varian, Palo Alto, Calif*) dotato di un rivelatore di ionizzazione ad impatto ionico. Approssimativamente, 10 ml dei campioni sono estratti con 10 ml di diclorometano HPLC, e l'estratto viene essiccato su solfato di sodio anidro. Una colonna PB-5 di lunghezza 30 metri è usata con gas carrier ad una portata di 30 cm/msec. Il programma impostato della colonna è 5 minuti a 40°C, 140°C (temperatura intermedia) ad una velocità di 5°C/min, 290° C (temperatura finale) a 10°C/min e 20 minuti di attesa.

L'analisi è condotta per stabilire l'eventuale lisciviazione dagli allineatori. I risultati ottenuti indicano l'assenza di lisciviazione dal materiale.

✓ **Impatto delle condizioni di invecchiamento sulle proprietà meccaniche del poliuretano termoplastico** [A. Boubakri et al., 2010]

Questo studio si occupa di indagare l'impatto delle condizioni di invecchiamento sul comportamento meccanico dei materiali in poliuretano termoplastico (TPU). In particolare, sono studiati gli effetti della temperatura e del tempo.

Come discusso precedentemente, il materiale studiato è il poliuretano termoplastico a base di policaprolattone copoliestere (sottoforma di pellets traslucidi e incolori) forniti dalla società MERQUINSA con referenza D11T92EM.

Misure gravimetriche

Per simulare le severe condizioni di esercizio del TPU utilizzato, si mette a punto una procedura di invecchiamento igrotermico accelerato, immergendo i campioni in grandi tinozze contenenti acqua distillata a tre diverse temperature: 25, 70 e 90°C. Si registra la variazione di peso, in funzione del tempo, per i campioni immersi. Prima dell'immersione i campioni vengono essiccati a 70°C per 48 ore per eliminare l'eventuale umidità assorbita durante l'immagazzinamento e successivamente vengono pesati.

Per misurare il rapporto di guadagno in peso, i campioni vengono periodicamente rimossi dall'acqua, asciugati con carta filtrante e poi pesati. I pesi vengono registrati con una bilancia elettronica di precisione pari a 0.1 mg.

L'assorbimento di acqua viene calcolato come segue:

$$M_t = \frac{W_t - W_0}{W_0} * 100$$

Dove:

W_0 : peso iniziale del campione essiccato;

W_t : peso del campione dopo il tempo di immersione t.

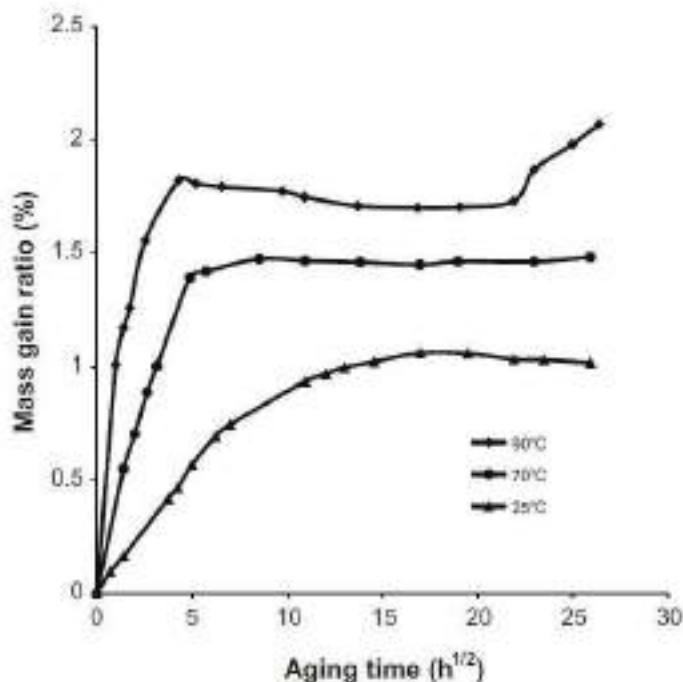


Figura 38 Assorbimento di acqua vs tempo di invecchiamento per TPU immerso a 25, 70 e 90°C.

Nella Figura 38 è riportato l'aumento in peso (%) in funzione del tempo di invecchiamento ($h^{1/2}$) dei campioni. Ciascun punto è dato dalla media dei valori ottenuti per 5 campioni. Generalmente, le curve di assorbimento dei polimeri sono conformi alla diffusione di tipo Fickiano nel tratto iniziale del processo di assorbimento; i coefficienti di diffusione soddisfano la seguente equazione secondo la seconda legge di Fick:

$$\frac{M}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left[\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2}\right]$$

Dove:

D: coefficiente di diffusione;

L: spessore del campione;

t: tempo di immersione;

M_{∞} : valore di equilibrio della diffusione di acqua.

Per valori di $(M/M_{\infty}) < 0.6$ è utilizzabile la seguente formula semplificata:

$$\frac{M}{M_{\infty}} = \left(\frac{4}{L\sqrt{\pi}}\sqrt{D}\right)\sqrt{t}$$

Come mostrato nella Figura 38, possono essere distinti tre stadi:

- 1) Stadio 1: dominio Fickiano. Le curve mostrano una relazione lineare tra la velocità di assorbimento e la radice quadrata della durata di immersione. Tale stadio è utilizzato per determinare il coefficiente di diffusione. Questo comportamento corrisponde alla diffusione delle molecole di acqua nei campioni di TPU che è caratterizzato da un rapido aumento del peso del campione col tempo.
- 2) Stadio 2: dominio non Fickiano. Il livello di saturazione dipende dalla temperatura di immersione.

- 3) Stadio 3: questo stadio caratterizza i campioni di TPU immersi a 90°C che mostrano un ulteriore aumento del peso dopo circa 20 giorni di immersione. L'aumento in peso è attribuibile alle microfrazture che si generano una volta superato il limite di saturazione, che inducono una maggiore diffusione di acqua nei pori. Le macrofratture sono riscontrabili visivamente sui campioni immersi a 90°C, quando l'aumento in peso è pari al 2% (Figura 39).

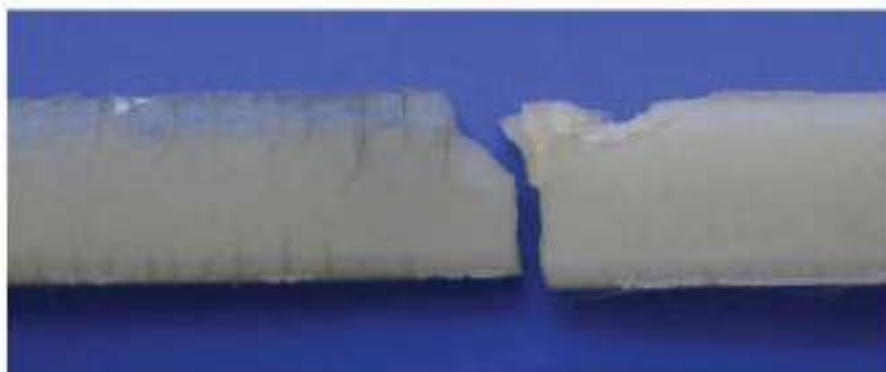


Figura 39 Degradazione del TPU dopo 30 giorni di invecchiamento igrotermico a 90°C

Dallo stato iniziale lineare della curva di assorbimento di acqua, in funzione della radice quadrata del tempo, si determina il coefficiente di diffusione D , che può essere espresso con una relazione di tipo Arrhenius (vedi Figura 33):

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Dove:

D_0 : costante;

E_a : energia di attivazione;

R : costante universale dei gas;

T : temperatura.

Allo stesso modo l'assorbimento in condizioni di equilibrio (stadio 2) si può esprimere come:

$$M_\infty = M_{(\infty,0)} \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right)$$

Dove:

$M_{(\infty,0)}$: costante;

ΔH_s : entalpia di mescolamento.

Nella figura successiva vengono riportati gli andamenti del $\ln D$ e del $\ln(M_\infty)$ in funzione dell'inverso delle temperatura.

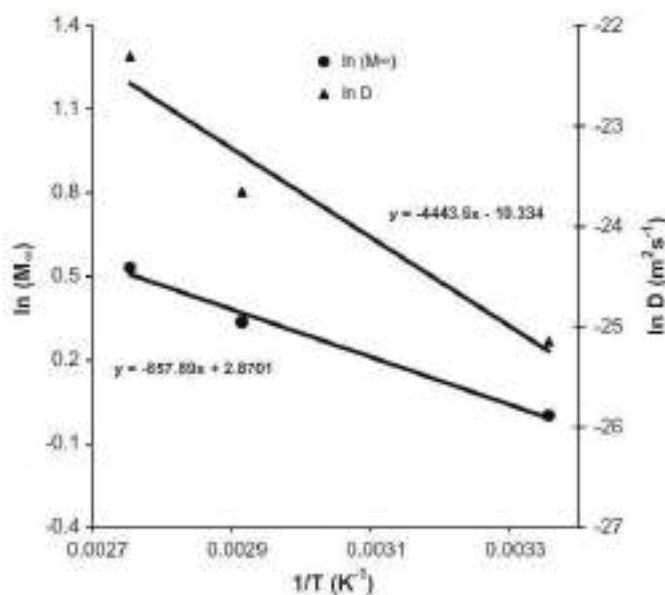


Figura 40 Diagramma di Arrhenius per il coefficiente di diffusione e dell'assorbimento di equilibrio.

L'andamento è lineare per entrambe le grandezze. Dalla pendenza di ciascuna retta si possono ricavare: a) il valore dell'energia di attivazione considerando la retta del coefficiente di diffusione; b) l'entalpia di mescolamento considerando quella dell'assorbimento di equilibrio.

Nella Tabella 9 sono riportati i coefficienti di diffusione, il tempo necessario per raggiungere l'equilibrio e l'assorbimento di equilibrio per i campioni alle diverse temperature (25, 70 e 90°C, rispettivamente).

Temperature (°C)	25	70	90
Diffusion coefficient D ($m^2 s^{-1}$)	1.2×10^{-11}	5.3×10^{-11}	20.6×10^{-11}
Equilibrium stage (h)	170	64	16
Equilibrium uptake M_{∞} (%)	1	1.4	1.7

Tabella 9 Coefficienti di diffusione, stadio di equilibrio ed assorbimento di equilibrio delle molecole di acqua nei campioni di TPU.

Si osserva che la temperatura influisce significativamente su tutti i parametri riportati in Tabella; il coefficiente di diffusione aumenta con la temperatura così come l'assorbimento di equilibrio (M_{∞}). Il tempo necessario per arrivare all'equilibrio diminuisce con l'aumentare della temperatura perché si ha un'accelerazione del processo diffusivo. La penetrazione di acqua all'interno dei campioni provoca uno swelling dei campioni stessi; al di sotto del livello di saturazione, il guadagno in peso è legato all'assorbimento di umidità a cui consegue il fenomeno della plastificazione. Quest'ultimo fenomeno provoca delle modifiche nella struttura interna del materiale, indebolendo e/o distruggendo i legami secondari tra le catene responsabili della coesione del materiale. Pertanto, si può concludere dicendo che l'acqua diminuisce la coesione meccanica del TPU.

Comportamento a trazione

Il test di trazione è condotto utilizzando una macchina universale ad una velocità di crosshead di 10 mm/min e lavorando a temperatura ambiente (25°C). Per effettuare la prova,

la dimensione dei campioni viene stabilita dalla norma NF ISO 527-2 standard. Tutti i campioni vengono testati tre volte per ciascuna condizione.

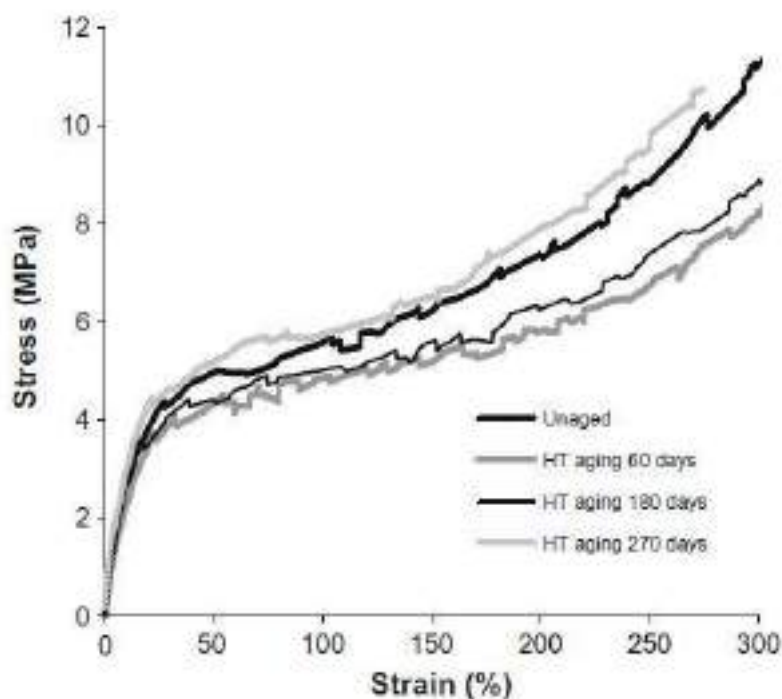


Figura 41 Evoluzione della curva di trazione per TPU igrotermicamente invecchiato a 25°C a diversi tempi di immersione

La Figura 41 riporta il diagramma sforzo-deformazione per i campioni di TPU invecchiati a 25°C, a diverse stagionature, fino a 9 mesi (270 giorni). Tutte le curve mostrano lo stesso andamento, e sono individuabili due zone: la parte iniziale lineare, usata per determinare il modulo elastico del materiale, e la seconda parte, corrispondente al comportamento visco-elastico del materiale.

Aging time (day)	0	8	15	24	60	180	270
HT aging at 25 °C	37 7.3	-	-	-	31 5.8	36 6.3	48 7.9
HT aging at 70 °C	37 7.3	-	-	-	31 5.9	40 5.4	40 -
HT aging at 90 °C	37 7.3	34 6.4	25 6.1	23 -	-	-	-

Tabella 10 Variazione delle proprietà meccaniche del TPU vs il tempo di invecchiamento

Nella Tabella 10 sono riportati i valori numerici del modulo di trazione e dello sforzo in prossimità del 200% di allungamento del campione. La variazione delle proprietà meccaniche è attribuibile alla penetrazione dell'acqua all'interno della struttura polimerica del campione. Infatti, la diffusione dell'acqua, soprattutto nella fase amorfa, aumenta la flessibilità delle catene polimeriche. La Figura 42 mostra il fenomeno della plastificazione su campioni di TPU causato dalla diffusione delle molecole di acqua.



Figura 42 Fenomeno della plastificazione del TPU: (a) campione non invecchiato, (b) campione invecchiato igrotermicamente a 90°C per 15 giorni.

Per gli allineatori immersi a 25°C per 60 giorni, si osserva un piccolo incremento delle proprietà di resistenza a trazione, attribuibile alla riorganizzazione delle catene macromolecolari dovuto al fenomeno della plastificazione nel lungo tempo di immersione.

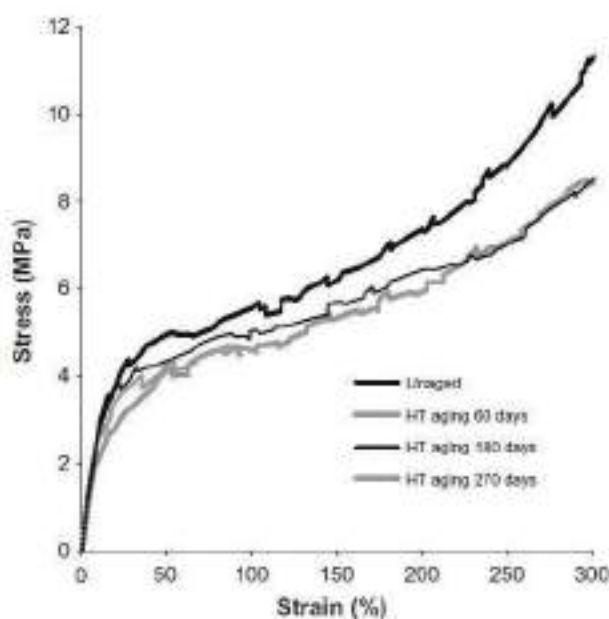


Figura 43 Evoluzione della curva di trazione del TPU igrotermicamente invecchiato a 70°C a diversi tempi di immersione.

La Figura 43 mostra il diagramma sforzo-deformazione per i campioni di TPU invecchiati a 70°C a diverse stagionature, fino a 9 mesi. È possibile notare come le proprietà meccaniche del TPU variano in funzione del tempo di invecchiamento; in particolare, dopo 9 mesi, in seguito al fenomeno della plastificazione, si ha un notevole cambiamento del comportamento sforzo-deformazione. Si osserva, infatti, una diminuzione significativa della proprietà meccaniche, dello sforzo di trazione e dell'allungamento. La riduzione stimata, in termini di sforzo di trazione, è pari al 23% e più del 70%, per condizioni di allungamento pari al 100%.

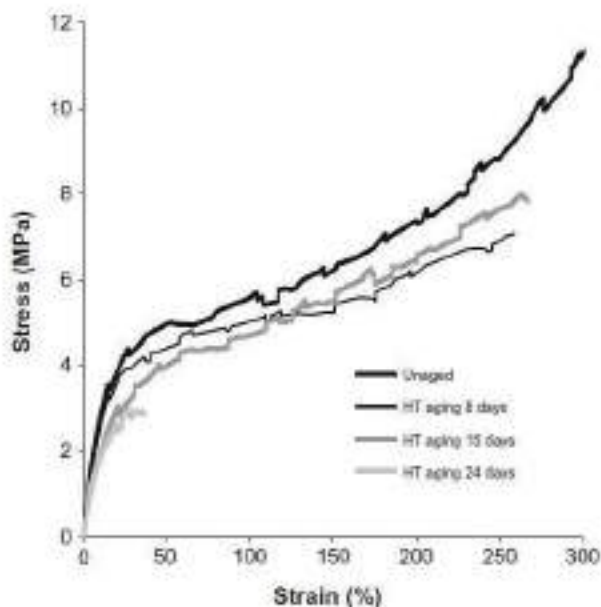


Figura 44 Evoluzione della curva di trazione del TPU igrotermicamente invecchiato a 90°C a diversi tempi di immersione

Dalla curva sforzo-deformazione per i campioni invecchiati a 90°C per 24 giorni, riportata in Figura 44, si nota come le proprietà meccaniche, in termini di modulo di trazione e sforzo al 200% di allungamento, sono notevolmente influenzate dalla temperatura. In particolare, si ha la rottura del campione in prossimità di un allungamento pari al 36%. La riduzione stimata dello sforzo di trazione e del modulo elastico, al 200% di allungamento, è pari rispettivamente al 39% e 37% dopo soli 24 giorni. Come si vede in Figura 44, l'invecchiamento igrotermico a 90°C ha un impatto sul deterioramento delle proprietà meccaniche; infatti, sulla superficie del campione si possono osservare delle fessure dopo soli 20 giorni di immersione (come mostrato in Figura 39).

In conclusione, si può affermare che più è alta la temperatura più importanti sono le degradazioni che coinvolgono le proprietà meccaniche.

Analisi dinamico meccanica

L'analisi dinamico-meccanica è usata per determinare il modulo elastico dei materiali. Tale modulo elastico è dato da un modulo di memoria (E'), che corrisponde all'immagazzinamento e al rilascio di energia potenziale durante la deformazione periodica. L'apparato usato per questa prova è un visco-analizzatore *Metravib VA4000*, utilizzando parametri sperimentali appropriati in base alle linee guida, con una frequenza di oscillazione costante di 5 Hz ed un'ampiezza prescritta di $5 \cdot 10^{-3}$ mm. La temperatura varia da -80°C a 150°C ad una velocità di 5°C/min. La dimensione dei campioni è di 20 mm*10 mm*4 mm.

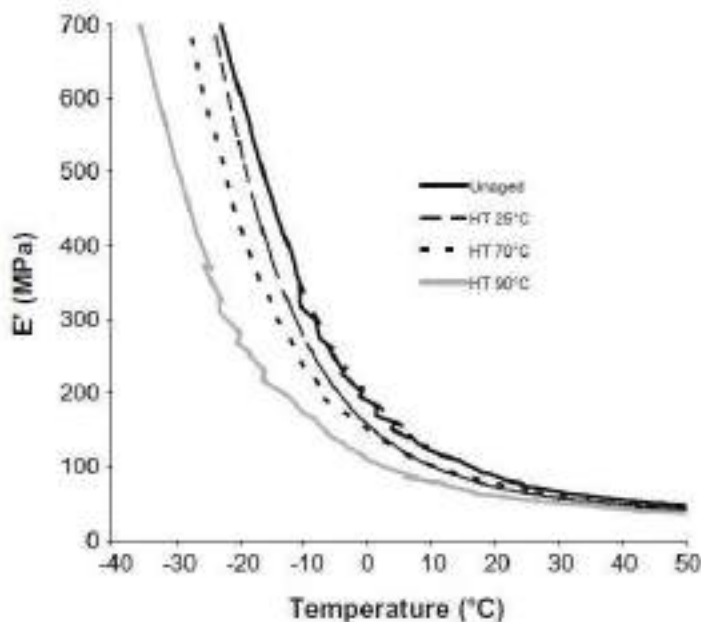


Figura 45 Variazione del modulo di memoria del TPU in funzione della temperatura per invecchiamento igrotermico di 15 giorni

In Figura 45 è riportato il modulo di memoria (E') nel range di temperatura $-40^{\circ}\text{C} - 50^{\circ}\text{C}$, che ci permette di ottenere informazioni sulla temperatura di transizione vetrosa del campione, che risulta di circa -5°C . dal grafico è possibile notare come il modulo di memoria per l'invecchiamento igrotermico diminuisce con l'aumentare della temperatura, e questo è particolarmente visibile per i campioni invecchiati a 90°C rispetto a quelli invecchiati a 25°C e 70°C . Per esempio, alla temperatura di -5°C , il valore di E' del campione invecchiato per 15 giorni a 90°C arriva a valori di 138 MPa, e questo valore corrisponde ad una diminuzione del modulo di memoria, rispetto al campione non invecchiato, pari al 47%. Tale diminuzione è significativamente più alta rispetto a quella registrata nei campioni invecchiati a 70°C e 25°C , che diminuiscono del 32% e del 20% rispetto ai corrispondenti campioni tal quali. Questo andamento indica un aumento sia della flessibilità che della mobilità delle catene di TPU dovuto al fenomeno della plastificazione, a seguito dell'invecchiamento igrotermico.

Microscopia elettronica a scansione (SEM)

I campioni rimossi dalla soluzione di immersione, vengono risciacquati con acqua distillata ed asciugati in aria. L'analisi SEM è stata effettuata utilizzando un microscopio elettronico a scansione *ZEISS DSM 982 GEMINI*. La superficie di contatto del campione è rivestita con Au-Pt ($3\ \mu\text{m}$). Si usa una tensione di 5 kV. Con tale analisi si vuole investigare la degradazione delle proprietà meccaniche, a conferma di quanto discusso in precedenza.

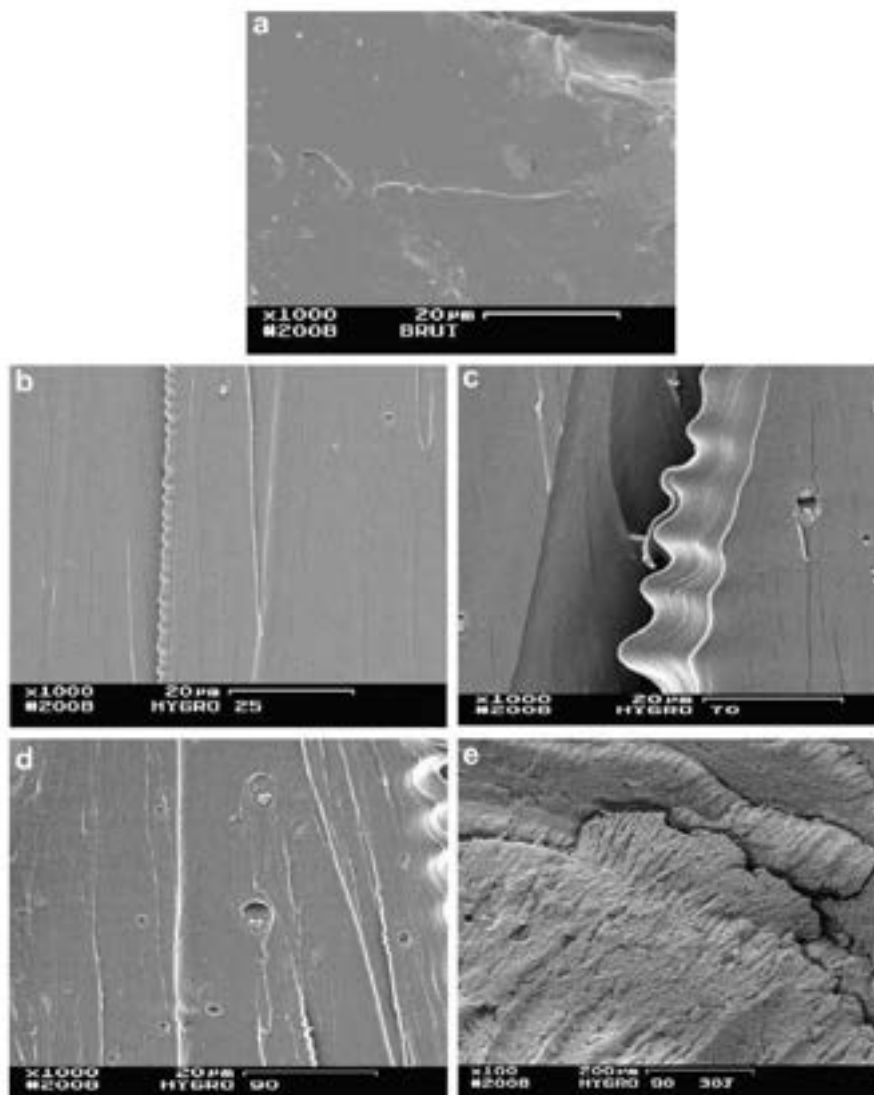


Figura 46 Immagine SEM della superficie di frattura del TPU a varie condizioni: (a) Non Invecchiato. (b) Invecchiamento igrotermico a 25°C per 15 giorni. (c) Invecchiamento igrotermico a 70°C per 15 giorni. (d) Invecchiamento igrotermico a 90°C per 15 giorni. (e) Invecchiamento igrotermico a 90°C per 30 giorni.

La Figura 46 mostra le micrografie SEM relative alle superfici di frattura dei diversi campioni, non invecchiati e invecchiati a diverse temperature. Apparentemente, la superficie di frattura del campione di TPU non invecchiato (Figura 46a)) è relativamente liscia se comparata con quella degli altri campioni. Con l'aumentare della temperatura di invecchiamento, si ha la formazione di piccoli vuoti sulla superficie, il cui numero varia con la temperatura stessa. In particolare, quando la temperatura di invecchiamento è di 90°C, il diametro dei vuoti diventa più grande e la superficie diventa ruvida. La morfologia del campione di TPU invecchiato a 90°C per 30 giorni (Figura 46e)) mostra delle fessure indicanti un'elevata cinetica di degradazione in queste severe condizioni.

Effetto dell'invecchiamento termico

Per spiegare meglio la degradazione osservata per il TPU, si effettua un invecchiamento termico uguale per i campioni alla temperatura di 70°C e 90°C a differenti tempi.

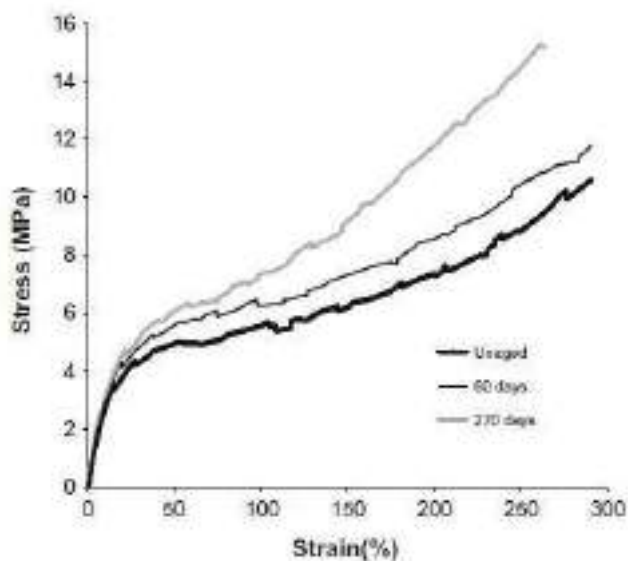


Figura 47 Evoluzione della curva di trazione per TPU termicamente invecchiato a 70°C

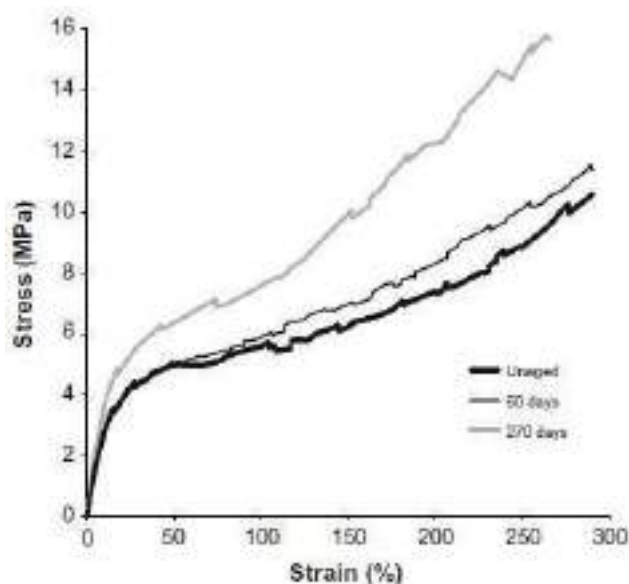


Figura 48 Evoluzione della curva di trazione del TPU invecchiato termicamente a 90°C

Le Figure 47 e 48 rappresentano il diagramma sforzo-deformazione per TPU invecchiato termicamente. Si vede un continuo aumento del modulo con il tempo di invecchiamento. Il modulo passa da 37 a 51 MPa e lo sforzo, al 200% di allungamento, va da 7 a 12 MPa dopo 270 giorni di invecchiamento alla temperatura di 70°C. Simile variazione è osservata nel campione invecchiato alla temperatura di 90°C. Se consideriamo un tempo di invecchiamento breve, l'aumento delle proprietà per alti valori dell'allungamento indica un irrigidimento del materiale in seguito al desorbimento dell'acqua. L'aumento della proprietà ad un lungo tempo di invecchiamento (9 mesi) è attribuibile a reazioni di ossidazione interne al polimero, che provocano una ricombinazione molecolare. L'invecchiamento termico porta alla formazione di radicali liberi, aumentando il grado di reticolazione all'interno del materiale. In conclusione, il processo di invecchiamento causa variazioni significative delle proprietà meccaniche con aumento del modulo e dello sforzo di trazione del TPU. Con l'invecchiamento igrotermico, invece, si ha la degradazione del materiale soprattutto a

temperature più alte, poiché la temperatura attiva il fenomeno della diffusione dell'acqua all'interno del polimero e accelera la sua degradazione, avendo quindi un effetto negativo sul comportamento del TPU.

✓ **Indagini sull'invecchiamento igrotermico del materiale termoplastico poliuretano** [A. Boubaki et al., 2009]

Lo scopo di tale studio è valutare l'impatto dell'invecchiamento igrotermico accelerato del poliuretano termoplastico (TPU) sulle sue proprietà meccaniche, tribologiche e termiche. Si studia, inoltre, la reversibilità delle proprietà meccaniche e fisiche dopo l'esposizione all'umidità. Il materiale analizzato è il poliuretano termoplastico a base di policaprolattone copoliestere, fornito sotto forma di pellets traslucidi e incolori commercializzati da MERQUINSA, secondo la norma D11T92EM. Questo materiale è ottenuto essiccando i pellets in forno a 110°C per 2 ore, mediante processo di stampaggio ad iniezione in accordo con la ISO standard 527-2 tipo 1A.

Nella Tabella 11 sono riportate le principali proprietà del TPU considerato.

Density	1200 kg/m ³
Withdrawal with the molding	0.2%
Minimum temperature service	-30 °C
Maximum temperature service	110 °C
Melting range	180-190 °C
Vicat softening point	125 °C
Hardness	90 Shore A
Stress at 100% of strain	> 12 N/mm ²
Breaking strength	> 40 N/mm ²
Breaking strain	> 430%

Tabella 11 Principali proprietà del TPU studiato

Test dell'invecchiamento igrotermico: assorbimento di acqua

I campioni di TPU vengono immersi in grandi tinozze con acqua distillata alla temperatura di 70°C per accelerare il processo di diffusione e simulare condizioni di esercizio severe. Alcuni campioni vengono essiccati per 48 ore alla temperatura di 70°C per valutare l'influenza dell'essiccamento sull'assorbimento dell'umidità. L'immersione dura 6 mesi durante i quali si registra la variazione del peso dei campioni immersi in funzione del tempo. Per effettuare le misure i campioni vengono estratti dall'acqua periodicamente, asciugati con carta filtrante per rimuovere l'acqua superficiale e pesati mediante bilancia elettronica con accuratezza 0,1 mg.

Il guadagno in peso è definito come segue:

$$W_g = \frac{W_t - W_0}{W_0} * 100$$

Dove:

W_t : peso del campione al tempo di immersione t ;

W_0 : peso iniziale del campione.

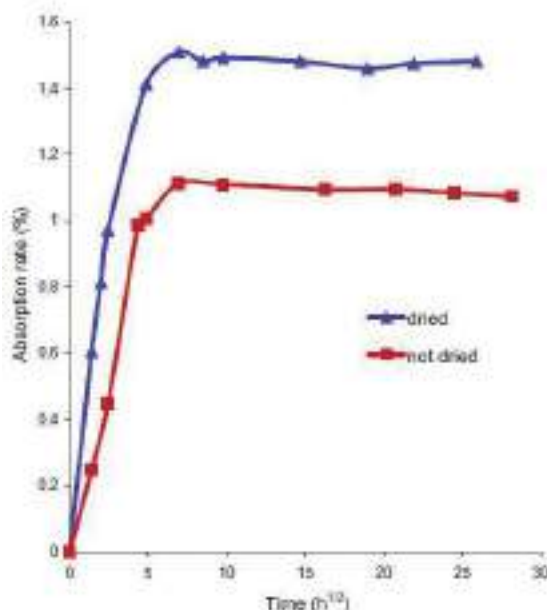


Figura 49 Curva di assorbimento di acqua del TPU: campioni essiccati e non essiccati

Come si può osservare dalle curve di assorbimento di acqua in Figura 49, i campioni essiccati e non essiccati presentano un andamento simile. Si distinguono due domini:

1. Dominio Fickiano: per valori di $\sqrt{h} \leq 7.5$, la curva mostra una relazione lineare tra velocità di assorbimento di acqua e la radice quadrata della durata dell'immersione. Tale stadio lineare è usato per determinare il coefficiente di diffusione (D) dell'acqua all'interno delle zone amorfe del polimero (vedi Tabella 12). La velocità con la quale si raggiunge il plateau di equilibrio dipende dallo spessore del campione, dalla cinetica di diffusione e dalla temperatura.

Sample	Dried	Not-dried
Diffusion coefficient D (m ² /s)	6.66×10^{-11}	2.37×10^{-11}

Tabella 12 Coefficienti di diffusione dell'acqua distillata nel TPU

Per i campioni essiccati il coefficiente di diffusione è tre volte più grande di quello dei campioni non essiccati e, di conseguenza, accelera la cinetica di assorbimento di acqua. Il processo di assorbimento di acqua comporta la riorganizzazione della struttura del polimero in seguito alla rottura di legami idrogeno intramolecolari ed un aumento del volume libero che rimane intrappolato nella struttura, con conseguente aumento del coefficiente di diffusione.

2. Dominio non Fickiano: per $\sqrt{h} > 7.5$, la saturazione viene raggiunta dopo circa 48 ore di immersione. La massima quantità di acqua assorbita (saturazione) è di circa 1.11 e 1.51 rispettivamente per i campioni non essiccati ed essiccati. La differenza tra i due è dovuta all'acqua assorbita durante lo stoccaggio del TPU.

In accordo con la teoria di Fick, la variazione dell'assorbimento di acqua rispetto al tempo si può esprimere con l'equazione semplificata riportata di seguito, soprattutto per breve tempo di invecchiamento e se $\frac{m_t}{m_\infty} \leq 0,6$.

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{4}{e} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

Dove:

m_t : massa assorbita al tempo t ;

m_∞ : massa assorbita all'equilibrio;

e : spessore del campione;

D : coefficiente di diffusione.

Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

Usando la calorimetria differenziale a scansione (*DSC Netzsch 204 F1 Phoenix Instrument*), si misurano le proprietà termiche del TPU nel range di temperatura [-100°C – +25 °C] con una velocità di scansione di 3°C/min sotto flusso di azoto. I campioni pesano approssimativamente 3±2 mg. Si determina la temperatura di transizione vetrosa come intersezione della linea di base con la tangente al punto di flesso della curva della capacità termica.

Sample	Tg (°C)
Dried TPU	+0.3
Unaged TPU	-2.3
Aged TPU	-40.9

Tabella 13 Variazione della temperatura di transizione vetrosa (T_g) per TPU non invecchiato, invecchiato ed essiccato

Dalla Tabella 13, si può osservare come la temperatura di transizione vetrosa diminuisca nel passaggio dai campioni essiccati a quelli invecchiati. Tale diminuzione è attribuibile a diversi fenomeni, quali la degradazione dovuta allo swelling del materiale in seguito ad assorbimento di acqua; la diffusione delle piccole molecole di acqua portano ad un aumento della flessibilità e della mobilità delle catene polimeriche e quindi si ha la plastificazione del materiale stesso. La diminuzione della temperatura di transizione vetrosa si ha anche in seguito all'invecchiamento per immersione in acqua distillata prima della saturazione. Nel nostro caso, la determinazione della temperatura di transizione vetrosa non è influenzata dalla degradazione termica e dal desorbimento di acqua durante l'analisi. Questo può essere associato al fatto che il poliuretano ha una temperatura di transizione vetrosa più bassa della temperatura ambiente.

Spettroscopia infrarossa FT-IR

Lo spettro, realizzato con uno spettrometro Perkin-Elmer, è costituito da 24 scansioni nel range 4000-400 cm^{-1} con una risoluzione di 4 cm^{-1} . Il campione è utilizzato in forma di pastiglia (2 mg di campione e 200 mg di KBr).

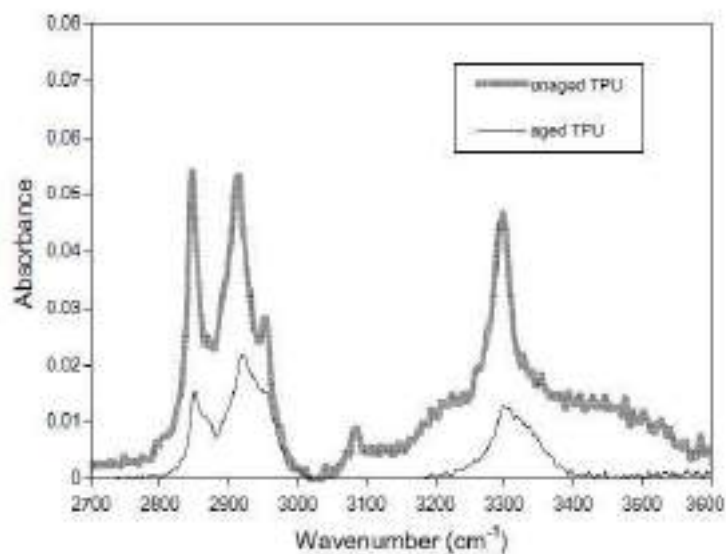


Figura 50 Spettro FTIR nella regione $2800\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ per TPU invecchiato e non invecchiato

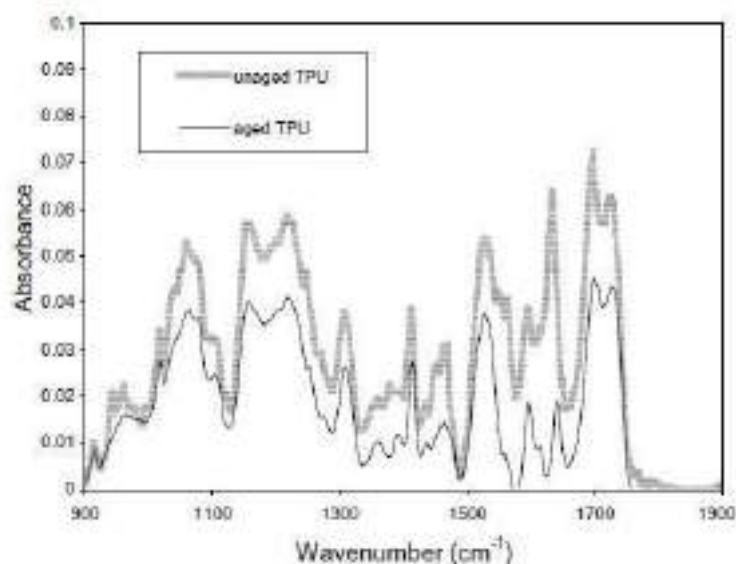


Figura 51 Spettro FTIR nella regione $1000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ per TPU invecchiato e non invecchiato

Il segmento rigido del TPU contiene legami N-H e C=O, che interagiscono e formano legami idrogeno intermolecolari. Nello spettro ci sono due regioni IR di interesse: N-H ($2800\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$) e C=O ($1000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$). Entrambi i picchi di assorbimento N-H e C=O sono dati, rispettivamente, dal contributo della sovrapposizione di bande dei loro gruppi liberi e di quelli legati all'idrogeno. La Figura 50 mostra lo spettro FTIR nella regione $2800\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ per il TPU invecchiato e non invecchiato: il picco maggiore si ha a 3300 cm^{-1} dovuto all'assorbimento dello stretching vibrazionale del legame N-H; i picchi a 2920 cm^{-1} e a 2850 cm^{-1} sono interessanti e sono attribuibili allo stretching del legame C-H₂ e C-H. Gli spettri per il TPU invecchiato e non invecchiato sono simili anche se si può osservare una diminuzione delle concentrazioni del gruppo carbonile libero e legato all'idrogeno per il campione invecchiato. Un andamento simile è presente anche in Figura 51: è evidente il picco dell'assorbimento del carbonile per il TPU non invecchiato che può essere attribuito allo stretching vibrazionale del carbonile libero a 1730 cm^{-1} ed allo stretching del carbonile legato all'idrogeno a 1700 cm^{-1} . Lo spettro mostra anche delle bande per i gruppi C-N, C-H,

C-O e lo stretching per C-O-C a 1530 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} e 1160 cm^{-1} . La principale differenza tra gli spettri del campione invecchiato e non invecchiato è l'intensità delle bande che diminuisce per i campioni invecchiati; l'inizio della scomparsa di tali bande indica che con l'invecchiamento igrotermico si hanno modifiche strutturali, quali la scissione della catena, ed effetti negativi sulla resistenza meccanica del materiale.

Prova di trazione

Il test è eseguito con una macchina *LLOYD* al fine di valutare l'influenza dell'invecchiamento sulle proprietà meccaniche del TPU. I campioni hanno dimensioni in accordo con la NF ISO 527-2 (vedi Figura 52) e sono testati a temperatura ambiente con una velocità di crosshead di 10 mm/min. Si riporta la media di tre misure eseguite per ciascuna condizione.

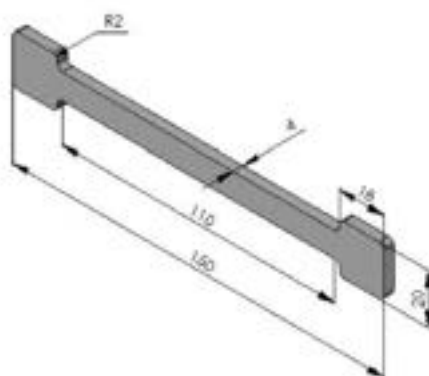


Figura 52 Dimensioni del campione per la prova di trazione (lunghezza del campione 150 mm; lunghezza tra i due attacchi 110 mm; larghezza 10 mm; spessore 4 mm).

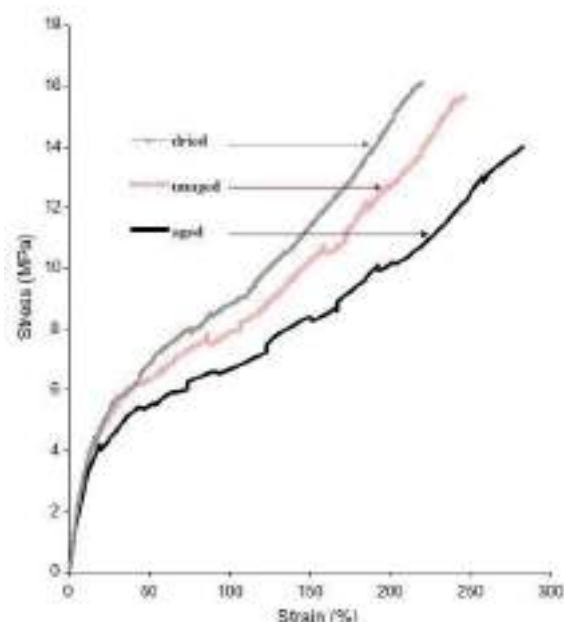


Figura 53 Curva di trazione per il TPU essiccato, invecchiato e non invecchiato.

Nella Figura 53 è mostrata la curva di trazione per i nostri campioni in cui si possono distinguere due zone: il primo tratto lineare, usato per determinare il modulo elastico del materiale, e il secondo tratto corrispondente al comportamento visco-elastoplastico del TPU. In Tabella 14 sono sintetizzate le proprietà meccaniche dei campioni.

Sample	Young's modulus (MPa)	Stress at 100% strain (MPa)	Stress at 200% strain (MPa)
Dried TPU	41 ± 2	8.8 ± 0.4	14.7 ± 0.7
Unaged TPU	39 ± 2	7.8 ± 0.3	12.6 ± 0.6
Aged TPU	33 ± 2	6.6 ± 0.3	10.1 ± 0.5

Tabella 14 Proprietà meccaniche del TPU essiccato, invecchiato e non invecchiato

Le proprietà meccaniche sono influenzate negativamente dall'invecchiamento igrotermico; infatti, il modulo di Young e lo sforzo, al 200% di allungamento, diminuiscono. Questo può essere attribuito all'ingresso dell'acqua nella struttura polimerica che comporta una diminuzione nella resistenza del materiale. D'altro canto, essiccare il TPU non invecchiato migliora le proprietà meccaniche poiché diminuisce il numero di molecole di acqua diffuse nel campione durante l'immersione e porta ad una diminuzione della flessibilità delle catene di TPU.

Test di abrasione

Con l'uso di una pin-on machine adattata (*Metkon, Grinder-Polisher Instrument*), vedi Figura 54, i campioni rettangolari di dimensione 10*10*4 mm sono posti a contatto con un foglio di SiC 240 grit fissato su un disco rotante con una velocità costante di 0.36 m/s ed un carico applicato di 5 N per valutare la variazione delle proprietà tribologiche. La durata del test varia nell'intervallo 1-5 minuti ed è eseguito a temperatura ambiente, utilizzando un lubrificante per evitare lacerazioni del foglio abrasivo. Per avere un test riproducibile si usa, per ogni campione, un nuovo foglio abrasivo. Con una bilancia si valuta il peso dei campioni prima e dopo il test, e tale risultato è dato dalla media di tre misure per ciascun campione. La variazione nella velocità di usura è minore del 5%.

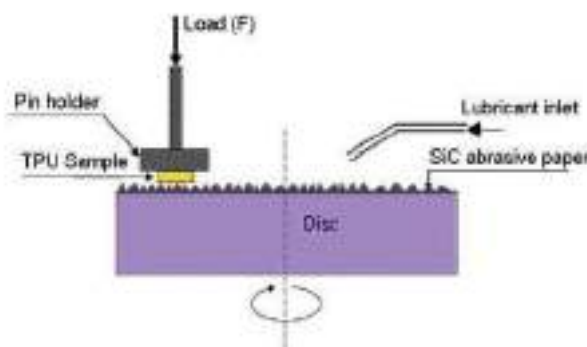


Figura 54 Illustrazione schematica della macchina pin-on usata

La velocità di usura si calcola come segue:

$$\text{Wear rate ratio} = \frac{m_0 - m_t}{m_0} * 100$$

Dove:

m_0 : massa iniziale al tempo zero;

m_t : massa del campione al tempo di abrasione t.

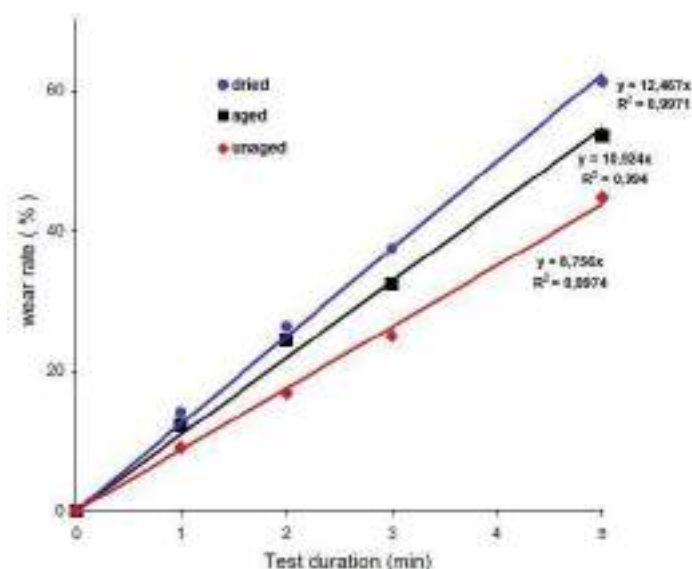


Figura 55 Effetto dell'invecchiamento e dell'essiccazione sulla resistenza all'usura del TPU

Nella Figura 55 è riportata la velocità di usura in funzione del tempo di durata del test. I dati, che si dispongono in modo tale da avere una variazione lineare, possono essere fittati con una regressione lineare i cui coefficienti di determinazione variano da 0.994 a 0.997. Dalle equazioni delle regressioni lineari si vede come la pendenza, per i campioni di TPU invecchiati ed essiccati, diventi più ripida rispetto ai campioni non invecchiati; dopo 5 minuti infatti, la velocità di abrasione è aumentata del 20% per i campioni invecchiati e del 38% per quelli essiccati. Ciò permette di concludere che l'invecchiamento igrotermico porti ad una diminuzione della resistenza all'usura del TPU, in seguito alla penetrazione di acqua nella struttura polimerica che comporta una plastificazione del materiale stesso. Anche essiccando i campioni si ha una diminuzione della resistenza all'usura poiché, rimuovendo l'acqua presente nel materiale, si va ad aumentare il volume vuoto interno, creando delle porosità che favoriscono l'indebolimento e quindi la distruzione del materiale.

Reversibilità dell'invecchiamento igrotermico del TPU

Dopo un'immersione di 6 mesi, i campioni di TPU sono essiccati a 70° C per 48 ore.

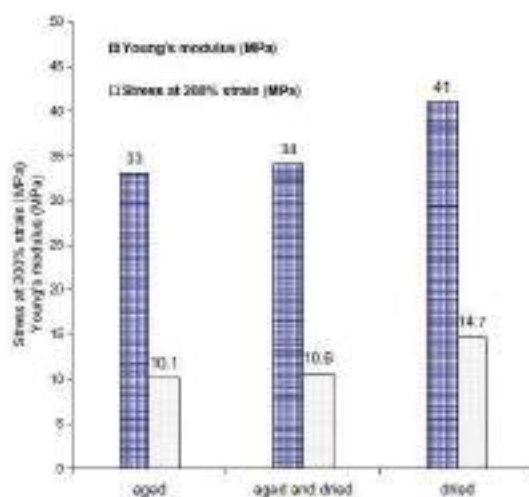


Figura 56 Confronto dei moduli di Young e dello sforzo al 200% di allungamento per il TPU essiccato, invecchiato ed invecchiato-essiccato

Come si osserva dalla Figura 56 non si hanno variazioni delle proprietà meccaniche per i campioni invecchiati e quelli invecchiati-essiccati, sebbene quest'ultimi mostrano proprietà meccaniche diverse dai campioni sottoposti a solo essiccamento. Tali differenze sono da ricercarsi proprio nell'invecchiamento igrotermico, in cui si ha la degradazione irreversibile del polimero. A causa dell'ingresso di acqua nella struttura polimerica si ha dapprima un rigonfiamento dello stesso e poi la plastificazione del materiale (vedi Figura 57), con rottura dei legami secondari, aumento della mobilità delle catene e di conseguenza una diminuzione delle proprietà meccaniche.

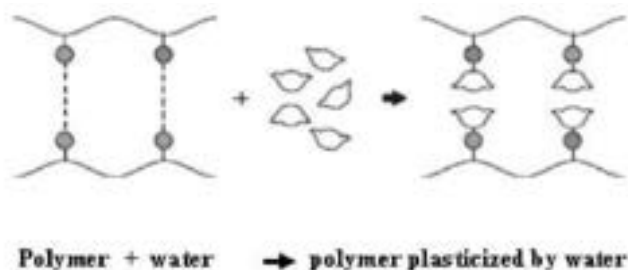


Figura 57 Distruzione dei legami secondari del polimero dalla diffusione di molecole di acqua

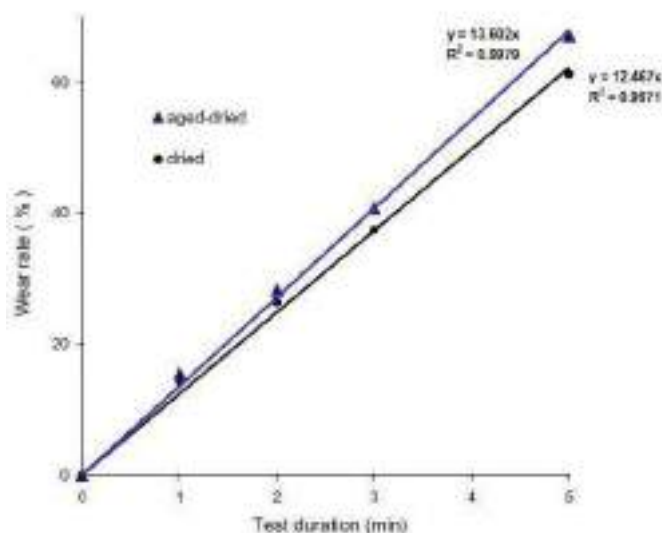


Figura 58 Effetto dell'essiccamento sulla resistenza all'usura del TPU invecchiato

La degradazione del materiale polimerico è evidente anche se si considera la resistenza all'usura, che diminuisce sia per i campioni essiccati che per quelli invecchiati-essiccati. In particolare, la velocità di usura è maggiore per i campioni che sono stati essiccati dopo l'invecchiamento igrotermico, e questo è legato all'ingresso dell'umidità nel campione che va a degradare la struttura polimerica. Si può concludere, pertanto, che l'invecchiamento igrotermico è un fenomeno irreversibile.

- ✓ **Rilassamento dinamico degli stress di materiali termoplastici ortodontici in un ambiente orale simulato [D. Fang et al., 2013]**

In questo studio si valuta il rilassamento dinamico degli stress per 5 materiali termoplastici ortodontici commerciali (vedi Tabella 15), mantenuti sia in un ambiente intra-orale simulato

(37°C) che in condizioni atmosferiche (20°C). In particolare, i campioni vengono posti in un bagno termostato, realizzato ad hoc per tale studio (vedi Figura 59).

Product name	Thickness	Manufacturer	Item number	Component (MSDS)*
Erkodur	1.0 mm	Erkodent Erich Kopp, Pfalzgrafenweiler, Germany	821210	Polyethyleneterephthalat-Glycol Copolyester (PETG)
Bolon	1.0 mm	Drevo Dentamid, Unna, Germany	D-42396	Polyethylene terephthalate
Mocel ^b	1.0 mm	Ortho Organizers Inc., Carlsbad, CA, USA	2032-061	Copolyester
Keystone ^b	1.0 mm	Keystone Industries, Myerstown, PA, USA	9618060	Copolyester
Duran	1.0 mm	Scheu-dental, Iserlohn, Germany	3416	PETG

* Component as obtained from the manufacturers' Material Safety Data Sheet.

^b The name of manufacturer is used as no specific product name is found.

Tabella 15 Caratteristiche e descrizione dei materiali usati in questo studio

Tutti i campioni sono preparati in accordo con la ISO standard 527-3 tipo 5, e sono caratterizzati da una forma a manubrio. La lunghezza dei campioni è di 115 mm, lo spessore è di 1 mm, mentre la larghezza varia da 25 mm per le estremità a 6 mm nella parte centrale del campione, lunga circa 33 mm.

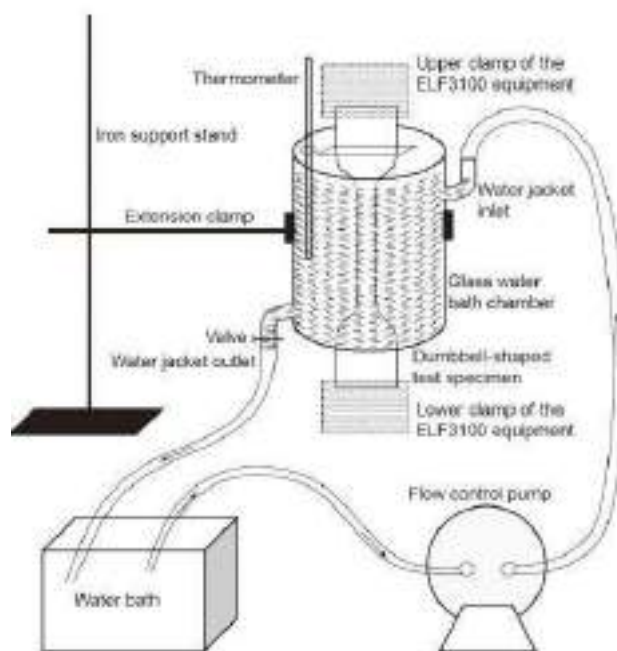


Figura 59 Schematizzazione del bagno d'acqua a temperatura controllata e prove meccaniche dei materiali termoplastici ortodontici in un ambiente intra-orale simulato

Il sistema di Figura 59 è stato adattato allo strumento di prova Bose ElectroForce (ELF 3100, Bose Corp., Framingham, MA, USA). È composto di tre parti: una camera in vetro, 50 mm di diametro e 75 mm di altezza, progettata per allocare il campione, con una camicia nella quale scorre l'acqua; un bagno d'acqua che serve come serbatoio, che fornisce acqua distillata a temperatura controllata per la camera di vetro e ricicla l'acqua proveniente dalla camera stessa; una pompa di controllo del flusso che viene utilizzata per il collegamento del bagno d'acqua con la camera di vetro e per regolare la velocità del flusso di fluido. Dalla camera di vetro si rimuovono due aperture rettangolari (27,0 mm di lunghezza e 2,0 mm di larghezza), rispettivamente dalla testa e dal fondo, che vengono successivamente sigillate con silicone. Quest'ultimo poi viene intagliato in modo tale da creare delle fessure per

collocarvi il campione. Per evitare eventuali perdite di acqua nelle zone tra il campione e il silicone si ricorre all'uso del Parafilm. Sulla testa della camera di vetro viene fatto un piccolo foro da cui si introduce un termometro per il controllo della temperatura del fluido in tempo reale. I test sono condotti quando la camera è piena di acqua a temperatura controllata.

Prova di rilassamento degli stress

La prova di rilassamento degli stress è condotta su 3 campioni per ciascun materiale, lavorando a due diverse temperature pari a 37°C e 20°C, utilizzando l'apparecchiatura sopra descritta. Ogni test è costituito di tre parti: 15 s per l'allungamento del campione fino a 1.25 mm (velocità di trazione 5 mm/min ed allungamento totale circa 5% scelto in relazione al carico di snervamento precedentemente determinato per ogni campione), 5 s per la stabilizzazione del sistema e 3 ore per il rilassamento degli stress, valutato ogni 0.02 s. Si calcola la percentuale degli stress residui nel campione, utilizzando la seguente formula:

$$\text{stress residui}(\%) = \frac{N_n}{N_0} * 100$$

Dove:

N_0 : stress iniziale al tempo zero;

N_n : stress residuo al tempo di rilassamento n.

Il test viene inoltre eseguito senza la camera descritta in precedenza per vedere se il fissaggio del campione alla camera in vetro influisca sulla misura degli stress residui.

Analisi statistica

Per comparare i risultati ottenuti tra i diversi materiali a diverse condizioni di temperatura, si selezionano diversi tempi (0, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minuti) ai quali si confrontano gli stress percentili residui. Utilizzando un software statistico SPSS v17.0 (SPSS Inc., Chicago, IL, USA), si eseguono diversi test quali analisi della varianza (ANOVA), il t test, ANOVA multi-via ed il test di Bonferroni per evidenziare differenze statisticamente significative.

Materials	Initial stress (MPa)	Residual stress, % (SD)						
		0 min	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min	180 min
Erkodur	41.66 (1.63)	100.00 (0.00)	94.56 (1.92)	93.45 (2.05)	92.71 (2.26)	92.32 (2.18)	92.01 (1.86)	91.88 (1.72)
Bolon	35.29 (1.66)	100.00 (0.00)	93.50 (1.56)	92.11 (1.89)	91.26 (2.00)	90.54 (2.00)	89.93 (2.19)	89.51 (2.21)
Masul	41.33 (6.51)	100.00 (0.00)	93.67 (2.43)	92.14 (2.65)	91.17 (2.91)	90.50 (3.02)	89.82 (3.20)	89.35 (3.32)*
Keystone	45.67 (0.56)	100.00 (0.00)	91.62 (1.07)	89.82 (1.67)	88.56 (1.64)	87.52 (1.44)*	86.76 (1.49)*	86.10 (1.66)*
Duran	40.39 (1.58)	100.00 (0.00)	91.22 (1.45)	89.41 (1.58)	88.09 (1.69)*	87.29 (1.58)*	86.50 (1.82)*	85.80 (1.59)*
Average	40.87 (4.36)	100.00 (0.00)	92.92 (1.43)	91.39 (1.72)	90.36 (1.95)	89.63 (2.16)	89.01 (2.33)	88.53 (2.56)

SD, standard deviation.

* Significantly different from Erkodur at the same time point by Bonferroni's test.

Tabella 16 Confronto dello stress iniziale e residuo dei diversi materiali in ambiente atmosferico

Materials	Initial stress (MPa)	Residual stress, % (SD)						
		0 min	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min	180 min
Erkodur	37.28 (2.55)	100.00 (0.00)	85.82 (2.17)	78.93 (2.29)	74.49 (2.26)	71.73 (2.19)	69.10 (2.09)	66.49 (2.21)
Baclon	37.70 (2.64)	100.00 (0.00)	73.16 (2.15) ^{a*}	62.02 (3.22) ^{a*}	58.68 (3.45) ^{a*}	57.36 (4.09) ^{a*}	54.69 (2.92) ^{a*}	53.24 (3.19) ^{a*}
Masel	41.46 (1.87)	100.00 (0.00)	83.25 (1.77)	77.45 (2.17)	73.26 (2.40)	69.39 (2.63)	67.51 (2.66)	65.27 (2.51)
Keystone	42.24 (4.50)	100.00 (0.00)	72.94 (3.64) ^{a*}	64.15 (4.03) ^{a*}	58.99 (3.59) ^{a*}	56.05 (3.93) ^{a*}	52.64 (3.97) ^{a*}	50.22 (4.14) ^{a*}
Duran	37.32 (2.47)	100.00 (0.00)	77.12 (4.38) ^{a*}	69.86 (5.28) ^{a*}	65.56 (5.32) ^{a*}	60.73 (5.01) ^{a*}	57.12 (4.20) ^{a*}	55.48 (5.00) ^{a*}
average	39.20 (3.33)	100.00 (0.00)	76.62 (4.92)	68.40 (6.01)	64.12 (6.88)	60.88 (6.00)	57.99 (6.61)	56.05 (6.51)

SD, standard deviation.

* Significantly different from Erkodur at the same time point by Bonferroni's test.

^a Significantly different from Masel at the same time point by Bonferroni's test.

Tabella 17 Confronto dello stress iniziale e residuo dei diversi materiali nel bagno d'acqua a 37°C

Come mostrato nelle Tabelle 16 e 17, gli stress iniziali sono rispettivamente 39.20 ± 3.33 MPa e 40.87 ± 4.36 MPa, con e senza camera di carico. Pertanto, non si evidenziano differenze statisticamente significative (t test) dipendenti dal fissaggio del campione all'interno della camera. Come si osserva anche dalla Figura 60 successiva, tutti i campioni presentano una diminuzione degli stress residui in funzione del tempo. In particolare, si può osservare come, negli intervalli di tempo fissati, gli stress residui per i campioni a 37°C sono minori rispetto a quelli a 20°C, evidenziando come l'invecchiamento igrotermico acceleri il processo di rilassamento degli stress nei materiali termoplastici. Inoltre, si rilevano differenze tra i diversi materiali negli stessi ambienti di prova. Nello specifico, lavorando in condizioni ambiente Erkodur mostra la velocità di rilassamento degli stress più lenta rispetto agli altri campioni considerati, mentre alla temperatura di 37°C il rilassamento più lento è quello di Erkodur e Masel, che mostrano una percentuale di stress residui più alta rispetto agli altri materiali. Tali differenze sono da ricercarsi nella diversa suscettibilità all'acqua dei materiali studiati. È infine da notare come, per i campioni a 37°C, non si raggiunge nessun plateau e questo può probabilmente essere attribuito al piccolo valore di allungamento selezionato (5%) o alla breve durata del test.

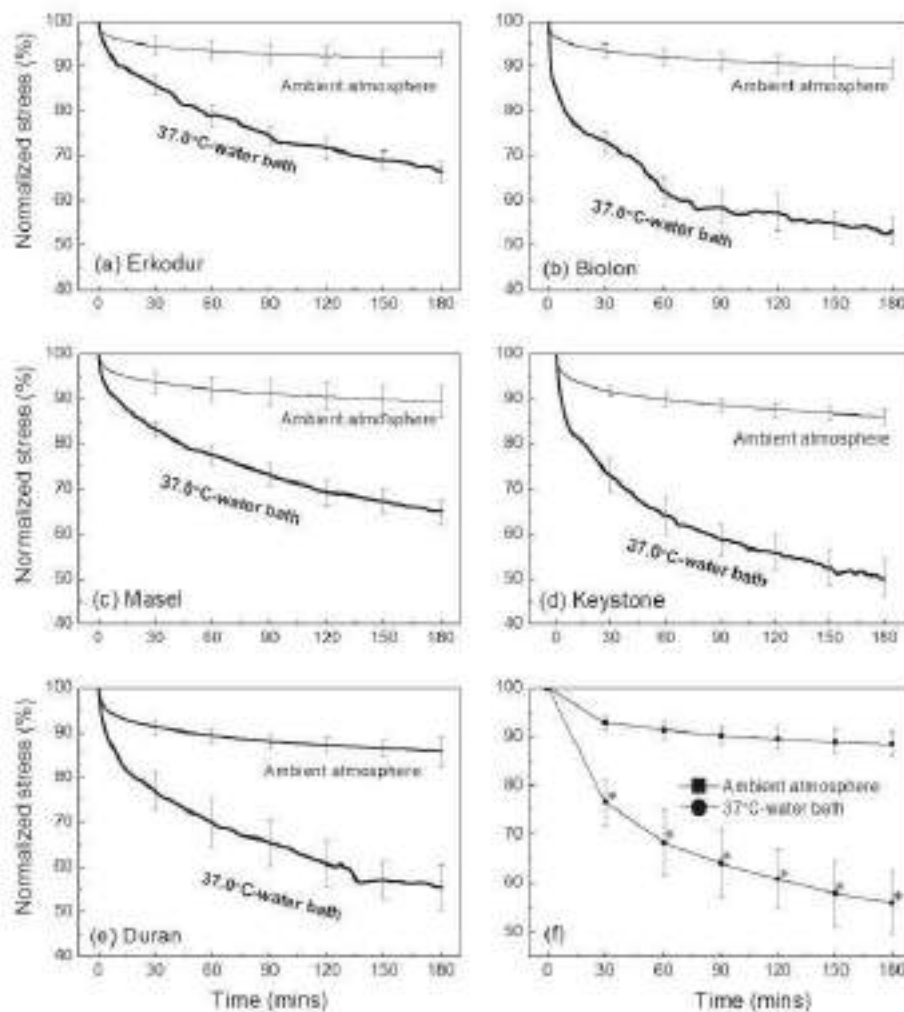


Figura 60 Curva di rilassamento degli stress dei cinque materiali testati (a-e) e gli stress residui medi (%) agli intervalli di tempo fissati per entrambi gli ambienti (f). Per ciascun materiale, la curva è la media di tre campioni individuali.

✓ **Le proprietà meccaniche dei materiali termoplastici dentali in un ambiente intra-orale simulato** [H. Ryokawa et al., 2006]

In questo studio vengono confrontate le proprietà meccaniche di differenti materiali termoplastici, sia a temperatura ambiente (23°C) sia considerando un ambiente intra-orale simulato (37°C), al fine di determinare la forza ortodontica che gli allineatori generano all'interno della bocca. A tal fine sono selezionati otto prodotti commerciali le cui caratteristiche principali sono sintetizzate in Tabella 18.

Table 1 – Materials used in this study				
Code	Thickness	Product name	Manufacturer	Component (MSDS)
EVA	1.0 mm	Bioplast	Scheu-Dental, GmbH	Ethylene-vinyl acetate copolymer
PE	1.0 mm	Copolyplast	Scheu-Dental, GmbH	Polyethylene
PCTG	1.0 mm	Duran	Scheu-Dental, GmbH	Polyethylene terephthalate glycol
PP	0.8 mm	Hardcast	Scheu-Dental, GmbH	Polypropylene
PC	0.75 mm	Imgeolon "S"	Scheu-Dental, GmbH	Polycarbonate
A+	0.090 in.	Essix A+	Raintree Essix, Inc.	Copolyester
C+	0.090 in.	Essix C+	Raintree Essix, Inc.	Polypropylene/ethylene copolymer (>95%), stabilizers (<5%)
PUR	0.030 in.	Invisalign	Align Technology, Inc.	Polyurethane from methylene diphenyl diisocyanate and 1,6-hexanediol, Additives

Component as obtained from the manufacturers' Material Safety Data Sheet.

Tabella 18 Materiali usati in questo studio

Assorbimento di acqua

Per effettuare la prova di assorbimento di acqua vengono presi in considerazione tre campioni di ciascun materiale prima della termoformatura, di dimensioni 20*20 mm. Il test viene eseguito immergendo i campioni in acqua distillata a 37°C, dopo averli precedentemente essiccati fino al raggiungimento del peso costante. L'assorbimento di acqua è calcolato come segue:

$$\text{Assorbimento di acqua (\%wt)} = \frac{M_2 - M_1}{M_1} * 100$$

Dove:

M₁: peso costante iniziale;

M₂: peso del campione ai diversi tempi.

Dopo l'inizio dell'immersione, la velocità di assorbimento di acqua è valutata a diversi tempi: 1, 3, 6, 12, 24, 48, 72, 168 e 336 ore.

Con l'analisi della varianza con un fattore (one-way ANOVA) e il test del confronto multiplo di Schéffe si confrontano le velocità di assorbimento di acqua dopo 24 ore e 336 ore.

Material	1 h		3 h		6 h		12 h		24 h (1 day)		48 h (2 days)		72 h (3 days)		168 h (1 week)		336 h (2 weeks)		
	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	
EVA	0.11	0.04	0.15	0.05	0.20	0.07	0.25	0.09	0.32	0.10	0.34	0.04	0.36	0.11	0.26	0.51	0.24	0.54	0.21
PE	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01
PCTG	0.10	0.06	0.24	0.01	0.37	0.03	0.46	0.01	0.46	0.03	0.54	0.00	0.60	0.01	0.46	0.00	0.61	0.01	0.61
PP	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
PC	0.12	0.03	0.25	0.01	0.31	0.05	0.35	0.06	0.35	0.05	0.37	0.02	0.37	0.03	0.57	0.02	0.57	0.02	0.57
A+	0.15	0.04	0.24	0.02	0.32	0.04	0.40	0.02	0.44	0.04	0.54	0.02	0.51	0.03	0.82	0.02	0.83	0.03	0.84
C+	0.08	0.04	0.08	0.02	0.08	0.01	0.08	0.01	0.08	0.00	0.08	0.00	0.08	0.01	0.10	0.00	0.10	0.00	0.10
PUR	0.14	0.01	0.25	0.01	0.37	0.01	0.50	0.00	0.55	0.01	1.12	0.06	2.27	0.03	1.45	0.05	1.30	0.05	0.85

Tabella 19 Assorbimento di acqua dopo immersione a 37°C per il periodo specificato

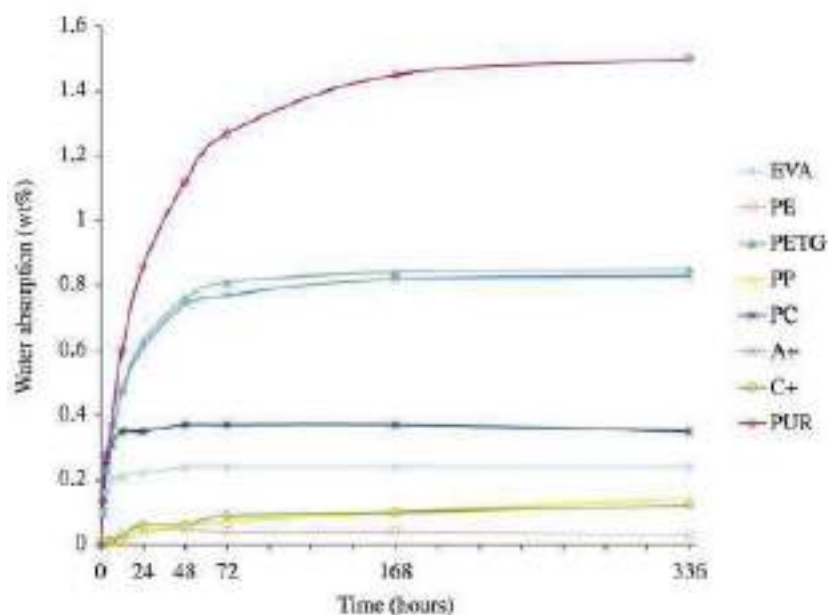


Figura 61 Assorbimento di acqua dopo 2 settimane di immersione per gli 8 prodotti termoplastici

Come si può osservare dalla Figura 61, per tutti i materiali si ha un aumento dell'assorbimento di acqua all'aumentare del tempo di prova, fino al raggiungimento di un plateau ad eccezione di PUR che, pur mostrando il più alto valore di assorbimento di acqua, non raggiunge un livello di saturazione durante il periodo di durata della prova. Anche PE, PP e C+, che presentano i più bassi valori di assorbimento di acqua, non raggiungono il plateau nel tempo di prova. I campioni A+ e PETG non mostrano differenze significative nell'assorbimento d'acqua tra 24 e 336 ore di immersione, a differenza di quanto riscontrato per i campioni EVA e PC.

Misura della variazione di spessore dei materiali termoplastici con la termoformatura e l'assorbimento di acqua

Si analizzano campioni di lunghezza 40 mm e larghezza 5 mm, tagliati dalle lastre prima e dopo la termoformatura. Con l'ausilio di un micrometro digitale (*CD-15CPX, Mitutoyo Co., Germany*) si è misurato lo spessore dei campioni prima e dopo la termoformatura. Dopo la termoformatura, alcuni campioni vengono condizionati alle condizioni ambientali di laboratorio (temperatura 23°C ed umidità relativa del 50%), mentre altri campioni sono immersi in acqua distillata a 37°C per misurarne lo spessore, fissando un tempo di macerazione in acqua di 24 ore.

Table 3 – Mean and standard deviation of thickness under each condition								
Material	Before thermoforming (23 °C)		After thermoforming (23 °C)			After thermoforming (immersed in water at 37 °C for 24 h)		
	Mean (mm)	S.D.	Mean (mm)	S.D.	Ratio of after/before thermoforming (%)	Mean (mm)	S.D.	Ratio of after/before water absorption (%)
EVA	1.01	0.04	0.89	0.03	88.7	0.97	0.01	109.0
PE	0.99	0.01	0.82	0.03	82.4	0.82	0.05	100.3
PETG	1.00	0.01	0.88	0.02	87.7	0.95	0.01	101.8
PP	0.80	0.01	0.74	0.03	92.6	0.76	0.02	102.3
PC	0.77	0.02	0.62	0.04	80.2	0.66	0.03	106.5
A+	0.99	0.02	0.74	0.01	74.9	0.80	0.01	119.9
C+	1.00	0.01	0.83	0.05	83.2	0.84	0.06	100.5
PUR	0.80	0.04	0.69	0.02	86.4	0.70	0.00	101.4

The thickness ratio of the specimens after thermoforming (23 °C) to those before thermoforming (23 °C) represents forming shrinkage. The thickness ratio of the specimens after thermoforming (immersed in water at 37 °C for 24 h) to those after thermoforming (23 °C) represents hygroscopic expansion.

Tabella 20 Media e deviazione standard dello spessore dei campioni nelle tre diverse condizioni: prima della termoformatura (23°C), dopo la termoformatura (23°C), dopo la termoformatura e l'immersione in acqua(37°C)

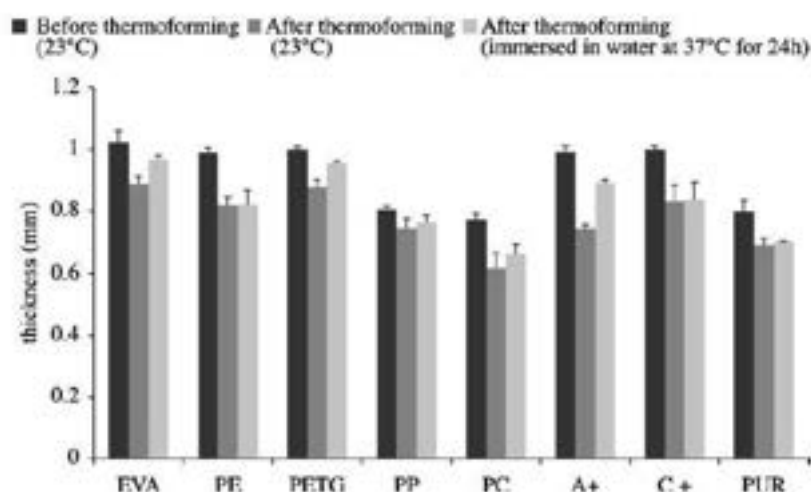


Figura 62 Variazione dello spessore nelle tre condizioni: prima della termoformatura (23°C), dopo la termoformatura (23°C), dopo la termoformatura e l'immersione in acqua(37°C)

Come si può osservare dalla Tabella 20, la variazione di spessore con la termoformatura oscilla dal 74.9% al 92.6% rispetto al campione prima della termoformatura. Per i campioni sottoposti alla prova di immersione in acqua a 37°C, a seguito del processo di termoformatura, si ha un'espansione lineare variabile a seconda del tipo di materiale utilizzato, con valori minimi pari al 100.3% per il PE fino al 119.9% per il campione A+.

Prova di trazione

Per la prova di trazione si utilizzano campioni rettangolari di lunghezza 40 mm e larghezza 5 mm, la cui sezione trasversale è misurata con un micrometro (*CLM-15QM, Mitutoyo Co., Kanagawa*), prima e dopo la termoformatura. Si lavora a temperatura costante, utilizzando la macchina riportata in Figura 63 (*Texture Analyser, EKO Instruments Co., Tokyo*).



Figura 63 Macchina di prova universale e zona di temperatura costante utilizzata per la prova di trazione

Per ciascun materiale sono considerati sei o più campioni e si procede con una velocità di crosshead di 0.2 mm/s, definendo la distanza tra i punti di 10 mm. I materiali vengono testati sotto tre condizioni: a) prima della termoformatura dopo aver condizionato i campioni a $T=23^{\circ}\text{C}$ per 24; b) a seguito della termoformatura dopo aver condizionato i campioni a $T=23^{\circ}\text{C}$; c) dopo la termoformatura lavorando in un ambiente intra-orale simulato dopo immersione dei campioni in acqua distillata a $T=37^{\circ}\text{C}$ per 24 ore. Dalla curva sforzo-deformazione si ricavano i valori del modulo elastico e del carico di snervamento che vengono confrontati, mediante l'analisi della varianza, con un fattore (one-way ANOVA) ed il test di Schéffe.

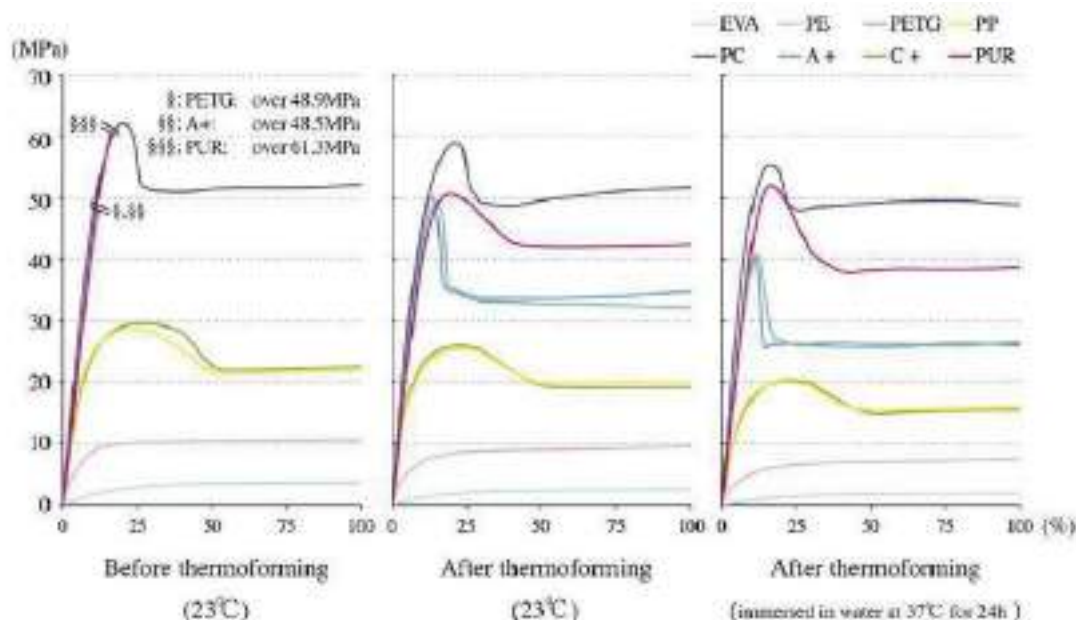


Figura 64 Curva sforzo-deformazione prima della termoformatura (23°C), dopo la termoformatura (23°C) e dopo la termoformatura (immersi in acqua a 37°C per 24h). Lo sforzo per i campioni di PETG, A+ e PUR prima della termoformatura superano il limite massimo della macchina di prova usata

Prima della termoformatura (23°C), il PETG, A+ e PUR mostrano un carico di snervamento che supera il limite superiore della macchina di prova per cui non può essere determinato; diversamente, il PC mostra un picco ben definito e più alto rispetto a quello di PP e C+. Infine, i campioni PE ed EVA mostrano valori di carico di snervamento inferiori rispetto agli altri materiali testati. Dopo la termoformatura (lavorando a $T=23^{\circ}\text{C}$), si riesce a

determinare il valore del carico di snervamento per i campioni PETG, A+ e PUR, che risulta essere molto alto, confrontabile con quello del PC, mentre gli altri materiali mantengono valori di carico di snervamento pressoché costanti prima e dopo la termoformatura. A seguito della termoformatura e l'immersione in acqua a 37°C, si assiste ad una diminuzione del carico di snervamento per tutti i materiali considerati.

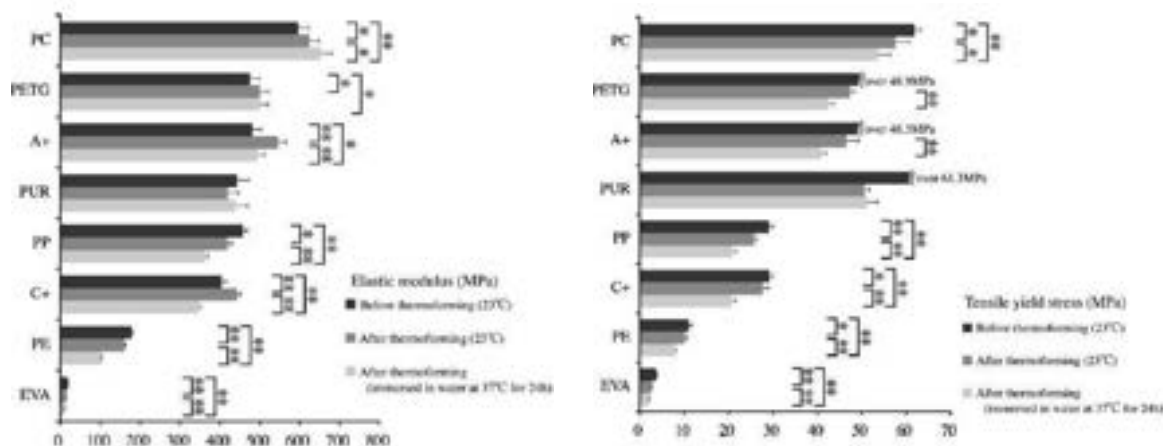


Figura 65 Confronto del modulo elastico (a sinistra) e del carico di snervamento (a destra) nelle diverse condizioni di prova. Differenze statisticamente significative *P<0.05, **P<0.01; test di Schéffe

Per quanto riguarda il modulo elastico, non si evidenziano differenze significative per PUR prima e dopo la termoformatura, mentre per PC, PETG e A+ si assiste ad un aumento del modulo elastico a seguito della termoformatura a 23°C e dopo immersione in acqua a 37°C. Al contrario, i campioni di PP, EVA e PE mostrano una significativa riduzione del modulo elastico dopo la termoformatura sia a 23°C che a 37°C. Per i campioni C+, si assiste ad una diminuzione del modulo elastico con la termoformatura a 37°C, mentre dopo la termoformatura a 23°C si ha un aumento del modulo stesso. Sebbene, come detto in precedenza, il valore del carico di snervamento non può essere individuato per i campioni di PETG, A+ e PUR prima della termoformatura, poiché superiore al valore limite accettabile dalla macchina di prova, dopo la termoformatura sia a 23°C che a 37°C il valore del carico di snervamento è rilevabile e presenta una diminuzione rispetto al materiale iniziale.

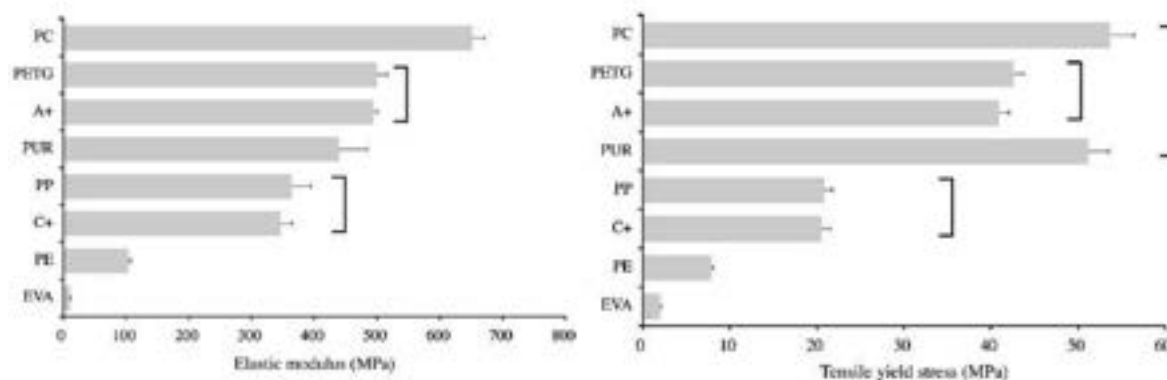


Figura 66 Confronto del modulo elastico e del carico di snervamento tra i materiali nell'ambiente intra-orale simulato. Le linee collegano valori che non sono significativamente differenti.

In Figura 66 sono riportate le differenze nelle proprietà meccaniche dei materiali in un ambiente intra-orale simulato (37°C). Per quanto riguarda il modulo elastico, si evidenziano

differenze significative per tutti i materiali rispetto ai valori ottenuti prima della termoformatura, ad eccezione delle coppie PETG-A+ e PP-C+. Per il carico di snervamento, invece, si riscontrano differenze significative per tutti i materiali considerati ad eccezione delle coppie PC-PUR, PETG-A+ e PP-C+.



Figura 67 Foto polarizzata dopo la termoformatura

La Figura 67, infine, mostra le orientazioni molecolari degli apparecchi ortodontici realizzati utilizzando i materiali termoplastici oggetto del presente studio. Le proprietà meccaniche risultano notevolmente dipendenti dall'orientazione molecolare influenzando quindi la forza ortodontica che gli allineatori trasmettono ai denti durante l'uso.

✓ **Proprietà meccaniche di PETG/PC2858 termoplastici ortodontici dopo miscelazione** [Y.S. Ma et al., 2016]

L'obiettivo di questo studio è quello di aumentare le proprietà meccaniche del PETG, modificandone la miscela con aggiunta di PC2858, dosato in differenti rapporti, così da definire un rapporto di miscelazione ottimale e confrontare le performance meccaniche tra i prodotti nuovi e quelli commerciali. PC2858 è una nuova marca di policarbonato (PC) che ha proprietà meccaniche superiori rispetto agli altri presenti in commercio. La nuova miscela è realizzata mescolando granuli di PC (2858, Bayer, Leverkusen, Germany) e granuli di PETG (BR003, Eastman Chemical, Tennessee, USA), essiccati rispettivamente 8h a 110°C per quanto concerne i granuli di PC2858, e per 6h a 65°C per quanto riguarda i granuli di PETG. Successivamente, si è eseguita, nell'intervallo di temperatura 230-290°C, la miscelazione tra i due componenti, considerando cinque differenti rapporti in peso (%wt): 10/90, 30/70, 50/50, 70/30 e 90/10. Sono stati realizzati, mediante stampaggio per iniezione, campioni di dimensione 80 mm*20 mm*4 mm, in accordo con la ISO standard 527-2 di tipo 1°, () per eseguire le prove di trazione, e campioni di dimensione 80 mm*20 mm*4 mm, in accordo con la ISO standard 179-1 di tipo A, per il test di impatto. Quest'ultimi presentano un intaglio charpy rispetto alla lunghezza (80 mm).

Si sono valutate, quindi, le proprietà meccaniche della miscela ottenuta (PETG/PC2858), al variare dei rapporti in peso dei singoli componenti.

Prova di trazione

Sei campioni di tipo 1A, per ciascun rapporto di miscelazione, sono sottoposti alla prova di trazione lavorando a temperatura ambiente con una velocità di 5 mm/min, usando una macchina di prova universale (*BOSE, Electro-Force System, Massachusetts, USA*).

Test di impatto

Sei campioni di tipo A intagliati, per ciascun rapporto di miscelazione, vengono allineati sulla macchina di prova con impatto a pendolo (RP/N 6975.000, CEAST, Pianezza, Italy) in modo tale che la massa battente risulti perpendicolare alla superficie opposta all'intaglio, come previsto dalla ISO standard 179-1. Si valuta la forza d'impatto, da intendersi come l'energia assorbita per unità di superficie da ciascun campione prima di arrivare a rottura dopo l'impatto con il pendolo.

PETG/PC2858	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Impact strength (KJ/m ²)
90/10	52.32 ± 1.98 ^a	150.52 ± 5.31 ^b	8.82 ± 0.12 ^b
70/30	60.27 ± 2.42	147.30 ± 3.49	9.03 ± 0.15
50/50	63.50 ± 2.13 ^b	135.08 ± 2.41 ^a	9.31 ± 0.16 ^b
30/70	65.83 ± 3.12	124.93 ± 4.02	9.53 ± 0.06
10/90	66.85 ± 1.72	109.36 ± 1.87	9.58 ± 0.11

^a Significantly different from the blending ratio 70/30 by one-way ANOVA ($P < 0.05$).

^b Not significantly different from the blending ratio 70/30 by one-way ANOVA ($P > 0.05$).

Tabella 21 Proprietà meccaniche dei cinque rapporti di miscelazione(%wt) per la mescola PETG/PC2858

I risultati delle prove di trazione e di impatto sono riportati in Tabella 21. È possibile notare come il valore del carico di rottura aumenta in maniera significativa all'aumentare della percentuale in peso di PC2858, passando da valori di 52.32±1.98 MPa (per la miscela 90/10) a valori di 66.85±1.72 MPa (per la miscela 10/90). Discorso inverso vale per l'allungamento a rottura, che subisce una riduzione all'aumentare della percentuale in peso di PC2858 presente nella miscela. Per quanto riguarda la forza di impatto, valgono discorsi analoghi a quelli relativi al carico di rottura, ovvero la forza aumenta all'aumentare della percentuale di PC2858 presente nella miscela. In particolare, considerando il rapporto di miscelazione 70/30, la forza di impatto risulta essere pari a 9.03±0.15 KJ/m² e si mantiene pressoché invariata anche considerando i rapporti 90/10 e 50/50. Dall'analisi dei risultati, è possibile concludere che il rapporto di miscelazione ottimale della mescola PETG/PC2858 è 70/30, poiché consente di ottenere un materiale finale con elevata resistenza e tenacità. Con tale materiale verranno quindi realizzate membrane, di spessore 1 mm, che saranno confrontate, in termini di proprietà meccaniche, con due membrane commerciali, Biolon ed Erkodur.



Figura 68 Membrane termoplastiche di tre tipi di materiale. A sinistra si ha la membrana costituita con la miscela binaria PETG/PC2858 che ha dimensioni e trasparenza simili alle membrane di uso comune. Al centro si ha la membrana Biolon, mentre a destra si trova la membrana Erkodur

Prova di trazione

Da ciascuna membrana sono ricavati sei campioni a forma di manubrio, in accordo con la ISO standard 257-2 tipo 5B. Sono trazionati fino a rottura con una velocità costante di 5 mm/min usando una macchina di prova universale, in accordo con le linee guida GB/T 1040.3-2006. Dalla curva sforzo-deformazione, riportata in Figura 69, è possibile ricavare il carico di rottura, l’allungamento a rottura e il modulo di Young; i valori ottenuti nel breve termine sono riassunti in Tabella 22.

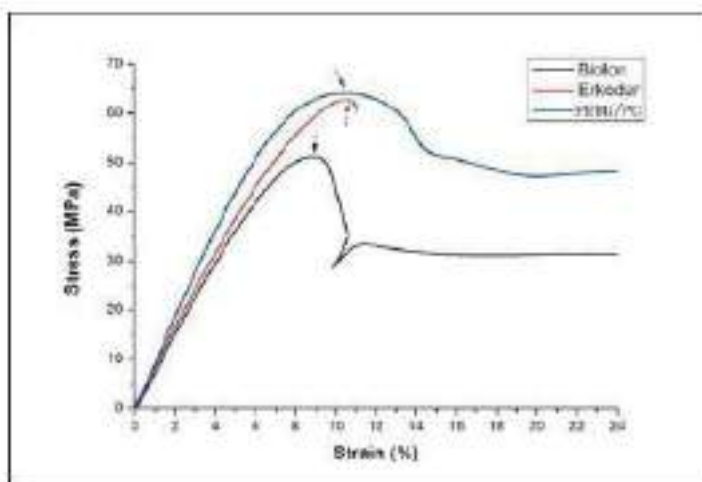


Figura 69 Curva sforzo-deformazione di tre tipi di membrane sotto tensione. le frecce indicano il carico di rottura per ciascun materiale.

	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Elastic Modulus (MPa)
PETG/PC2858	63.42 ± 1.67 ^a	146.96 ± 3.71 ^b	828.31 ± 10.12 ^a
Erkodur	62.56 ± 1.52	112.60 ± 1.20	622.50 ± 11.10
Biolon	52.02 ± 0.98	144.73 ± 3.05	772.27 ± 13.75

^a Significantly different from Biolon by one-way ANOVA (P < 0.05).
^b Significantly different from Erkodur by one-way ANOVA (P < 0.05).

Tabella 22 Proprietà meccaniche nel breve-termine di tre tipi di membrane termoplastiche

I valori più alti di resistenza a trazione, di allungamento a rottura e di modulo elastico, si registrano per la miscela polimerica PETG/PC2858 rispetto alle membrane commerciali. In particolare, è possibile notare come il campione di Erkodur raggiunga la rottura superando di poco il carico di snervamento, a sottolineare quasi un comportamento a frattura di tipo

fragile. I campioni PETG/PC2858 e Biolon, invece, presentano un lungo plateau prima di arrivare a rottura.

	Initial force (N)	Remaining force (N)	Stress relaxation rate (N/s)
PETG/PC2858	239.80 ± 9.21	211.70 ± 7.96	0.0080 ± 0.0005*
Erkodur	234.20 ± 8.96	204.30 ± 7.13	0.0093 ± 0.0005*
Biolon	226.70 ± 7.34	180.90 ± 6.83	0.0128 ± 0.0008

*Significantly different from Biolon by one-way ANOVA ($P < 0.05$).

Tabella 23 Velocità di rilassamento degli stress di tre tipi di membrane entro 1 ora

In Tabella 23 sono riportati i risultati delle prove di trazione a lungo termine dei tre materiali. È possibile osservare come la forza di trazione della miscela polimerica PETG/PC2858 diminuisca nell'arco di un'ora, passando da valori di 239.8±9.21 N a 211.7±7.96 N. Per quanto riguarda la velocità di rilassamento degli stress, essa rimane pressoché invariata nel confronto tra la miscela PETG/PC2858 ed Erkodur, mentre presenta differenze statisticamente significative in confronto al valore ottenuto per Biolon. In Figura 70 sono riportati i trend di andamento della forza nel tempo, in relazione ai differenti materiali considerati.

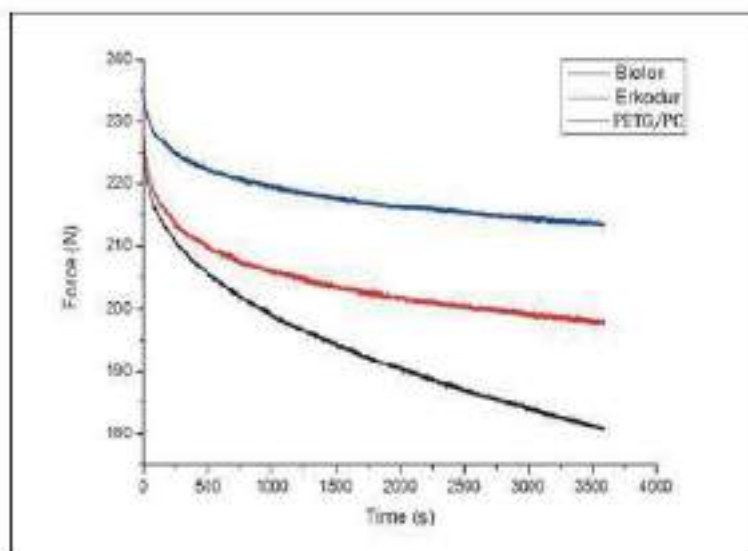


Figura 70 Trend di rilassamento degli stress di tre tipi di materiali

La miscela PETG/PC2858 mostra una velocità di rilassamento degli stress in 1 ora molto più lenta rispetto a Biolon, che tra i tre materiali presenta una migliore elasticità e la velocità di rilassamento degli stress più rapida. La minore tendenza della miscela PETG/PC2858 a diminuire la forza residua nel materiale è legata alla presenza di forti legami intermolecolari tra PETG e PC2858. Erkodur presenta un andamento intermedio tra i due materiali sopra citati.

In conclusione, la miscela PETG/PC2858 integra le migliori prestazioni di trazione sia a breve che a lungo termine rispetto ad Erkodur e Biolon.

✓ **Proprietà di rilassamento degli stress di quattro materiali ortodontici per allineatori: studio in vitro di 24 ore** [L. Lombardo et al., 2017]

L'obiettivo di questo studio è di valutare le proprietà di rilassamento degli stress di 4 materiali termoplastici ortodontici commerciali (riportati in Tabella 24) sottoposti ad una deflessione costante per 24 ore.

Brand Name	Firm	Material*	Thickness, mm
F22 Aligner	Sweden & Martina (Due Carrare, Padova, Italy)	TPU	0.75
Duran	SCHAU (Iserlohn, Germany)	PET-G	0.75
Erikloc-Pro	Erikodont (Platzgrabenweiler, Germany)	PET-G/TPU	1
Durasoft	SCHAU (Iserlohn, Germany)	TPU/PC	1.2

* TPU indicates thermoplastic polyurethane; PET-G, polyethylene terephthalate glycol-modified; and PC, polycarbonate.

Tabella 24 Campioni testati in questo studio

Come si può osservare dalla Tabella 24, i primi due campioni sono riferiti a materiali a singolo strato di spessore 0.75 mm, mentre i restanti due sono di materiale multistrato con spessore rispettivo di 1 mm ed 1.2 mm.

Test di flessione a tre punti

Il test è eseguito per valutare le proprietà statiche dei diversi materiali caratterizzati da differenti spessori. Per ciascun materiale, si utilizzano campioni rettangolari, di dimensione 25*50 mm, ottenuti dai dischi forniti dai rispettivi produttori. Con un calibro digitale (*Vogel, Kevelaer, Germany*) si verificano le dimensioni effettive dei campioni e la loro uniformità in tre punti diversi e, dopo immersione degli stessi in acqua distillata a 37°C per 2 ore, si esegue il test di flessione a tre punti in accordo con la American Society of the International Association for Testing and Material ASTM D790, utilizzando una Instron 4467 (Instron, Norwood, Mass) equipaggiata con un dinamometro (Figura 71 a) con una cella di carico di 100 N. Si realizza un circuito idraulico per mantenere la temperatura costante a 37°C, utilizzando due bagni di acqua distillata: il primo è collocato sotto la cella di carico ed è connesso ad un secondo bagno in cui è presente uno scambiatore di calore ad immersione (*Julabo Labortechnik GmbH, Seelbach, Germany*) che permette il mantenimento costante la temperatura (Figura 71 b). Ciascun bagno è coperto con un film al fine di limitarne l'evaporazione.

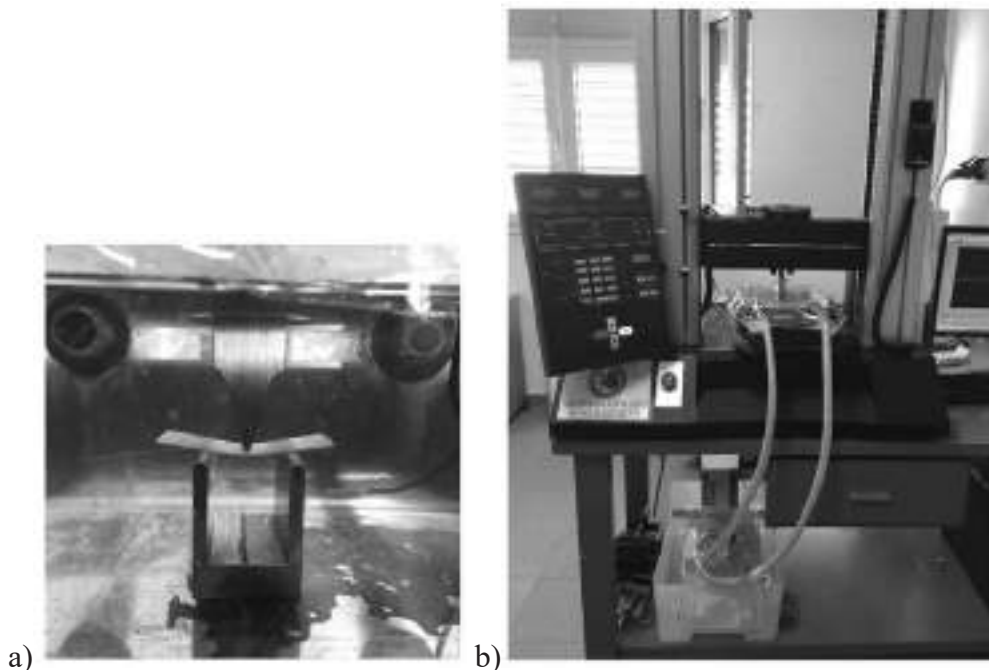


Figura 71 a) Dinamometro usato per il test di flessione a tre punti; b) Circuito idraulico per il mantenimento della temperatura costante a 37°C

Dopo un precarico ad 1 N, il test è eseguito su ciascun campione ad una velocità di 100 mm/min fino ad una deflessione massima di 7 mm. Si costruisce la curva sforzo-deformazione di ciascun campione da cui vengono calcolati, con le formule seguenti, la forza di snervamento, il carico di snervamento, la deformazione, la rigidità e il carico di deflessione.

$$\epsilon = 6h\delta L^2 \qquad \sigma = \frac{3 FL}{2Sh^2}$$

Dove:

- ε: deformazione (mm);
- h: altezza del campione (mm);
- S: larghezza del campione (mm);
- L: lunghezza del campione (mm);
- δ: deflessione (mm);
- σ: carico (MPa).

Nome	Thickness, mm	Yield Load, N	Yield Strength σ, MPa	Deformation ε	Stiffness K, MPa
F22 Aligner	0.75	30.51	81.36	0.040806	2.7
Duran	0.75	29.09	77.04	0.035926	2.9
Erkoloc-Pro	1.0	21.02	31.53	0.0672	0.6
Durasoft	1.2	26.47	27.57	0.0730368	0.6

Tabella 25 Caratterizzazione dei polimeri analizzati

Come si può vedere dalla Tabella 25 i materiali a singolo strato, Duran e F22 Aligner, presentano una rigidità simile, e molto più alta rispetto a Erkoloc-Pro e Durasoft, entrambi doppio strato e con valori di rigidità simili tra loro.

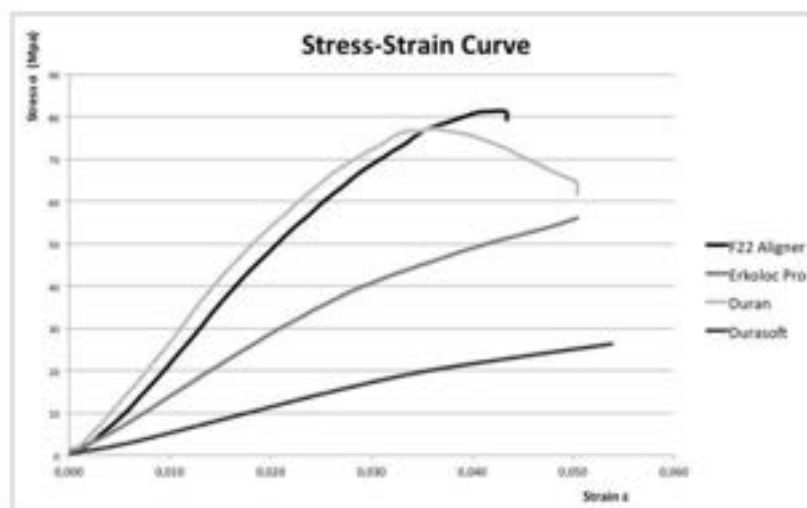


Figura 72 Curva sforzo-deformazione dei quattro polimeri selezionati

La curva sforzo-deformazione è importante al fine di valutare il carico di snervamento di ciascun materiale, carico che verrà utilizzato al fine di eseguire il test di rilassamento degli stress. In particolare, si considererà la deflessione corrispondente ad un quarto del carico di snervamento di ciascun materiale, valore riportato nella successiva Tabella 26, e che varia da un valore minimo di 1.04 mm (Duran) ad un valore massimo di 1.45 mm (Erkoloc-Pro).

Name	Material*	Thickness, mm	Yield Strength, MPa	One-Fourth Yield Strength, MPa	Deflection at One-Fourth Yield Strength, mm
F22 Aligner	TPU	0.75	81.36	20.34	1.28
Duran	PETG	0.75	77.04	19.26	1.04
Erkoloc-Pro	PETG/TPU	1	31.53	7.88	1.45
Durasoft	PC/TPU	1.2	27.57	6.89	1.1

* TPU indicates thermoplastic polyurethane; PET-G, polyethylene terephthalate glycol-modified; and PC, polycarbonate.

Tabella 26 Risultati del test di trazione

Test di rilassamento degli stress

Per ciascun materiale vengono sottoposti al test di rilassamento degli stress tre campioni, di dimensioni 25*50 mm, preconditionati in acqua distillata a 37°C per 24 ore e posti nel circuito idraulico precedentemente descritto. Per i materiali a doppio-strato, quali Erkoloc-Pro e Durasoft, il posizionamento del campione è tale che lo strato più morbido dell'allineatore, ovvero quello interno, sia in contatto con la striscia di deflessione. Inizialmente è applicato un carico di 1N per portare i campioni al valore di deflessione stabilito considerando il loro carico di snervamento; tale deflessione è raggiunta in 5 secondi e mantenuta costante per 24 ore, periodo in cui viene monitorato il rilassamento del carico. I dati sono acquisiti ogni 0.5 secondi per i primi 30 secondi, ogni secondo nei successivi 2 minuti e infine ogni 60 secondi fino alla fine della prova. Il test è ripetuto su tre campioni di ciascun materiale, al fine di avere una valutazione accurata del comportamento degli stessi e rendere l'analisi statisticamente valida. Per confrontare la misura di rilassamento degli stress di ciascun materiale durante le 24 ore, si considera lo sforzo normalizzato, ossia la percentuale di diminuzione dello sforzo (sforzo normalizzato %), come segue:

$$\text{Sforzo normalizzato \%} = \frac{\sigma_0}{\sigma_{max}} * 100$$

Dove:

σ_{max} : massimo sforzo raggiunto da ciascun materiale durante il test di rilassamento degli stress;

σ_0 : primo valore dello sforzo misurato durante il test.

Questa equazione è usata per calcolare la diminuzione percentuale dello sforzo per ciascun materiale dopo 8, 16 e 24 ore.

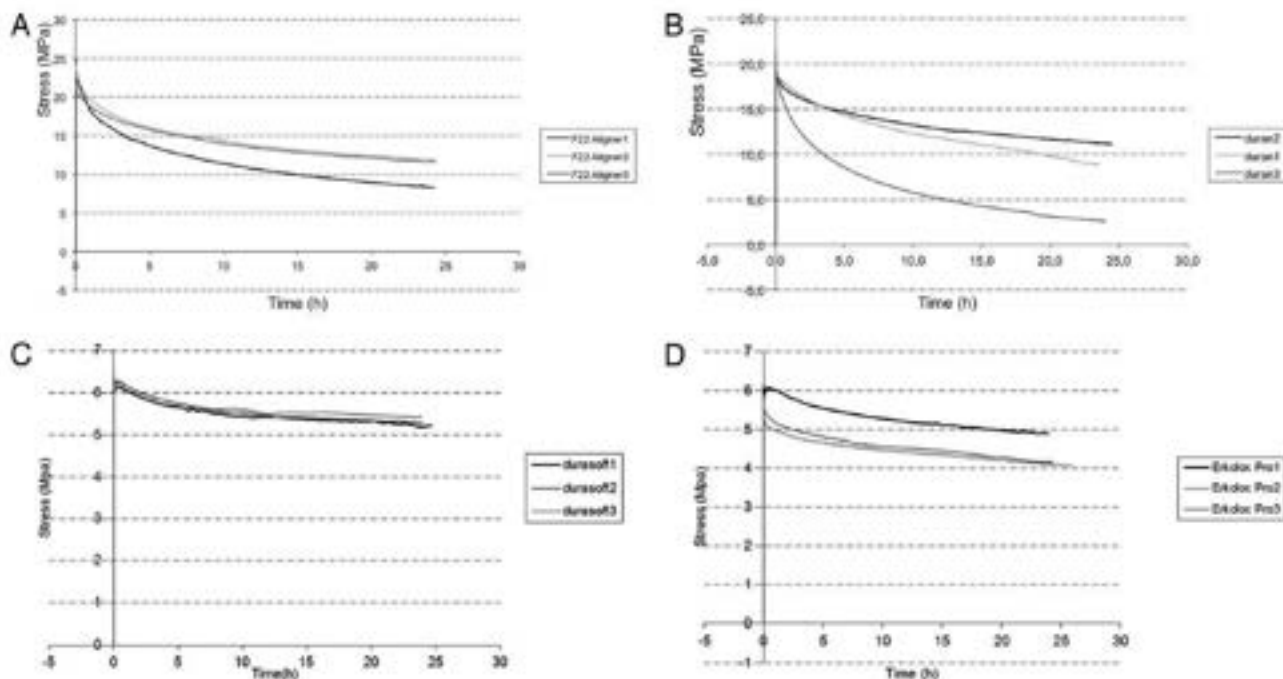


Figura 73 Curve sforzo-deformazione (A) F22 Aligner; (B) Duran; (C) Erkoloc-Pro; (D) Durasoft

Name	σ_1 , MPa	σ_2 , MPa	Relaxation, MPa ($\sigma_1 - \sigma_2$)
F22 Aligner	23.7	10.7	13
Duran	20.1	7.6	12.5
Erkoloc-Pro	5.5	4.1	1.4
Durasoft	6.3	5.3	1.0

Tabella 27 Carico medio iniziale, finale (dopo 24 ore) e decadimento del carico

Come si può osservare dalla Figura 73 e dalla Tabella 27, l’F22 Aligner (poliuretano) mostra il più alto valore di sforzo iniziale e di velocità di rilassamento degli stress rispetto agli altri materiali studiati. Il valore più basso, sia in termini di carico iniziale che finale, si registra per Erkoloc-Pro, che presenta una velocità di rilassamento degli stress prossima a quella di Durasoft che mostra il valore più basso del decadimento.

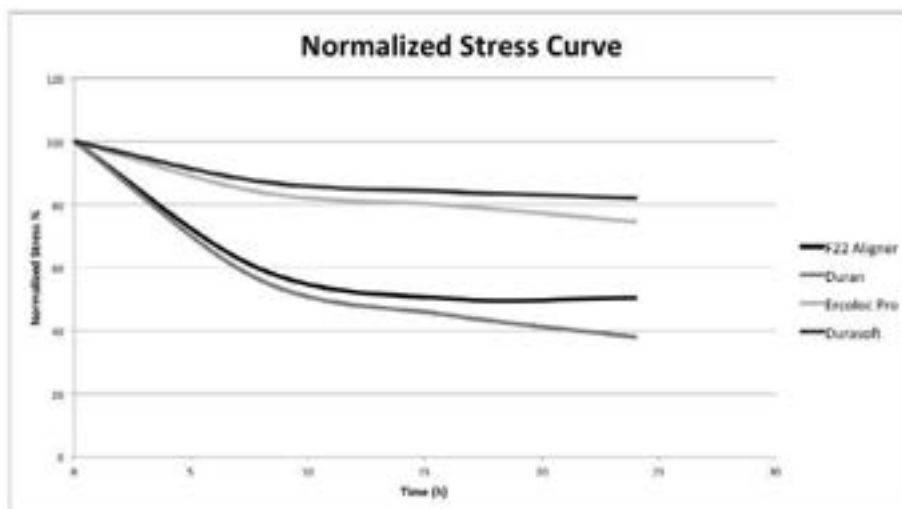


Figura 74 Curva dello sforzo normalizzato dei quattro polimeri selezionati

	Time, h ^a			
	0	8	16	24
Normalized stress, %				
F22 Aligner	100	59.5	50.2	45.5
Duran	100	56	45	38
Erkoloc-Pro	100	83.9	79.8	74.5
Durasoft	100	87.3	84.1	82.1
Stress relaxation, %				
F22 Aligner	0	40.5	49.8	54.5
Duran	0	44	55	62
Erkoloc-Pro	0	16.1	20.2	25.5
Durasoft	0	12.7	15.9	17.9

^a h indicates hours.

Tabella 28 Sforzo-deformazione normalizzato

Dalla Tabella 28 è possibile notare come tutti i materiali presentano un'alta percentuale di rilassamento degli stress durante le prime 8 ore sotto carico costante, percentuale che si assesta ad un valore quasi costante a 16 e 24 ore. La più alta percentuale di rilassamento degli stress è quella di Duran, seguito da F22 Aligner, Erkoloc-Pro ed infine Durasoft.

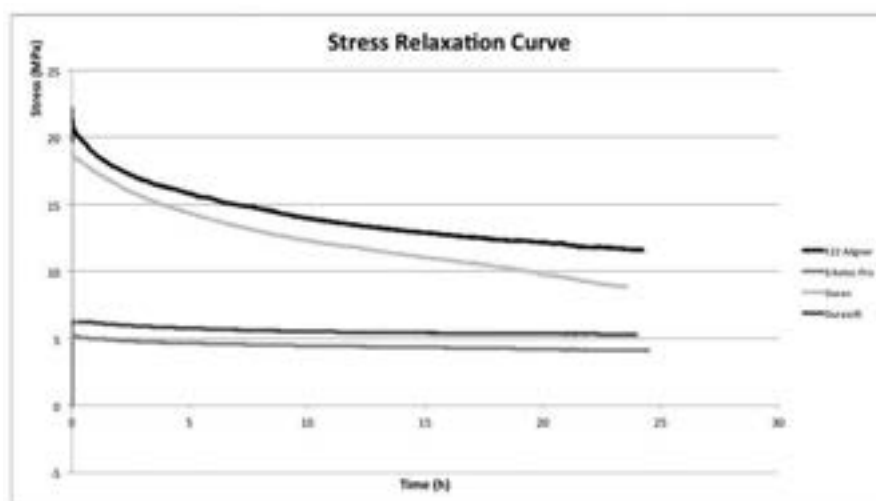


Figura 75 Curva di rilassamento degli stress per i quattro polimeri studiati

La Figura 75 riporta le curve di rilassamento degli stress per i quattro materiali oggetto di studio. È possibile notare come lo sforzo iniziale massimo è quello di F22 Aligner, valore

che presenta una diminuzione del 40% e 54.5% dopo 8 e 24 ore rispettivamente, raggiungendo un plateau a 24 ore con valori di stress pari a 13 MPa. Parallelamente, il campione Duran rilascia il 44% dello stress iniziale durante le prime 8 ore e il 62% durante le 24 ore; Erkoloc-Pro mostra il più basso valore dello stress sia inizialmente che dopo le 24 ore. Infine, Durasoft parte da uno stress iniziale di 6.3 MPa e subisce un rilassamento del 12.7% durante le prime 8 ore, seguito da un rilassamento del 17.9% a 24 ore, tempo in cui raggiunge una fase di plateau con valori di stress pari a 5.3 MPa.

Idealmente un allineatore dovrebbe applicare sui denti una forza leggera e costante nel tempo; pertanto il materiale termoplastico dovrebbe essere abbastanza rigido con un alto carico di snervamento, capace di assicurare che la forza sia applicata nel range elastico del materiale stesso. Di conseguenza sarebbe da preferire il materiale che mostra una curva di rilassamento degli stress abbastanza piatta, a dimostrare la sua abilità di esercitare una forza costante e continua nel tempo. Tuttavia, tra i quattro materiali termoplastici studiati non si ha un materiale che risponda a tutte queste caratteristiche. Inoltre, poiché lo spessore dei materiali è diverso, non è possibile fare un confronto tra campioni identici, problema superato cercando a priori il carico di snervamento per ciascuno dei polimeri selezionati.

✓ **Proprietà ottiche di allineatori ortodontici- analisi spettrofotometriche di tre tipi prima e dopo l'invecchiamento [L. Lombardo et al., 2015]**

Le proprietà ottiche, in particolare la trasparenza, sono un punto chiave per il successo estetico degli allineatori invisibili. Tali proprietà sono affette da diversi fattori quali gli stress masticatori, gli enzimi salivari, ed i coloranti alimentari con i quali gli allineatori entrano a contatto all'interno del cavo orale durante il trattamento. Pertanto, l'obiettivo di tale studio è quello di valutare le proprietà ottiche di tre differenti allineatori, Invisalign, All-In e F22, prima e dopo l'immersione in sostanze coloranti, per valutare la stabilità di colore e le proprietà estetiche nel tempo, mettendo in relazione per ciascun campione i valori di assorbanza e trasmittanza.

I campioni considerati sono tre allineatori per ciascuna delle seguenti marche: Invisalign (Align Technology, Santa Clara, CA, USA), All-In (Micerium, Avegno, GE, Italy) e F22 (Sweden & Martina, Due Carrare, PD, Italy). Gli allineatori hanno simile forma e dimensione dell'arcata e gli incisivi risultano ben allineati.

Proprietà ottiche

Come si può osservare in Figura 76, per la misura della trasmittanza e dell'assorbanza si procede con la rimozione della zona canino-canino di ciascun allineatore, tagliandola con l'ausilio di una sega rotante, in modo da rimuovere la porzione linguale e sottoporre al fascio solo lo strato labiale dell'allineatore, che deve risultare il più possibile planare. Per le misure è impiegato uno spettrofotometro *Jasco UV-vis V630PC* (Tokyo, Japan), ed è indagato il range dello spettro visibile 400-700 nm registrando sia la trasmittanza che l'assorbanza.



Figura 76 Allineatori usati nello studio

Il posizionamento dell'allineatore all'interno dello spettrofotometro si può osservare in Figura 77. Sono stati realizzati appositi supporti al fine di garantire il posizionamento standard di ogni campione, garantendo il posizionamento verticale della superficie labiale degli incisivi inferiori a contatto con la finestra di raccolta della luce incidente. Per ogni campione la misura viene ripetuta 3 volte variando leggermente l'inclinazione dell'allineatore rispetto al fascio di luce, raccogliendo in totale 27 valori per l'assorbanza e altrettanti per la trasmittanza. Lo spettrofotometro è calibrato mediante lo spettro della luce bianca prima di ogni misura.

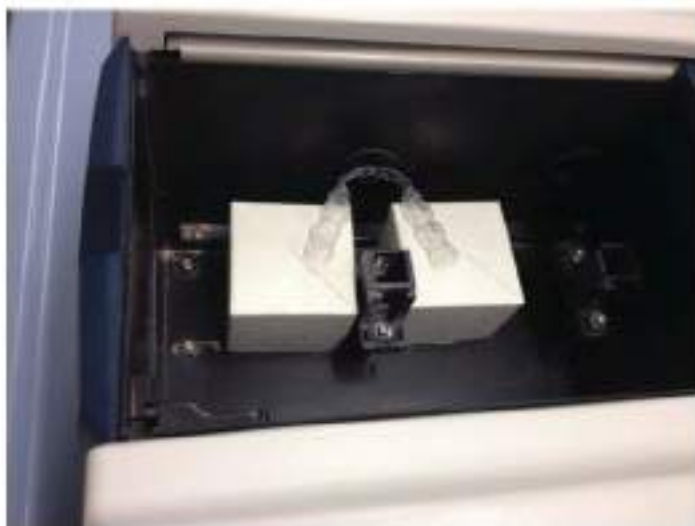


Figura 77 Posizionamento dei campioni nello spettrofotometro

I valori mediati dei tre tipi di allineatori tal quali sono confrontati con il software Spectra Manager II (*Jasco, Tokyo, Japan*), usato per diagrammare le misure effettuate per ciascun campione.

Successivamente i campioni sono immersi in un contenitore di vetro, 30 cm* 17 cm* 14 cm, riempito con saliva artificiale Oral Balance (*Biotène Oral Balance, Biopharm Sas, Peschiera Borromeo, Italy*): la saliva artificiale è preparata diluendo 250 ml di gel in 1 L di acqua, a cui è aggiunto un colorante alimentare marrone in rapporto 1:1. Il bagno di saliva è mantenuto a temperatura costante di $37^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ con uno scambiatore ad immersione (Figura 78). Gli allineatori sono immersi nel bagno per 14 giorni consecutivi. Successivamente, la procedura è ripetuta con le stesse modalità, utilizzando però un colorante alimentare giallo. Dopo l'immersione, gli allineatori vengono risciacquati con acqua distillata, asciugati con un getto d'aria e sottoposti di nuovo ad analisi spettrofotometrica.

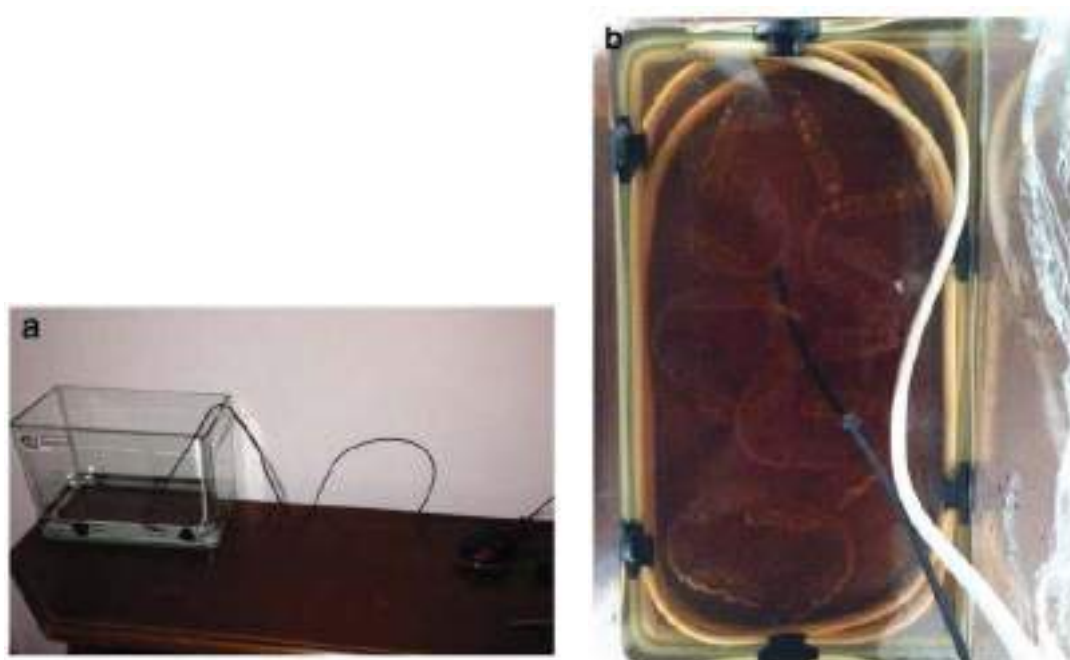


Figura 78 a) Bagno di saliva usato per invecchiare i campioni; b) Protocollo di invecchiamento

Si riportano di seguito, in Figura 79, le curve ottenute prima e dopo l’invecchiamento. Si usa l’ANOVA (Graph Pad) per analizzare statisticamente i dati ottenuti. Nelle Tabelle 29 e 30 sono riassunti i valori numerici dell’assorbanza e della trasmittanza per ciascuno degli allineatori studiati, nel range 400-700 nm. Dall’analisi dei risultati è possibile notare come le differenze tra gli allineatori prima e dopo l’invecchiamento non sono significative.

Aligner	Absorbance at 400 nm (±SD)			Absorbance at 700 nm (±SD)		
	As received	After aging	Significance	As received	After aging	Significance
AllIn	0.205 ± 0.030	0.276 ± 0.011	N.S.	0.209 ± 0.030	0.215 ± 0.008	N.S.
Instalign	0.172 ± 0.009	0.190 ± 0.05	N.S.	0.143 ± 0.009	0.155 ± 0.023	N.S.
F22	0.107 ± 0.023	0.104 ± 0.003	N.S.	0.090 ± 0.024	0.081 ± 0.004	N.S.

N.S. not significant variation

Tabella 29 Valori dell’assorbanza dei tre allineatori prima e dopo l’invecchiamento in vitro

Aligner	Transmittance at 400 nm ± SD			Transmittance at 700 nm ± SD		
	As received	After aging	Significance	As received	After aging	Significance
AllIn	53.58 ± 4.1	51.08 ± 2.6	N.S.	60.72 ± 2.9	59.60 ± 2.6	N.S.
Instalign	66.05 ± 1.1	61.36 ± 3.0	N.S.	72.06 ± 1.1	69.27 ± 2.4	N.S.
F22	70.29 ± 3.0	78.25 ± 1.3	N.S.	81.45 ± 4.6	82.45 ± 1.7	N.S.

N.S. not significant variation

Tabella 30 Valori della trasmittanza dei tre allineatori prima e dopo l’invecchiamento in vitro

Dalla Figura 79, è possibile notare come per i tre allineatori si ottengono curve di assorbanza con andamenti simili, prima e dopo l’invecchiamento (curva azzurra e rossa, rispettivamente): all’aumentare della lunghezza d’onda si assiste ad una diminuzione dell’assorbanza stessa in tutti i campioni considerati.

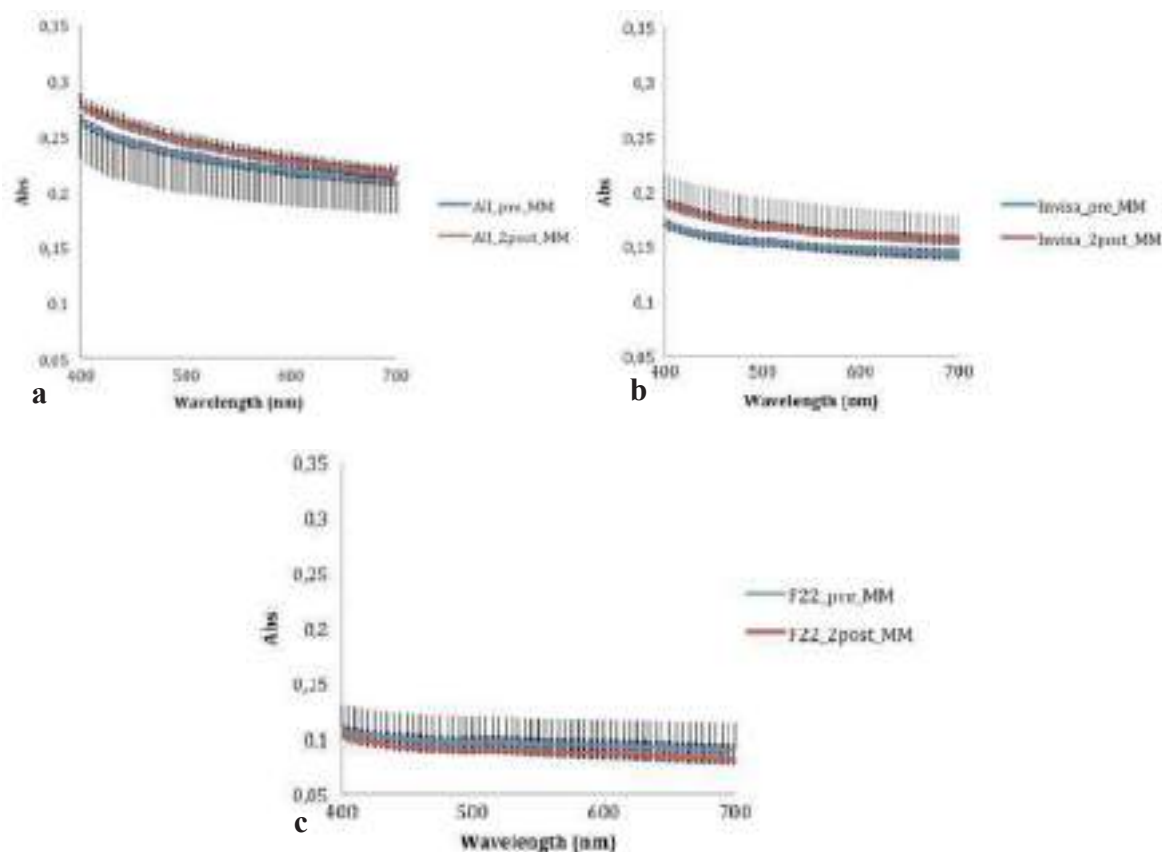


Figura 79 Confronto dei valori dell'assorbanza prima e dopo l'invecchiamento per: **a)** All-In; **b)** Invisalign; **c)** F22. Le curve sono date dai valori medi di nove misure spettrofotometriche \pm SD.

Il confronto delle tre curve prima dell'invecchiamento (Figura 80) mostra che i valori dell'assorbanza degli allineatori F22 sono più bassi di quelli di Invisalign, mentre quelli riferiti ad All-In sono i più alti registrati. In accordo con ANOVA, queste differenze sono significative a tutte le lunghezze d'onda della luce visibile (Tabella 31). Andamento simile si ha dopo l'invecchiamento per tutti i materiali studiati, con differenze statisticamente significative (Figura 81 e Tabella 32).

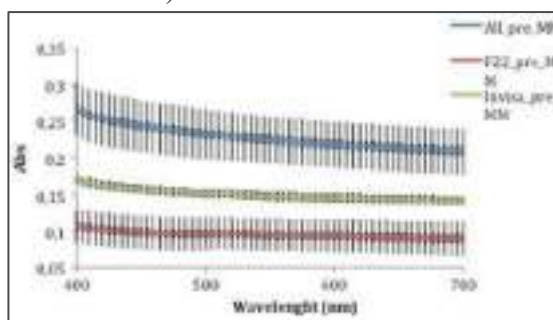


Figura 80 Curve dell'assorbanza \pm SD dei tre allineatori prima dell'invecchiamento

Wavelength (nm)	All-kt	Invisalign	F22	p value
400	0.265 ± 0.086	0.172 ± 0.004	0.107 ± 0.029	<0.0007
450	0.242 ± 0.095	0.158 ± 0.003	0.098 ± 0.024	<0.0012
500	0.230 ± 0.083	0.152 ± 0.003	0.096 ± 0.023	<0.0012
550	0.223 ± 0.091	0.148 ± 0.003	0.094 ± 0.022	<0.0013
600	0.217 ± 0.090	0.146 ± 0.003	0.092 ± 0.022	<0.0013
650	0.212 ± 0.088	0.144 ± 0.003	0.091 ± 0.023	<0.0015
700	0.209 ± 0.090	0.143 ± 0.004	0.090 ± 0.024	<0.0015

Significance level $p < 0.05$

Tabella 31 Valori dell'assorbanza dei tre allineatori prima dell'invecchiamento

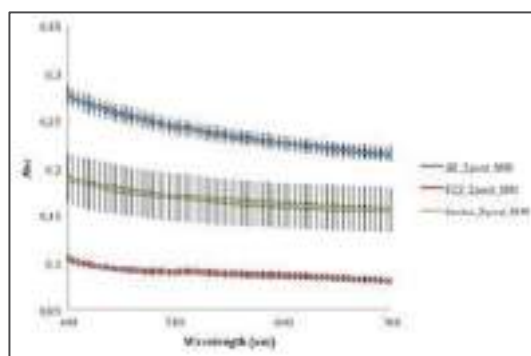


Figura 81 Curve dell'assorbanza ± SD dei tre allineatori dopo l'invecchiamento

Wavelength (nm)	All-kt	Invisalign	F22	p value
400	0.278 ± 0.011	0.190 ± 0.03	0.104 ± 0.003	<0.001
450	0.257 ± 0.010	0.176 ± 0.03	0.092 ± 0.003	<0.001
500	0.243 ± 0.009	0.168 ± 0.03	0.089 ± 0.003	<0.001
550	0.234 ± 0.009	0.163 ± 0.02	0.087 ± 0.003	<0.001
600	0.225 ± 0.008	0.160 ± 0.02	0.086 ± 0.003	<0.001
650	0.219 ± 0.008	0.157 ± 0.02	0.083 ± 0.004	<0.001
700	0.214 ± 0.008	0.155 ± 0.02	0.080 ± 0.004	<0.001

Significance level $p < 0.05$

Tabella 32 Valori dell'assorbanza dei tre allineatori dopo l'invecchiamento

Nelle Figure 82-83 sono riportate le curve di trasmittanza degli allineatori prima e dopo l'invecchiamento.

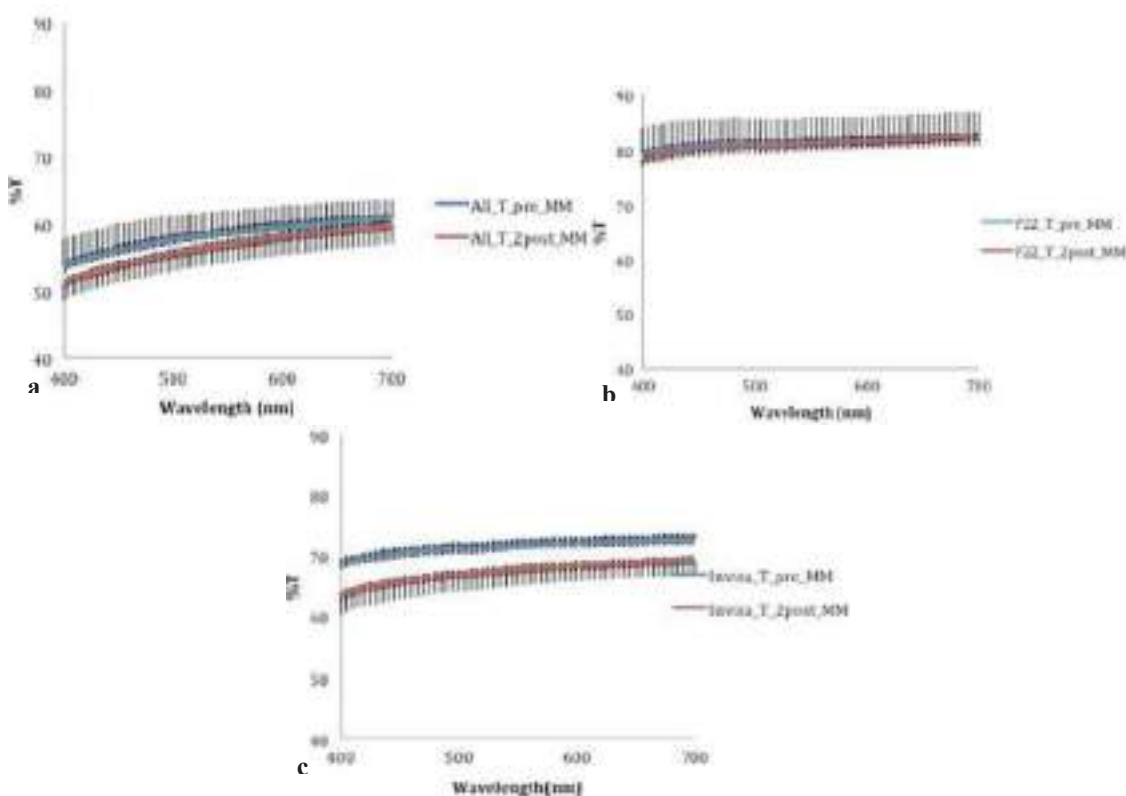


Figura 82 Confronto dei valori della trasmittanza prima e dopo l'invecchiamento per: **a)** All-In; **b)** F22; **c)** Invisalign

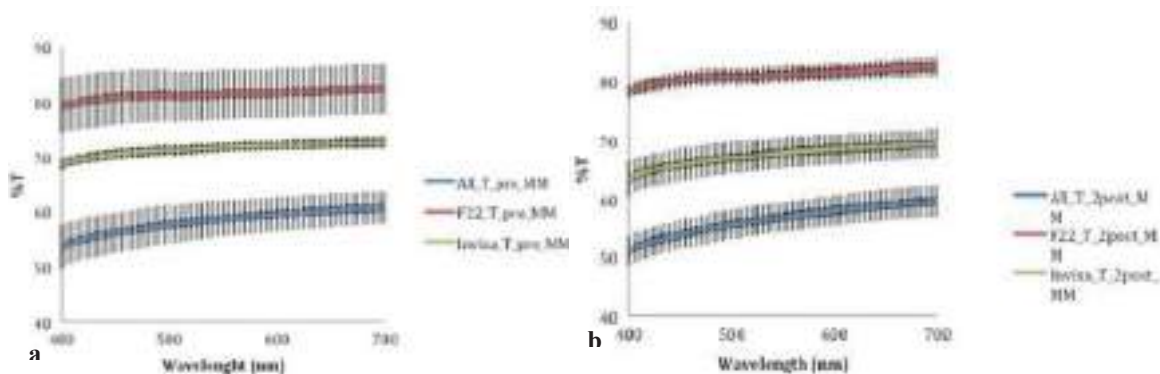


Figura 83 Curve della trasmittanza \pm SD per i tre allineatori: **a)** prima dell'invecchiamento; **b)** dopo l'invecchiamento

I rispettivi valori numerici sono invece riportati nelle Tabelle seguenti ed evidenziano che gli allineatori F22 hanno migliori proprietà ottiche (maggiore trasmittanza) a tutte le lunghezze d'onda rispetto agli altri due campioni.

Wavelength (nm)	All-In	Invisalign	F22	p value	Wavelength (nm)	All-In	Invisalign	F22	p value
400	55.58 \pm 4.1	66.25 \pm 1.1	79.29 \pm 5.0	<0.0005	400	51.08 \pm 1.6	63.38 \pm 3.0	76.25 \pm 1.2	<0.0001
450	56.33 \pm 1.7	70.51 \pm 1.0	80.82 \pm 5.0	<0.0005	450	53.84 \pm 2.5	65.74 \pm 2.6	80.21 \pm 1.5	<0.0001
500	57.24 \pm 1.5	71.29 \pm 1.0	81.21 \pm 4.7	<0.0005	500	55.68 \pm 2.5	66.96 \pm 1.9	80.76 \pm 1.5	<0.0001
550	58.73 \pm 1.3	71.80 \pm 1.0	81.85 \pm 4.6	<0.0005	550	56.97 \pm 2.6	67.80 \pm 1.7	81.19 \pm 1.5	<0.0001
600	59.55 \pm 1.1	72.56 \pm 1.0	81.97 \pm 4.5	<0.0005	600	57.94 \pm 2.6	68.38 \pm 1.6	81.47 \pm 1.5	<0.0001
650	60.21 \pm 1.0	73.44 \pm 1.1	82.18 \pm 4.6	<0.0005	650	58.85 \pm 2.6	68.97 \pm 1.5	81.87 \pm 1.6	<0.0001
700	60.72 \pm 1.0	73.66 \pm 1.1	82.45 \pm 4.4	<0.0005	700	59.65 \pm 1.6	69.37 \pm 1.6	82.46 \pm 1.7	<0.0001

Tabella 33 Valori di trasmittanza dei tre allineatori prima dell'invecchiamento (a sinistra) e dopo l'invecchiamento (a destra)

È inoltre interessante notare la piccola percentuale di variazione delle sue proprietà ottiche (Tabella 34) ad indicare la grande stabilità di questo campione nelle condizioni sperimentali a cui è sottoposto.

Aligner	% variation at 400 nm		% variation at 700 nm	
	Absorbance	Transmittance	Absorbance	Transmittance
All-In	+5.77	-4.53	+3.85	-1.83
F22	-0.74	-1.09	-6.55	+0.14
Invisalign	+10.46	-7.70	+8.73	-4.68

Tabella 34 Variazione percentuale della trasmittanza e dell'assorbanza degli allineatori dopo l'invecchiamento in vitro

In conclusione, l'allineatore F22 prima dell'invecchiamento presenta i valori più alti di trasmittanza e i più bassi di assorbanza rispetto agli altri due materiali studiati. Tale risultato viene confermato anche a seguito all'invecchiamento, dopo il quale F22 rimane sempre il materiale più trasparente rispetto ad Invisalign ed All-In sebbene ci sia per tutti e tre un deterioramento della stabilità cromatica dovuto all'invecchiamento stesso. Comunque, in nessun caso, le differenze prima e dopo l'invecchiamento sono significative; pertanto gli allineatori testati mantengono le loro proprietà ottiche seppur messi a contatto con la saliva artificiale per 14 giorni. Non è detto che questo si verifichi anche in condizioni normali di uso degli allineatori, in quanto nel cavo orale sono presenti enzimi salivari e stress, come quelli dell'inserimento e rimozione dell'allineatore o fenomeni di bruxismo, che sono assenti in questo invecchiamento artificiale in vitro.

✓ **Possono cambiare le proprietà meccaniche e chimiche degli apparecchi Invisalign™ dopo l'uso? Un'analisi di recupero** [G. Bradley et al., 2016]

L'obiettivo di questo studio è valutare le alterazioni delle proprietà meccaniche e chimiche degli apparecchi Invisalign dopo l'invecchiamento intra-orale. A tal fine sono stati analizzati campioni di apparecchi Invisalign indossati da pazienti selezionati per un periodo di 44±15giorni (gruppo INV) e sono stati confrontati con allineatori non usati presi come riferimento (gruppo REF). Da ciascun allineatore sono ricavati campioni di dimensione 5*5 mm, prelevati dalle aree visibilmente intatte dopo l'esposizione intra-orale; in particolare dalla superficie buccale della regione degli incisivi centrali.

Spettroscopia infrarossa in riflettanza totale attenuata ATR-FTIR

Con tale analisi si ricercano le variazioni nella composizione molecolare degli apparecchi dopo l'esposizione intra-orale. I campioni sono posizionati con la superficie buccale contro l'elemento diamantato riflettente di un ATR equipaggiato con lenti ZnSe (*Golden Gate, Specac, Smyrna, GA, USA*) e pressati con un'incudine di zaffiro per avere un contatto fermo. Lo spettro è acquisito, impiegando uno spettrometro IR (*Spectrum GX, Perkin-Elmer Corp., Bacon, UK*), nel range 4000-650 cm⁻¹ con risoluzione di 4 cm⁻¹ e 20 scansioni. Si è applicata a tutti gli spettri la correzione della linea base e dell'ATR. La profondità di analisi è stimata intorno ai 2 µm a 1000 cm⁻¹.

L'analisi FTIR conferma che l'Invisalign è un materiale a base di poliuretano.

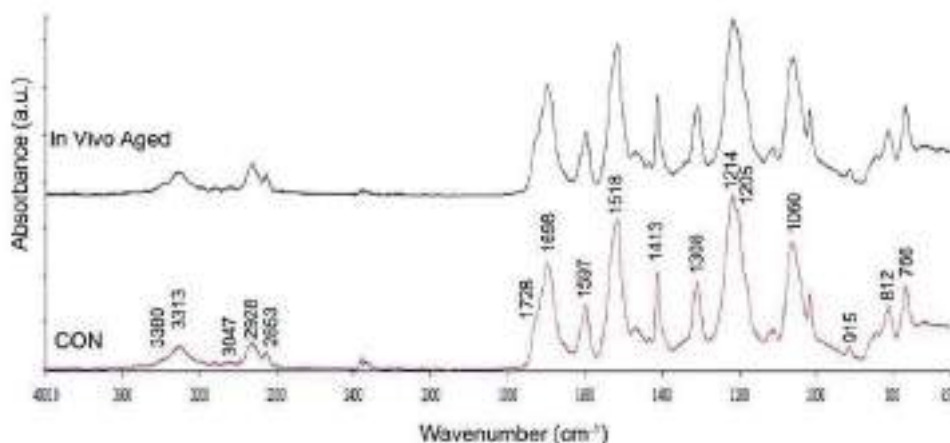


Figura 84 Spettro ATR-FTIR di apparecchi tal quali ed apparecchi invecchiati in vivo

La Figura 84 mostra il confronto tra lo spettro ATR-FTIR dei campioni tal quali (REF) e indossati dai pazienti (INV). Entrambi i gruppi, REF ed INV, mostrano spettri simili ad indicare che l'invecchiamento non porta a variazioni molecolari negli allineatori né alla formazione di tegumenti sugli allineatori stessi. Le bande caratteristiche rilevate sono: OH a 3380 cm^{-1} , NH a 3313 cm^{-1} , C-H aromatico a 3047 , 1605 , 1597 , 812 e 766 cm^{-1} , CH a 2928 , 2853 , 1413 e 915 cm^{-1} , C=O a 1728 e 1308 cm^{-1} , ammidi I (C=O di NCO) a 1698 cm^{-1} , ammidi II (NH e C=O di NCO) a 1518 cm^{-1} , C-O a 1214 e 1205 cm^{-1} e C-O-C nel range $1100\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$. Avere spettri simili, ovviamente, non implica che i campioni abbiano la stessa composizione polimerica perché, ad esempio, potrebbe variare il grado di polimerizzazione.

Test di indentazione strumentato IIT

Prima della prova, eseguita al fine di valutare le proprietà meccaniche del materiale oggetto di studio, i campioni sono inglobati in una resina acrilica (*VersoCit-2, Struers Ballerup, Denmark*), levigati con foglio di SiC con 4000grit raffreddato con acqua, e lucidati con ausilio di una macchina lucidatrice (*Dap-V, Struers*). Per la prova viene utilizzata una macchina universale (*ZHU0.2/Z2.5, Zwick Roell, Ulm, Germany*) con un indentatore di tipo Vickers. Per ciascun gruppo vengono realizzate 25 curve di indentazione sotto un carico di 4.9 N e con periodo di contatto differente in relazione alle proprietà meccaniche da valutare (2 s per modulo di indentazione, indie elastico e durezza Martens, 120 s per il creep d'indentazione).

Le proprietà meccaniche valutate sono:

- **Modulo di indentazione E_{IT}** : è calcolato con la seguente equazione

$$E_{IT} = \frac{1 - (v_s)^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - (v_i)^2}{E_i}}$$

Dove:

v_s e v_i : rapporti di Poisson per campione e penetratore (0.43 e 0.07 rispettivamente);
 E_i : modulo dell'indentatore (1140 GPa);

E_r : modulo ridotto, ottenuto con la formula seguente

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2C\sqrt{A_p}}$$

Dove:

C: fattore che denota la conformità del contatto ed è determinato dalla pendenza dh/dF alla massima forza del test;

A_p : area di contatto proiettata in accordo con la ISO 14577-2.

- **Indice elastico η_{IT}** : è calcolato con la seguente equazione

$$\eta_{IT} = \frac{W_{elast}}{W_{total}} * 100\%$$

Dove:

W_{elast} : area sotto la curva di scarico;

W_{plast} : area compresa tra la curva di carico e di scarico;

W_{total} : somma del lavoro elastico e plastico determinato dall'area totale della curva sottesa alla curva di carico.

- **Durezza martens HM** : è calcolata con la seguente formula

$$HM = \frac{F}{26.43 * h^2}$$

Dove:

F: forza del test;

h: profondità della penetrazione.

- **Creep d'indentazione c_{IT}** : è misurato valutando l'aumento della profondità dell'indentazione tra inizio e fine della prova con carico applicato costante a 4.9N e periodo di contatto di 120 secondi. È calcolato con la seguente formula

$$c_{IT} = \frac{h_2 - h_1}{h_1} * 100$$

Dove h_1 e h_2 sono le profondità di indentazione rispettivamente a $t_1=8s$ e $t_2=128 s$.

I dati sono analizzati statisticamente con il t-test ad un livello di significatività del 95%.

Group	E_{IT} (MPa)	η_{IT} (%)	HM (N/mm ²)	c_{IT} (%)
REF	2466±20	40.0±0.3	119±1	3.7±0.2
In Vivo Aged	2216±168	41.5±1.2	110±6	4.0±0.1
P value	0.008	0.025	0.005	0.028

Tabella 35 Valori medi e deviazioni standard delle proprietà meccaniche valutate con il test di indentazione strumentato per il gruppo di riferimento ed il gruppo in vivo. Il p value ci indica la presenza di differenze statisticamente significative tra i due gruppi.

Come si può osservare dalla Tabella 35, i campioni INV presentano valori di modulo di indentazione e durezza Martens significativamente più bassi rispetto al gruppo REF, ma al contempo hanno indice elastico e creep d'indentazione più alti. La diminuzione del modulo implica che la capacità del materiale di liberare la forza durante il trattamento diminuisce. L'aumento nell'indice elastico implica che il materiale invecchiato tende ad avere un comportamento più fragile rispetto a quello di riferimento, mentre la diminuzione della durezza Martens indica una minore resistenza all'usura per gli allineatori INV rispetto al gruppo REF. Dai risultati ottenuti per il creep d'indentazione, è possibile notare un aumento

della deformazione dei materiali invecchiati in vivo con conseguente indebolimento della forza ortodontica esercitata sui denti dall'allineatore stesso.

La Figura 85 mostra la curva forza- profondità di indentazione per i due gruppi considerati.

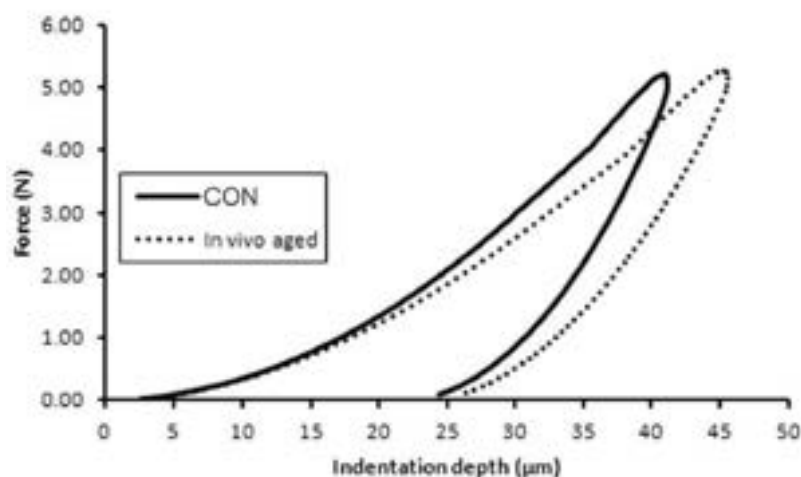


Figura 85 Curva rappresentativa forza-profondità di indentazione per i gruppi di riferimento e invecchiati in vivo

La curva degli allineatori invecchiati in vivo risulta shiftata verso profondità di indentazione maggiori e ciò implica che i campioni prelevati dagli allineatori indossati dai pazienti presentano una durezza minore rispetto agli allineatori di riferimento. Di contro, la curva di scarico per il gruppo REF è più ripida rispetto a quella del gruppo INV, indicando un modulo elastico del materiale più alto.

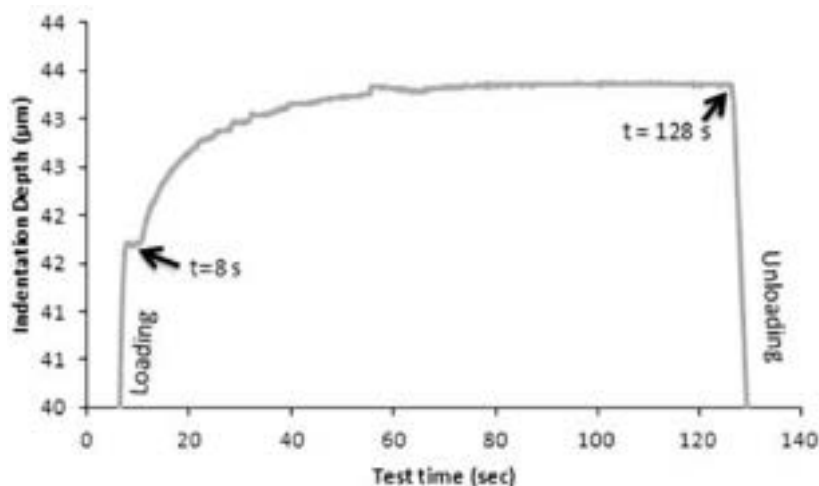


Figura 86 Curva rappresentativa del creep d'indentazione. si riporta la profondità di indentazione in funzione del tempo di prova

In Figura 86 è riportata la curva della profondità d'indentazione in funzione della durata della prova per i campioni, sotto carico costante di 4.9 N. Si osserva che la profondità di indentazione aumenta sotto il carico costante, fino al raggiungimento del valore massimo dopo circa 70 s dall'inizio della prova.

✓ **Effetto delle proprietà meccaniche dei materiali termoplastici sulla forza iniziale degli apparecchi termoplastici [N. Kohda et al., 2013]**

L'utilizzo di allineatori invisibili permette lo spostamento dentale mediante l'applicazione di una forza piccola e costante nel tempo. Al fine di valutare la forza liberata dagli allineatori termoplastici, si sono analizzati tre differenti materiali termoplastici, riportati in Tabella 36, valutandone le proprietà meccaniche, quali la durezza ed il modulo elastico, lo spessore e la quantità di attivazione, che influiscono sulla forza ortodontica prodotta dagli apparecchi.

Materials	Thickness		Manufacturer
	Thin Type, mm	Thick Type, mm	
Duran	0.5	0.75	Scheu Dental
Erkodur	0.5	0.8	Erkodent Erich Kopp GmbH
Hardcast	0.4	0.8	Scheu Dental

Tabella 36 Materiali termoplastici usati in questo studio

Sono stati studiati diversi materiali quali Duran (Scheu Dental, Iserlohn, Germany), Erkodur (Erkodent Erich Kopp GmbH, Pfalzgrafenweiler, Germany) e Hardcast (Scheu Dental) con due spessori differenti, come è possibile vedere anche dalla Tabella 36.

Test di nanoindentazione

Per effettuare la prova di nanoindentazione, sono stati usati campioni con area di circa 1 cm^2 fissati con una resina adesiva (*Superbond Orthomite, Sun Medical, Shiga, Japan*). I test di nanoindentazione (*ENT-1100°, Elionix, Tokyo, Japan*), condotti a 28°C con un picco di carico di 10mN, usando un indentatore Berkovich, sono articolati in tre fasi: 10 secondi per portare il carico al valore di picco, 1 secondo di stasi al valore di picco di carico e infine 1 secondo per lo scarico. Per ogni materiale sono eseguite 10 indentazioni e per calcolare il modulo elastico, sono stati usati dei metodi di estrapolazione lineare, in accordo con la ISO Standard 14577, per la curva di scarico tra il 95% ed il 70% del test di forza massima.

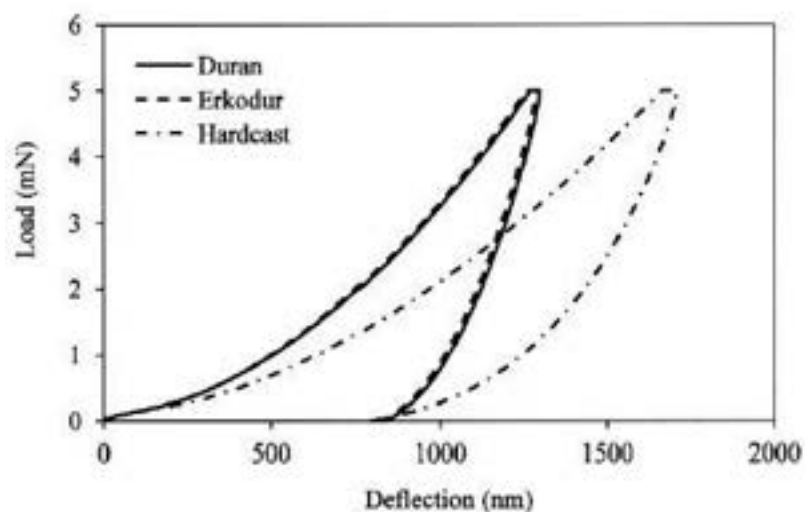


Figura 87 Curva carico-scarico per i tre materiali termoplastici: Duran (linea continua), Erkodur (linea tratteggiata) e Hardcast (linea a tratti e punti)

In Figura 87 sono riportate le curve di carico-scarico per i tre allineatori termoplastici considerati. È possibile osservare come ci sia un comportamento differente nei tre materiali

sottoposti ad un carico costante. In particolare, le differenze si evidenziano tra Hardcast, che presenta la deflessione maggiore, e gli altri due materiali studiati, i quali a loro volta presentano andamenti simili.

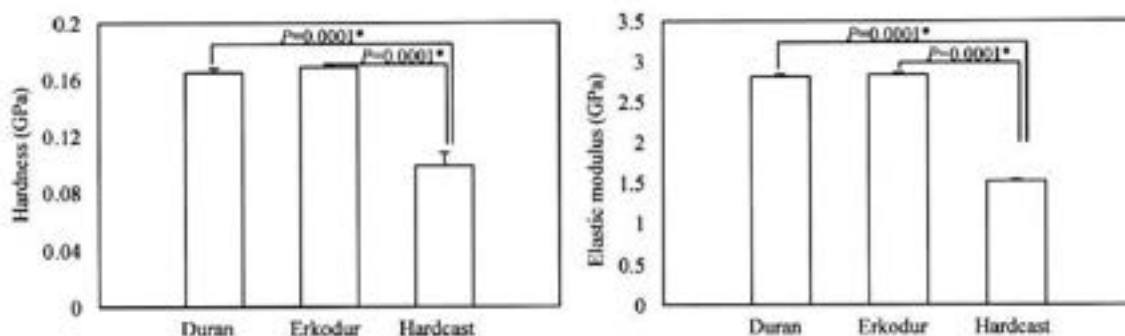


Figura 88 Valori medi di durezza e modulo elastico per gli apparecchi termoplastici con la deviazione standard. I confronti sono presentati per ciascun materiale. $P < 0.05$ con il test di Turkey.

Sulla base dei risultati del test statistico ANOVA ad una sola variabile (one-way ANOVA), si evidenziano differenze significative in termini di durezza e di modulo elastico tra i tre materiali termoplastici studiati. In particolare, i valori più bassi si registrano per Hardcast, mentre Duran ed Erkodur mostrano valori quasi raddoppiati e tra loro comparabili, come mostrato in Figura 88.

Misura della forza ortodontica

Per misurare la forza ortodontica esercitata dagli allineatori sui denti, si è costruito un sistema in vitro ad hoc, rappresentato in Figura 89. Il sistema consiste in un modello a base di resina epossidica personalizzato con un piccolo sensore di forza (*PS-20KC, Kyowa, Tokyo, Japan*), incorporato nell'incisivo mascellare centrale sinistro a livello della superficie labiale con la sua interfaccia.

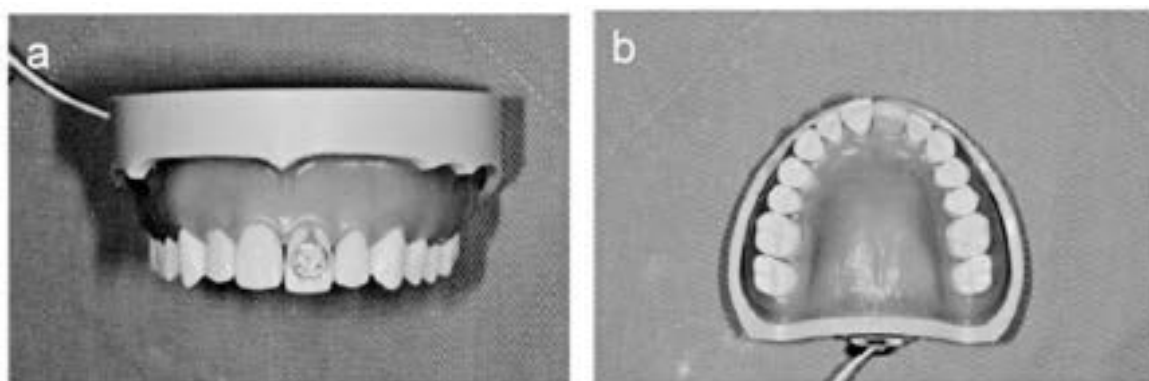


Figura 89 Modello epossidico personalizzato con piccolo sensore di forza nell'incisivo mascellare centrale sinistro: **a)** visione frontale; **b)** visione occlusale

Per la fabbricazione del modello di installazione e dell'apparecchio termoplastico per la misurazione della forza ortodontica, è stata presa l'impronta dei denti mascellari utilizzando un materiale da impronta in gomma siliconica (*Dent Silicone V, Shofu, Kyoto, Giappone*) (Figura 90 a). I calchi sono stati riempiti con pietra dentale di alta qualità e lasciati asciugare a secco tutta la notte (Figura 90 b). Il modello è stato tagliato ad un'altezza di 25 mm, parallelamente al piano occlusale, e sono state fatte due copie identiche con gesso dentale del modello, utilizzando un materiale da impronta in gomma siliconica (*Duplicone, Shofu*). Per realizzare il modello di installazione, l'incisivo centrale mascellare sinistro è stato

sezionato con un disco diamantato (Figura 90 c)). Le quantità di attivazione (0,5 mm o 1,0 mm) per il movimento del dente sono state regolate utilizzando il materiale da impronta in gomma siliconica e dei distanziatori (piccoli pezzi di materiali termoplastici con spessore di 0,5 mm e 1,0 mm) posti tra la superficie labiale dell'incisivo centrale e l'incisivo sezionato, attaccato all'impronta prima con colla (Figura 83d-e)), e poi con pietra dentale di alta qualità (Figura 90 f)). Si prosegue realizzando 10 apparecchi termoplastici caratterizzati da due diversi spessori, usando una macchina di pressatura-stampaggio (BIOSTAR, Scheu Dental) (Figura 90 g-h)). Le misure della forza ortodontica sono state effettuate a temperatura ambiente (25 ° C) dopo aver calibrato il sensore (Figura 90 i)), e sono state ripetute cinque volte per ogni apparecchio termoplastico. La forza raggiunge un valore stabile entro 5 secondi, perciò in questo studio, si è considerata la forza media tra 10 e 20 secondi.

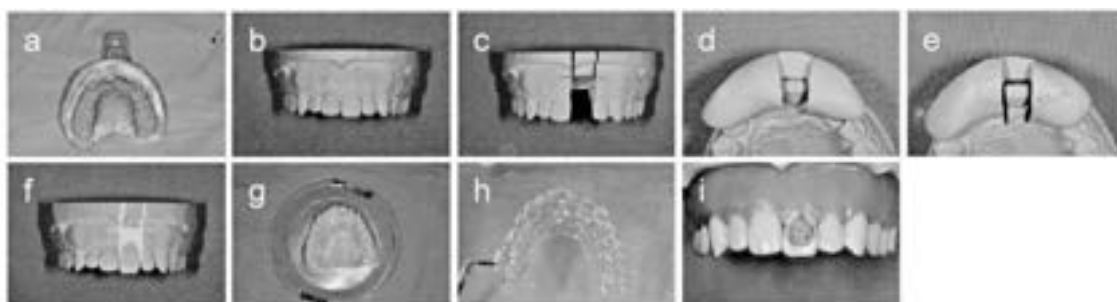


Figura 90 Fabbricazione del modello di installazione e dell'apparecchio termoplastico per la misurazione della forza ortodontica

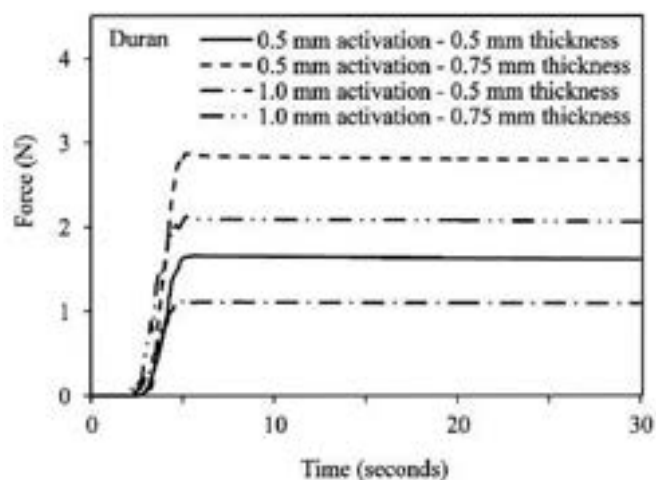


Figura 91 Forza ortodontica misura per gli allineatori Duran con diversi spessori e diversi valori di attivazione

Dalle immagini riportate in Figura 91, si può osservare che Hardcast mostra una forza ortodontica significativamente minore rispetto agli altri due materiali termoplastici Erkodur e Duran in tutte le condizioni analizzate, ad eccezione dell'attivazione di 0.5mm. Dall'analisi ANOVA a due variabili si capisce come sia lo spessore dei materiali termoplastici sia la quantità di attivazione siano fattori importanti per la forza ortodontica liberata.

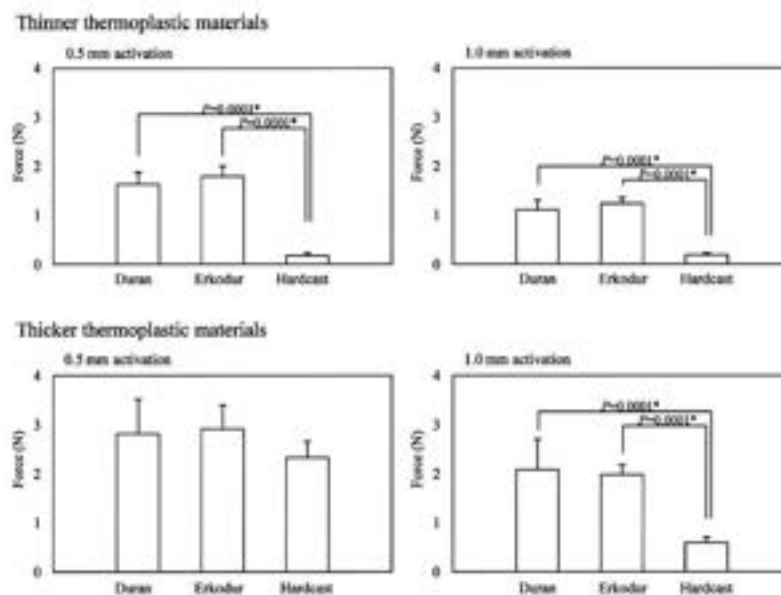


Figura 92 Forza media per gli apparecchi termoplastici con le deviazioni standard. Si riportano i confronti per ciascun materiale per due differenti spessori. I risultati di sinistra si riferiscono ad un'attivazione di 0.5mm mentre quelli di destra ad un'attivazione di 1 mm. $P < 0.05$ con test Turkey

In particolare, per tutti e tre i materiali, i campioni più spessi mostrano una forza ortodontica maggiore rispetto a quelli più sottili. Tuttavia, per tutti i campioni ad eccezione di Hardcast con spessore di 0.4 mm, tale forza diminuisce all'aumentare dell'attivazione che si impone agli allineatori stessi. Anche la modalità di termoformatura incide sulla forza ortodontica generata: si è visto che eseguire la termoformatura ad alta pressione permette agli allineatori di liberare una forza ortodontica maggiore rispetto a quelli prodotti mediante termoformatura sottovuoto, poiché i primi presentano un adattamento maggiore.

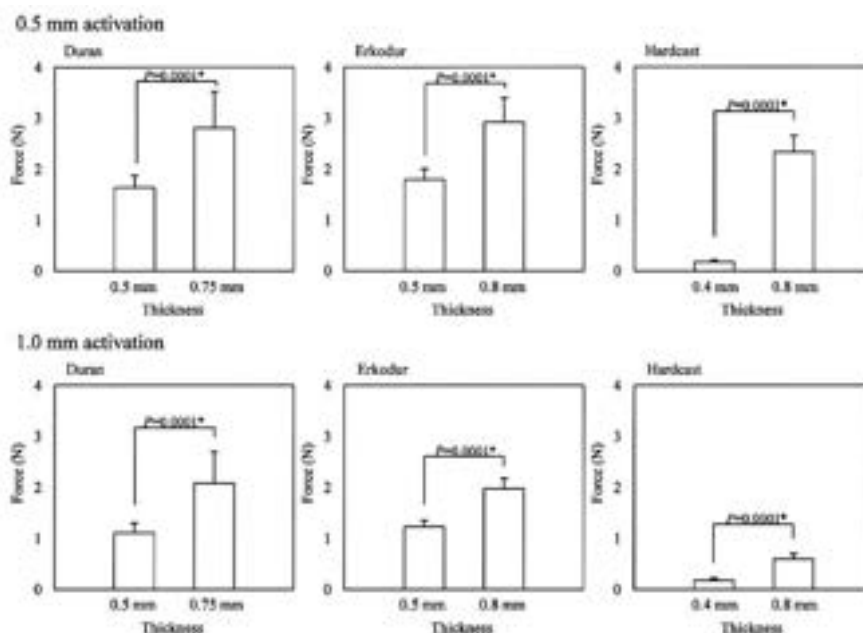


Figura 93 Forza media degli apparecchi termoplastici con le deviazioni standard. I confronti sono riportati per ciascun materiale con due spessori differenti. I risultati in alto si riferiscono ad un'attivazione di 0.5 mm, quelli in basso ad un'attivazione di 1 mm. $P < 0.05$ con test t-Student.

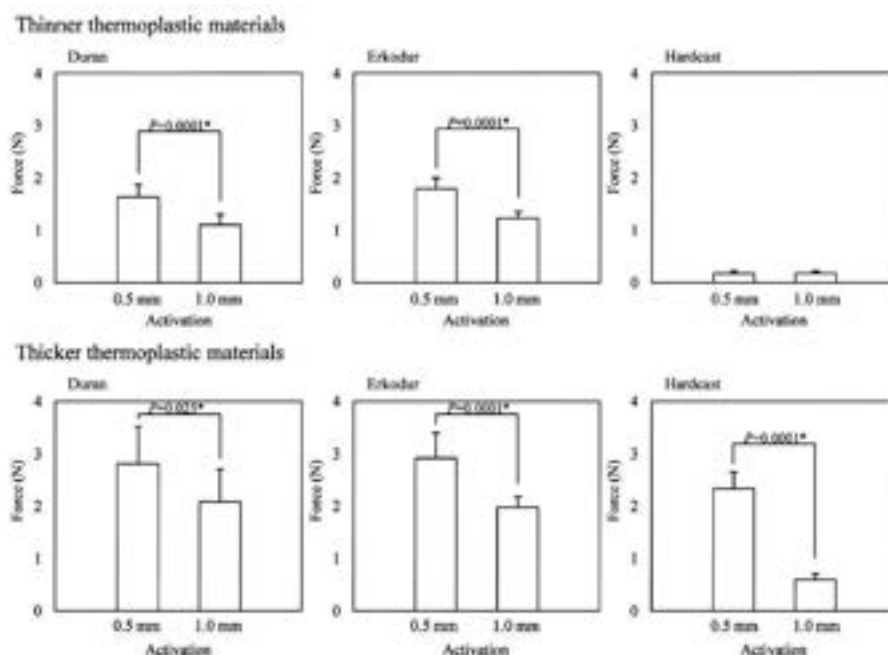


Figura 94 Forza media degli apparecchi termoplastici con le deviazioni standard. I confronti sono riportati per ciascun materiale a due differenti valori di attivazione. I risultati in alto mostrano i risultati per i campioni più sottili, quelli in basso per i campioni di spessi. $P < 0.05$ con test t-Student.

In conclusione, da questo studio è emerso che:

- i campioni Erkodur e Duran mostrano proprietà meccaniche confrontabili tra loro, e maggiori rispetto ai campioni Hardcast;
- La forza ortodontica degli apparecchi termoplastici è fortemente correlata alla durezza e al modulo elastico del materiale;
- Materiali con spessore maggiore producono una forza ortodontica maggiore;
- Apparecchi che ricevono un'attivazione maggiore generalmente liberano una forza ortodontica minore.

✓ **Proprietà meccaniche di “due generazioni” di allineatori dentali: analisi dei cambiamenti durante la permanenza orale [R. Condo et al., 2018]**

I materiali oggetto di questo studio sono l'Exceed30 (EX30) e lo Smart Track (LD30). Entrambi prodotti da Align Technology (San Jose, CA, USA), rappresentano una parte dell'evoluzione temporale degli allineatori Invisalign. Nello specifico, l'Exceed30 è stato introdotto nel 2013, ed è un polimero impiantabile di grado medicale costituito da poliuretano metilene difenildiisocianato 1,6 esandiolo e testato per sicurezza e biocompatibilità in accordo con la United States Pharmacopeia, Classe IV. Questo materiale mostra un'elasticità 1,5 volte maggiore rispetto al suo precursore, rivelando così maggiore facilità di inserimento e rimozione dell'allineatore ed è inoltre quattro volte più adattabile rispetto al predecessore. Più recentemente, l'Exceed30 (EX30) è stato sostituito da un nuovo polimero innovativo chiamato Smart Track (LD30), un poliuretano/copoliestere multistrato aromatico. Questo nuovo polimero presenta migliori prestazioni, in termini di sviluppo di una forza più leggera e costante sull'arcata dentale, una maggiore azione a lungo termine,

una migliore adesione legata all'elasticità del materiale ed è inoltre di più semplice utilizzo per i pazienti. I principali vantaggi, rispetto all'EX30, sono tre: maggiore consistenza dell'applicazione delle forze ortodontiche, maggiore elasticità e stabilità chimica, prerogative che permettono di ottenere allineatori più confortevoli e precisi. L'obiettivo di questo studio è valutare e confrontare le principali caratteristiche tecniche e morfologiche degli allineatori Invisalign®, realizzati con le due diverse miscele polimeriche EX30 e LD30, per capire meglio da un punto di vista chimico-fisico le proprietà che rendono la miscela attuale ideale per la fabbricazione di allineatori di materiale ortodontico trasparente. Per i test in vitro sono stati utilizzati 40 allineatori Invisalign®, 20 di EX30 e 20 di LD30. Questi allineatori sono suddivisi in ulteriori due gruppi: quelli mai usati e quelli invecchiati intra-oralmente, come riportato in Tabella 37.

Sample label	Description
LD30N	Smart Track never used
LD30U	Smart Track used
EX30N	Exceed30 never used
EX30U	Exceed30 used

Tabella 37 Lista dei campioni utilizzati in questo studio

In particolare, i campioni, di dimensione 5*5 mm, sono ottenuti dalla superficie buccale della regione degli incisivi e vengono analizzati due campioni per ogni allineatore.

Spettroscopia FTIR

L'analisi FTIR è effettuata nel range 4000-400 cm^{-1} in trasmittanza usando uno spettrometro Perkin Elmer Spectrum 1000 (Perkin Elmer, Waltham, MA, USA). Poiché non sono noti i costituenti del materiale, si è usato come riferimento lo spettro FTIR del poliuretano riportato in letteratura. Si sottopone ad analisi la regione degli incisivi per via della sua planarità.

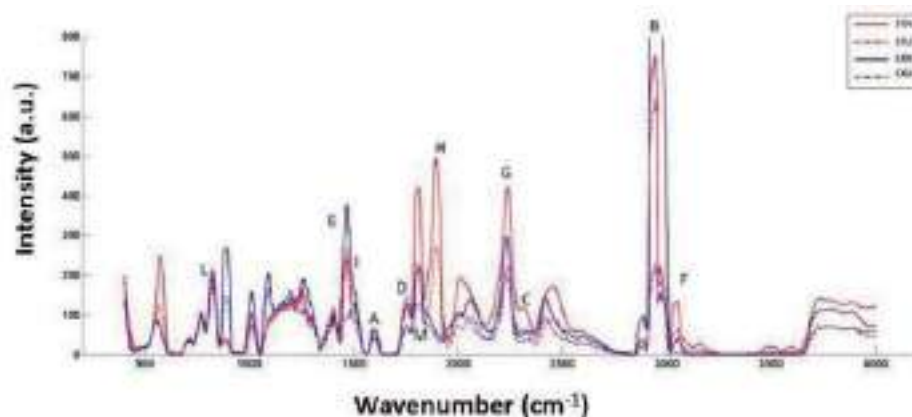


Figura 95 Spettro FTIR per i campioni di LD30 ed EX30 degli allineatori nuovi ed usati

Dagli spettri FTIR, riportati in Figura 95, non si apprezzano differenze percettibili tra i due materiali, EX30 e LD30; inoltre, tali spettri sono confrontabili con lo spettro del poliuretano riportato in letteratura, presentando le tipiche bande di assorbimento del poliuretano stesso, come riportato in Tabella 38.

Peak	Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignments	Movement	Group
A	1,600	$\nu(\text{C}=\text{C})$ vibration C-C=C	Sym stretching	Aromatic
B	2,900–3,000 (s)	C-H bend vibration CH ₂ and CH ₃	Sym stretching	Alkanes
C	2,312 (w)	C-H bonds	—	Isocyanates
D	1,760–1,735 (w)	C=O Non-bonded	Stretching	Urethanes
E	1,450–1,550	N-H bonds	Bending	—
F	3,000–3,100	C=C-H	Asym stretching	Alkenes
G	2,210–2,260	C≡N stretch	Stretching	Nitriles
H	1,800–1,890	C=O bonds	—	—
I	1,470–1,450	C-H bond	Bending	Alkanes
L	1,000–1,650	=C-H bond	Bending	Alkenes
M	1,050–1,750	3 or 4 small humps	—	Aromatic

Tabella 38 Lista dei picchi rilevati negli spettri EX30 e LD30

Spettroscopia micro-Raman

Tale test è eseguito utilizzando un microscopio Thermo Fisher Scientific DXRxi Raman Imaging Microscope, per valutare la composizione chimica dei campioni e confrontare i risultati con quelli ottenuti mediante FTIR. Un laser a 532 nm è alimentato a 1mW e i campioni sono irradiati per un tempo di esposizione di 2 secondi per 500 accumuli. Lo spettro è acquisito nel range 50-3000 cm⁻¹ con un obiettivo 20X e si selezionano due differenti profondità focali per entrambi i materiali.

Materials	Correlation
EX30	MDI-PU-ADHESIVE 67% (polyurethane) Poly trimethyl oxanethylene terephthalate 73%
LD30	MDI-PU-ADHESIVE 67% (polyurethane) Poly trimethyl oxanethylene terephthalate 73% Poly ethylene terephthalate 82%

Tabella 39 Percentuale di correlazione con materiali presenti nella libreria dei materiali

I dati ottenuti dalla spettroscopia micro-Raman indicano che gli allineatori EX30 hanno un profilo a singolo spettro mentre LD30 presentano due profili, uno corrispondente a un punto focale più profondo e l'altro registrato sulla superficie del materiale. Lo spettro più profondo misurato nei campioni LD30 è lo stesso osservato per i campioni EX30, e questo sottolinea che gli allineatori LD30 sono fatti da due composti, uno dei quali è evidenziabile anche in EX30.

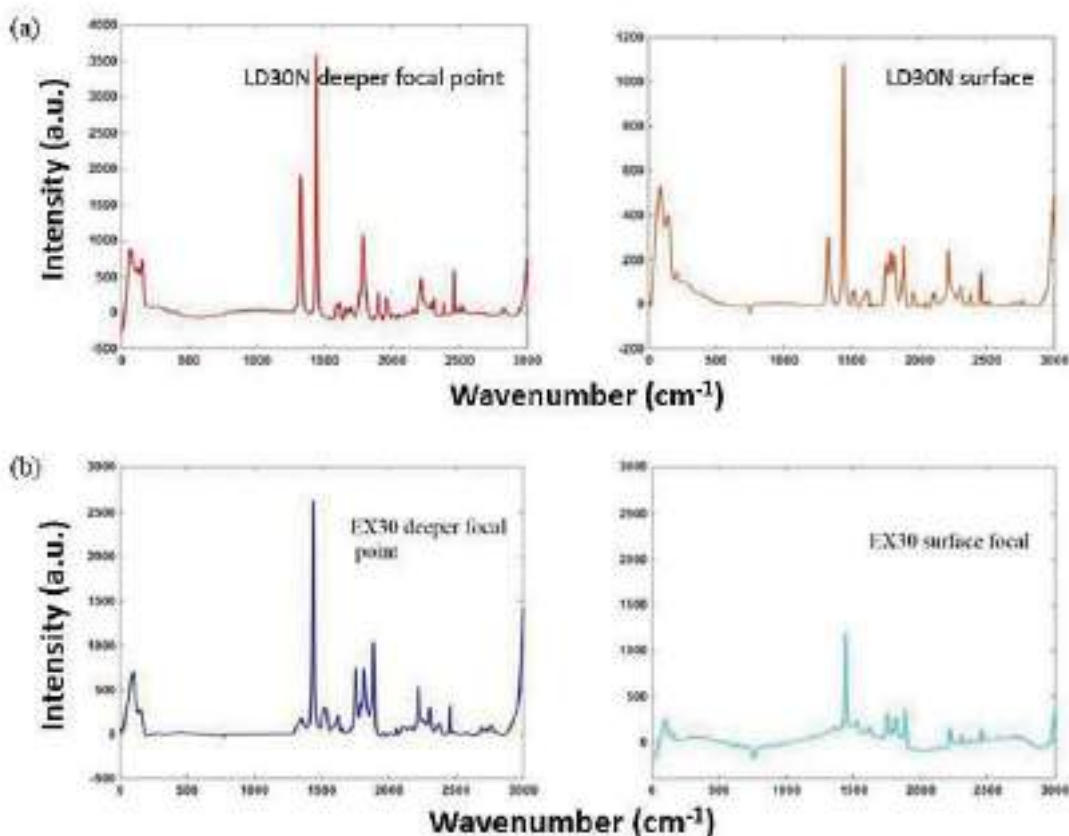


Figura 96 Spettroscopia micro-Raman di LD30 (a) ed EX30 (b). A sinistra, lo spettro Raman corrispondente al punto focale più profondo, sulla destra lo spettro registrato sulla superficie del campione

Nella Figura 96, è possibile apprezzare sia le due diverse caratteristiche spettrali registrate per i campioni LD30, che la somiglianza degli spettri esterni dei campioni LD30 ed EX30. Confrontando gli spettri ottenuti sulle superfici di entrambi gli allineatori non si evidenzia nessuna differenza causata dall'uso degli stessi, a dimostrazione dell'assenza di contaminanti significativi adesi agli allineatori dopo l'uso.

Confrontando tra loro i risultati FTIR con quelli ricavati dalla spettroscopia micro-Raman è possibile stabilire che i materiali che compongono LD30 abbiano proprietà superiori ad EX30 probabilmente perché costituiti da poliuretano più aggiunta di un altro polimero.

Diffrazione a raggi X (XRD)

L'analisi XRD è usata per analizzare le fasi cristalline presenti nei materiali solidi e determinare il grado di cristallinità. Il pattern di diffrazione XRD è acquisito a temperatura ambiente con uso di un diffrattometro Philips X'Pert equipaggiato con sorgente di radiazione $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.1542$ nm). I dati sono registrati con step di 0.02° e time per step pari a 2 secondi. Il grado di cristallinità si può calcolare dal rapporto tra l'intensità del raggio diffratto dalle zone cristalline (area sottesa ai picchi stretti ed acuti) e quella del fascio diffratto dalle zone amorphe (restante area sottesa alla curva). La formula utilizzata è la seguente:

$$\theta_c = \left[\frac{I_C}{I_C + I_A} \right] * 100$$

Dove:

I_C : intensità del raggio diffratto dalla componente cristallina del materiale (area sottesa al picco ad intensità maggiore presente nello spettro);

I_A : intensità del raggio diffratto dalla componente amorfa del materiale (area sottesa alla “campana” amorfa).

Nello specifico, per i campioni di LD30 si comparano le intensità dei picchi a $2\theta=17^\circ$ e a $2\theta=27^\circ$. Per i campioni EX30N, invece, il picco principale shifta verso valori di 2θ inferiori mentre il secondo si trova a $2\theta=44^\circ$.

Il grado di modificazione del pattern XRD è valutato come segue:

$$\theta_{MOD} = [\theta_U - \theta_N] * 100$$

Dove θ_U e θ_N sono i rapporti percentuali tra le aree sotto i picchi a 20° e l’area totale per i materiali usati e nuovi rispettivamente.

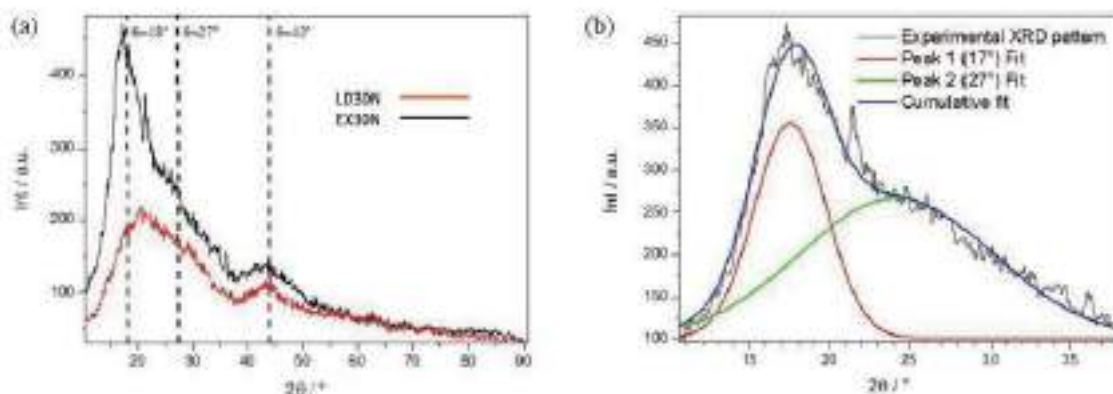


Figura 97 (a) Analisi dei picchi di campioni di allineatori mai usati di EX30 (EXN) e di Smart Track (LD30N); (b) Deconvoluzione del pattern XRD di EXN

La Figura 97 mostra l’analisi dei picchi per i campioni ricavati da allineatori mai usati di EX30 (EX30N) e di LD30 (LD30N). Entrambi i diffrattogrammi mostrano picchi a valori di 2θ intorno a 18° , 27° e 43° che possono essere attribuiti allo scattering dalle catene di poliuretano con distanze interplanari regolari. Questo indica un certo grado di cristallinità del campione: il largo picco a $2\theta=17^\circ$ mostra un’intensità crescente con il grado di cristallinità stessa. Nella Tabella 40 è riportato il grado di cristallinità calcolato per i diversi materiali, e dall’analisi dei risultati è possibile notare come il campione EX30N presenta il più alto grado di cristallinità (pari al 36.6%).

Sample	I_c	I_a	I_r	$\theta_c/\%$
EX30N	1.480	2.480	3.920	36.6
LD30N	789	2.041	2.830	27.9

Tabella 40 Grado di cristallinità dei campioni EX30N e LD30N

La cristallinità influisce sul grado di traslucenza o opacità del polimero. Una bassa cristallinità, infatti, crea benefici in termini di flessibilità, resilienza e forma ma non in termini di stabilità, resistenza chimica e forza. Le miscele considerate in questo studio sono trasparenti, elastiche e ben adattabili alla morfologia dentale, anche se il campione LD30 sembra possedere una maggiore traslucenza e flessibilità mantenendo migliori livelli di resilienza rispetto a EX30.

L’analisi XRD è condotta per i campioni prima e dopo l’uso, rilevando la presenza di modifiche in entrambi i materiali.

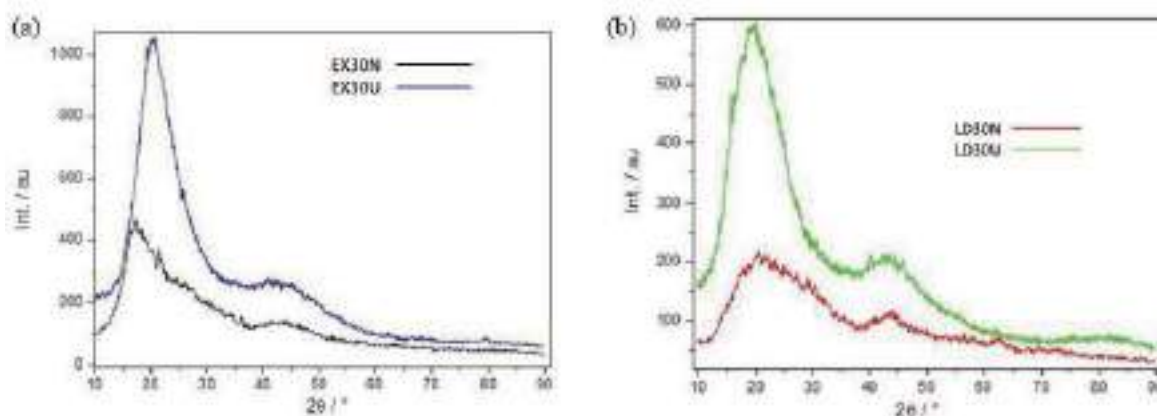


Figura 98 Pattern XRD di (a) EX30N allineatori nuovi e usati (curve nera e blu, rispettivamente) e (b) LD30N nuovi e usati (curve rossa e verde, rispettivamente)

La deconvoluzione della curva non può essere applicata ai pattern XRD dei materiali usati, poiché il picco principale diventa acuto e la spalla scompare, e non è più possibile distinguere i due contributi a 19° e 26° . In entrambi i casi, il picco principale a $2\theta=20^\circ$ dopo l'uso diventa più acuto e con intensità maggiore rispetto al secondo picco a $2\theta=43^\circ$. L'aumento dell'intensità del picco principale, in seguito all'invecchiamento orale, è legato ad un aumento della cristallinità del materiale a seguito dell'indossamento dell'allineatore stesso. Per quanto riguarda il grado di modifica θ_{MOD} questo è riportato in Tabella 41.

Sample	$\theta_{19}^\circ\%$	$\theta_{26}^\circ\%$	$\theta_{43}^\circ\%$
xxN	47	58	23
xxU	29	36	24

Tabella 41 Grado di modifica dei campioni nuovi ed usati

Entrambi i campioni mostrano valori simili per il grado di modifica θ_{MOD} che si assesta intorno a valori del 23-24%.

Prova di trazione

Per la prova di trazione si usano gli allineatori interi, in cui gli ultimi tre molari sono riempiti con una resina per creare dei pad di appoggio planari per poter posizionare il campione nella macchina di prova; la macchina usata per il test è una Testometric, con una cella di carico di 250 N. Sono testati due campioni per ciascun gruppo, in una configurazione C-ring (come mostrato in Figura 99), ai quali viene applicato un carico di 65N ad una velocità di 5mm/min fino al raggiungimento del limite elastico, valutando così le loro proprietà elastiche ed il loro comportamento a creep. Successivamente viene applicato, per 10 minuti, un secondo carico fino al valore massimo per valutare il comportamento a creep. Il test è ripetuto per due volte al fine di determinare le proprietà elastiche-creep dopo un primo ciclo severo.

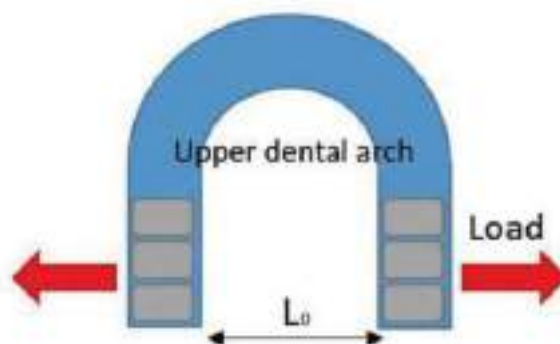


Figura 99 Configurazione c-ring. Schema usato per la prova di trazione degli allineatori, dove L_0 rappresenta la posizione di riposo

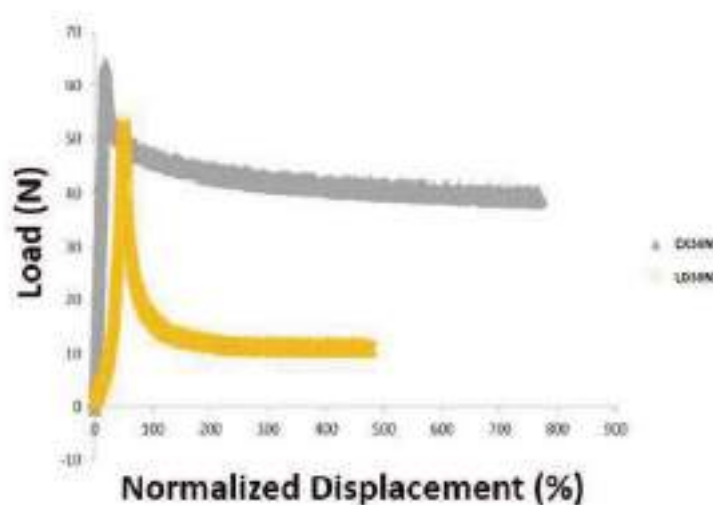


Figura 100 Prova di trazione. LD30N (curva gialla) e EX30N (curva grigia)

Dopo il primo ciclo di misura, le proprietà elastiche dei due materiali appaiono simili. Con il secondo ciclo, invece, si evidenziano differenze notevoli soprattutto nella regione del creep. Infatti, a causa dell'effetto indurente della prima fase, LD30 mostra una riduzione delle capacità plastiche ed un grande recupero di elasticità con deformazione residua bassa; di contro, il campione EX30 mostra una grande deformazione residua (Figura 100). A seguito del secondo ciclo, si ha un piccolo aumento della durezza dovuto all'applicazione del carico durante il primo ciclo. Confrontando i risultati dei due cicli si nota una ripetibilità nel comportamento dei materiali studiati.

Prova di resistenza all'indentazione

La durezza dei campioni, prelevati dalla regione planare degli incisivi, è calcolata con un indentatore di tipo Vickers e intesa come la profondità dell'impronta lasciata dal penetratore sul campione. Essa viene calcolata con la seguente formula:

$$H_v = \frac{LOAD * 1.8544}{Project\ Imprint\ Area}$$

Dove l'impronta dell'area proiettata è pari al quadrato della diagonale.

Per il test viene applicato un carico di 1 kg.

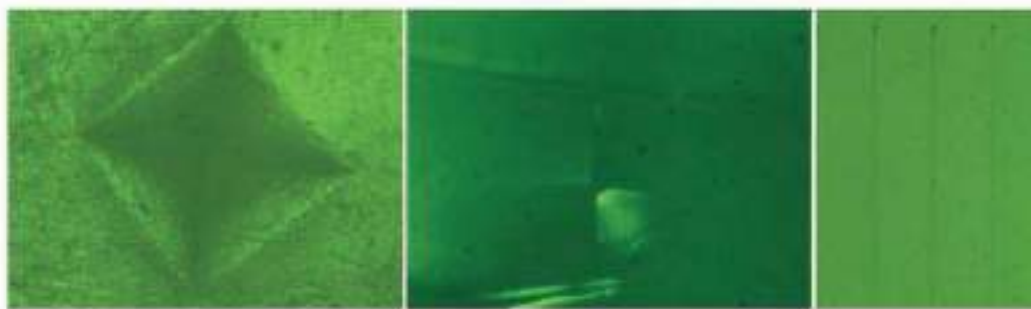


Figura 101 Impronta Vickers sui campioni di EX30 (a sinistra) e di LD30 (centrali). Sulla destra sono riportate la spaziatura delle linee di riferimento di 10 μm . L'errore massimo nelle misure è circa 10%

Durante il test, solo il campione EX30 mostra un'impronta residua tradizionale, mentre i campioni LD30 si sono incrinati e mostrano impronte più piccole, ad indicare che tale materiale è più rigido di EX30. I valori registrati sono riportati nella Tabella successiva.

	LD30	EX30
Elasticity	1.85 (N/displ_norm %)	2.48 (N/displ_norm %)
Hardness (HV)	53 \pm 5	14 \pm 0.7

Tabella 42 Valori di elasticità e di durezza (HV-Vickers test)

Gli allineatori realizzati con LD30 mostrano un basso grado di cristallinità (Tabella 40) e una maggiore elasticità rispetto ai campioni EX30. Da un punto di vista clinico, questo comporta una maggiore gestibilità nell'inserimento e rimozione dell'allineatore ed un maggiore comfort per il paziente. Dal punto di vista meccanico, un elevato grado di elasticità permette un adattamento migliore dell'allineatore alla complessa morfologia dentale, con adesione perfetta a qualunque superficie e consente altresì di garantire l'applicazione di una forza continua durante il trattamento rispetto a quella esercitata da allineatori realizzati con materiali più rigidi.

Il test di resistenza all'indentazione è eseguito anche sui materiali dopo l'uso, ma non restano impronte sulla superficie, a dimostrazione del fatto che con l'uso e l'invecchiamento i materiali acquisiscono durezza maggiore, modificando le loro proprietà iniziali.

✓ **Stabilità del colore di tre tipi di allineatori ortodontici trasparenti esposti ad agenti coloranti** [C-L Liu et al., 2016]

Un aspetto molto importante degli allineatori invisibili è garantire stabilità del colore e trasparenza per tutta la durata del trattamento. Sia la stabilità che la trasparenza sono influenzate da vari fattori, come l'irradiazione ultravioletta, l'uso di colluttori e il consumo di bevande colorate. Durante l'utilizzo, si consiglia di rimuovere gli allineatori stessi prima di mangiare o bere, ma non sempre i pazienti sono conformi a questa prassi a causa di vincoli temporali durante il lavoro, pertanto l'esposizione dell'allineatore agli agenti coloranti nella cavità orale è inevitabile. La preoccupazione dal punto di vista clinico è l'accumulo dei pigmenti degli agenti coloranti sull'allineatore, con conseguente cambiamento di colore nel materiale durante le due settimane di trattamento ortodontico. L'obiettivo di questo studio è

proprio quello di valutare la stabilità di colore di tre allineatori ortodontici chiari, prima e dopo l'esposizione a soluzioni coloranti.

Gli allineatori oggetto di studio sono realizzati da tre società diverse:

- Invisalign (Align Technology, Santa Clara, CA, USA): allineatori costituiti da Smart Track, principalmente a base di poliuretano con modifiche non note;
- Angelalign (EA Medical Instruments, Shanghai, China): allineatori a base di policarbonato;
- Smartee (Smartee Denti-Technology, Shanghai, China): allineatori prodotti da fogli di Erkodent (Erkodent Erich Kopp GmbH, Pfalzgrafenweiler, Germany) a base di PETG.

Sono opportunamente preparate le soluzioni coloranti liquide, che devono essere rinfrescate ogni giorno: in particolare, per preparare la soluzione di caffè, si sciolgono 3 grammi di caffè (G7 Pure Black Instant Coffee; Trung Nguyen, Bac giang, Vietnam) in 100 ml di acqua distillata bollente; per preparare il thé nero si mette in infusione 1 bustina di thé (Yellow Label Tea; Lipton, Hefei, China) in 100 ml di acqua distillata bollente; il vino rosso (Cabernet Sauvignon red wine; Saflam, Yantai, China) è preso tal quale, senza diluizione. Alcuni allineatori sono immersi semplicemente in acqua distillata, e considerati come campioni tal quali di riferimento per valutare le variazioni di colore a seguito dell'immersione degli altri allineatori in soluzioni coloranti. In particolare, venti allineatori per ciascuna marca sono divisi casualmente in quattro gruppi, uno per ciascuna soluzione, e sono immersi a bagnomaria a 37°C, valutando le variazioni di colore dopo 12 ore e dopo 7 giorni di immersione.

Valutazione della variazione di colore

Le variazioni di colore sono state analizzate in accordo con il sistema di colore della Commission Internationale de l'Eclairage (CIE $L^* a^* b^*$), dove il parametro di colore L^* rappresenta la luminosità (+ brillante, - scuro), a^* rappresenta la scala di colori dal rosso (+) al verde (-), e b^* indica la scala di colori dal giallo (+) al blu (-). Dopo aver lavato gli allineatori in bagno di ultrasuoni per 5 minuti ed averli asciugati con carta velina, si misura la variazione di colore utilizzando un colorimetro VITA Easyshade Compact30 (Vita Zahnfabrik, Bad Sackingen, Germany). I campioni sono analizzati prima della colorazione (T_0), dopo 12 ore di immersione (T_1) e dopo 7 giorni di immersione (T_2). Per ogni allineatore, la misura viene effettuata sulla superficie labiale piatta, ovvero sull'incisivo centrale superiore, dietro il quale viene realizzato ad hoc, con una resina fluida (Filtek Universal Restorative; 3M ESPE, Saint Paul, MN, USA), un modello di dente che funge da fondo per l'allineatore stesso.

È stato calcolato il valore totale del cambiamento di colore (ΔE^*) secondo l'equazione

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

Dove:

ΔE^* : differenza di colore prima e dopo l'immersione nelle soluzioni coloranti

ΔL^* , Δa^* e Δb^* : differenze tra i parametri L^* , a^* e b^* a tempi diversi (T_1-T_0 e T_2-T_0)

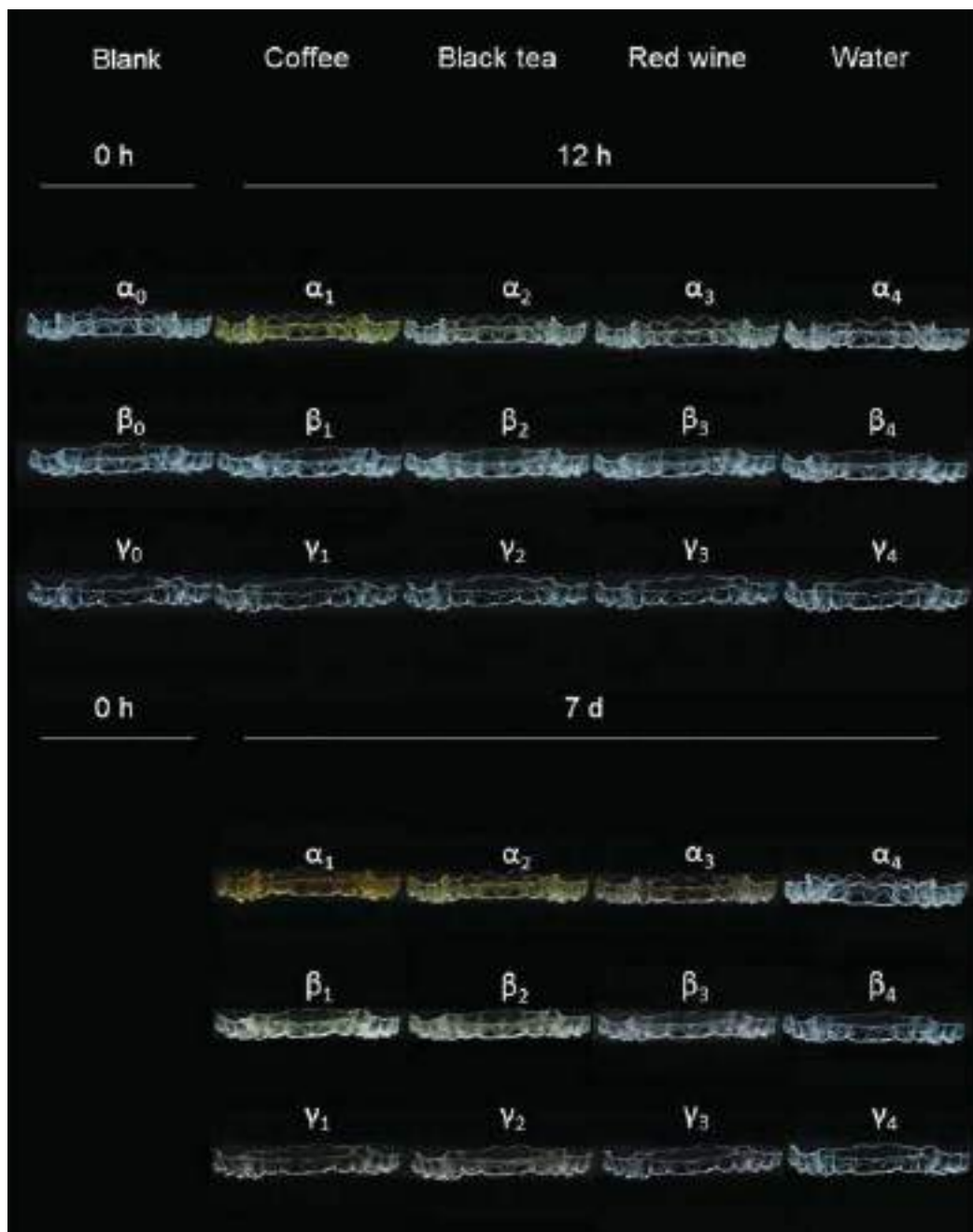


Figura 102 Fotografie degli allineatori: α , Invisalign; β , Angelalign; γ , Smartee. Allineatori prima dell'immersione (α_0 , β_0 , e γ_0), dopo l'immersione nel caffè (α_1 , β_1 , e γ_1), nel the nero (α_2 , β_2 , e γ_2), nel vino rosso (α_3 , β_3 , and γ_3), ed in acqua distillata (α_4 , β_4 , e γ_4) per 12 ore e per 7 giorni.

Le indagini visive sottolineano l'assenza di cambiamenti di colore per tutti i tipi di allineatore dopo 12 ore di immersione, ad eccezione degli Invisalign introdotti nel caffè. Aumentando il tempo di immersione a 7 giorni, le variazioni di colore sono più evidenti per tutti gli allineatori, ma in maniera più marcata per l'Invisalign. Per gli allineatori immersi in acqua distillata, invece, non si registrano variazioni di colore percepibili né dopo 12 ore né dopo 7 giorni di immersione. Nella Figura 103 si riportano i valori medi e le deviazioni standard del ΔE^* .

Brands	Coffee			Black tea			Red wine			Water		
	Mean	SD	IC*	Mean	SD	IC*	Mean	SD	IC*	Mean	SD	IC*
12 h												
Invisalign	6.19	0.23	a	1.42	0.27	a	1.34	0.15	a	0.40	0.16	a
Angelalign	0.69	0.20	b	0.63	0.16	b	0.66	0.15	b	0.33	0.13	a
Smarte	0.61	0.18	b	0.46	0.12	b	0.45	0.11	b	0.32	0.19	a
7 day												
Invisalign	27.81	0.51	a	5.90	0.34	a	5.82	0.30	a	0.30	0.13	a
Angelalign	1.89	0.31	b	1.26	0.17	b	1.29	0.28	b	0.47	0.14	a
Smarte	1.61	0.30	b	1.58	0.29	b	1.01	0.20	b	0.34	0.16	a

IC, Intergroup comparison; SD, standard deviation.
 * Intergroup comparison of colour differences regarding different aligner types according to the Tukey's multiple comparison test. Different letters indicate a statistically significant difference between aligner types in each solution at each time point (P<0.05).

Figura 103 Confronto della variazione di colore (ΔE^*) dei tre tipi di allineatore in ciascuna soluzione ad ogni intervallo di tempo studiato (12h e 7 giorni)

L'analisi statistica ANOVA a due variabili ha evidenziato differenze significative di colore tra i diversi materiali immersi nelle diverse soluzioni coloranti, dovuto alla diversa interazione materiale-soluzione colorante. I valori di alterazione di colore maggiori si hanno per gli allineatori Invisalign, mentre per gli altri due tipi di allineatori non mostrano differenze significative. La rappresentazione grafica di quanto appena detto è riportata in Figura 104.

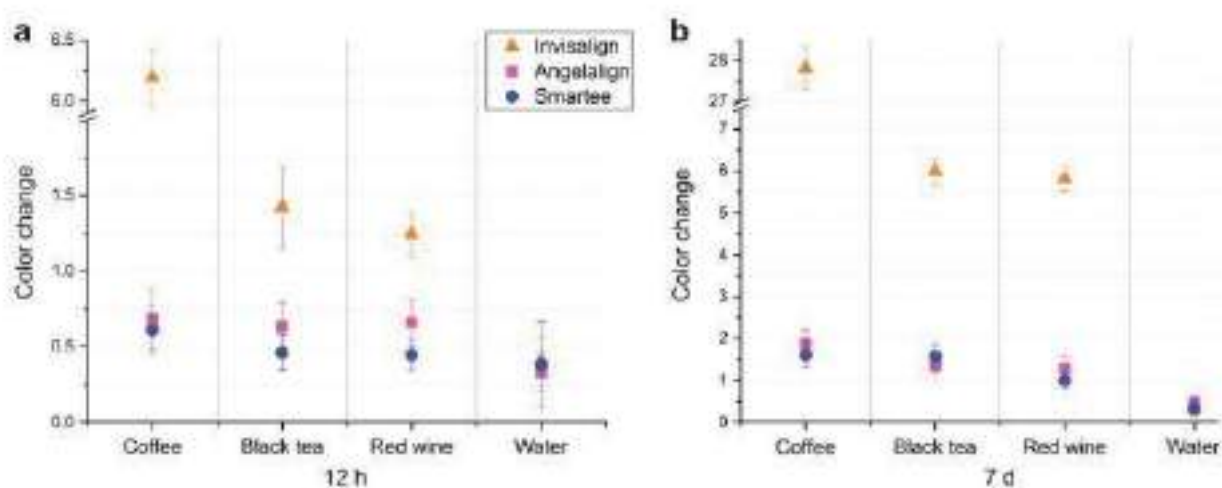


Figura 104 Variazione di colore nei tre tipi di allineatore in ciascuna soluzione: (a) immersi per 12 ore; (b) per 7 giorni

Valutazione del cambiamento di colore

Per valutare il cambiamento di colore dell'allineatore, ovvero quando questo risulta percepibile ad occhio nudo, è usato il sistema nazionale degli standard (NBS) riassunto in Tabella 43. Al fine di relazionare la variazione di colore con gli standard clinici forniti dal sistema nazionale degli standard, i valori di ΔE^* sono convertiti in unità NBS utilizzando la seguente equazione

$$NBS = \Delta E^* * 0.92$$

National bureau of standards units	Descriptions of colour changes
0.0-0.5	Trace: extremely slight change
0.5-1.5	Slight: slight change
1.5-3.0	Noticeable: perceivable
3.0-6.0	Appreciable: marked change
6.0-12.0	Much: extremely marked change
12.0 or more	Very much: change to other colour

Tabella 43 Descrizione della variazione di colore in accordo con il sistema nazionale degli standard (NBS)

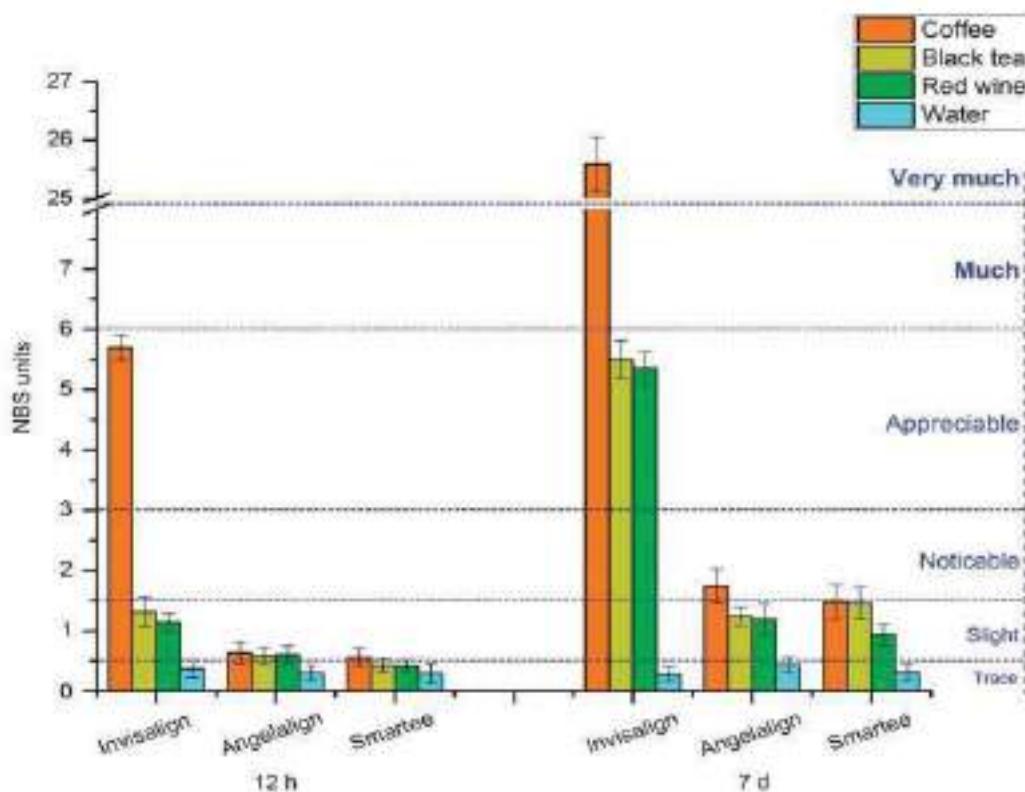


Figura 105 Unità NBS e variazione di colore dei tre tipi di allineatore. NBS, National Bureau of Standards

Secondo le classificazioni NBS (riportate in Tabella 43 e Figura 105), dopo 12 h di immersione tutti gli allineatori hanno mostrato solo cambiamenti di colore lievi o molto lievi, mentre gli allineatori Invisalign immersi nel caffè hanno rivelato una marcata variazione di colore. Stesso discorso vale per gli allineatori dopo 7 giorni di immersione nelle soluzioni coloranti. Nel caso di immersione in acqua distillata, invece, tutti gli allineatori considerati hanno mostrato una buona stabilità del colore anche dopo 7 giorni di immersione.

Spettroscopia FTIR

L'analisi di spettroscopia FTIR viene condotta su campioni di dimensione 2*2 mm, prelevati dagli allineatori che mostrano evidenti variazioni di colore a seguito dell'immersione in soluzioni coloranti. Pertanto, alla luce dei risultati colorimetrici precedentemente riportati, si analizzano gli allineatori prima dell'immersione e dopo 7 giorni di immersione nel caffè. L'analisi FTIR è eseguita dopo aver lavato, per 5 minuti, i campioni considerati in bagno di ultrasuoni ed averli asciugati con carta velina. L'analisi è eseguita utilizzando uno spettrometro (*Alpha, BRUKER OPTIC GMBH, Ettlingen, Germania*), lavorando nel range

4000-500 cm^{-1} , con una risoluzione di 4 cm^{-1} ed effettuando un totale di 40 scansioni. Gli spettri ottenuti sono confrontati con i dati ATR-FTIR presenti nella banca dati completa di Bruker (*BRUKER OPTIC GMBH, Ettlingen, Germania*).

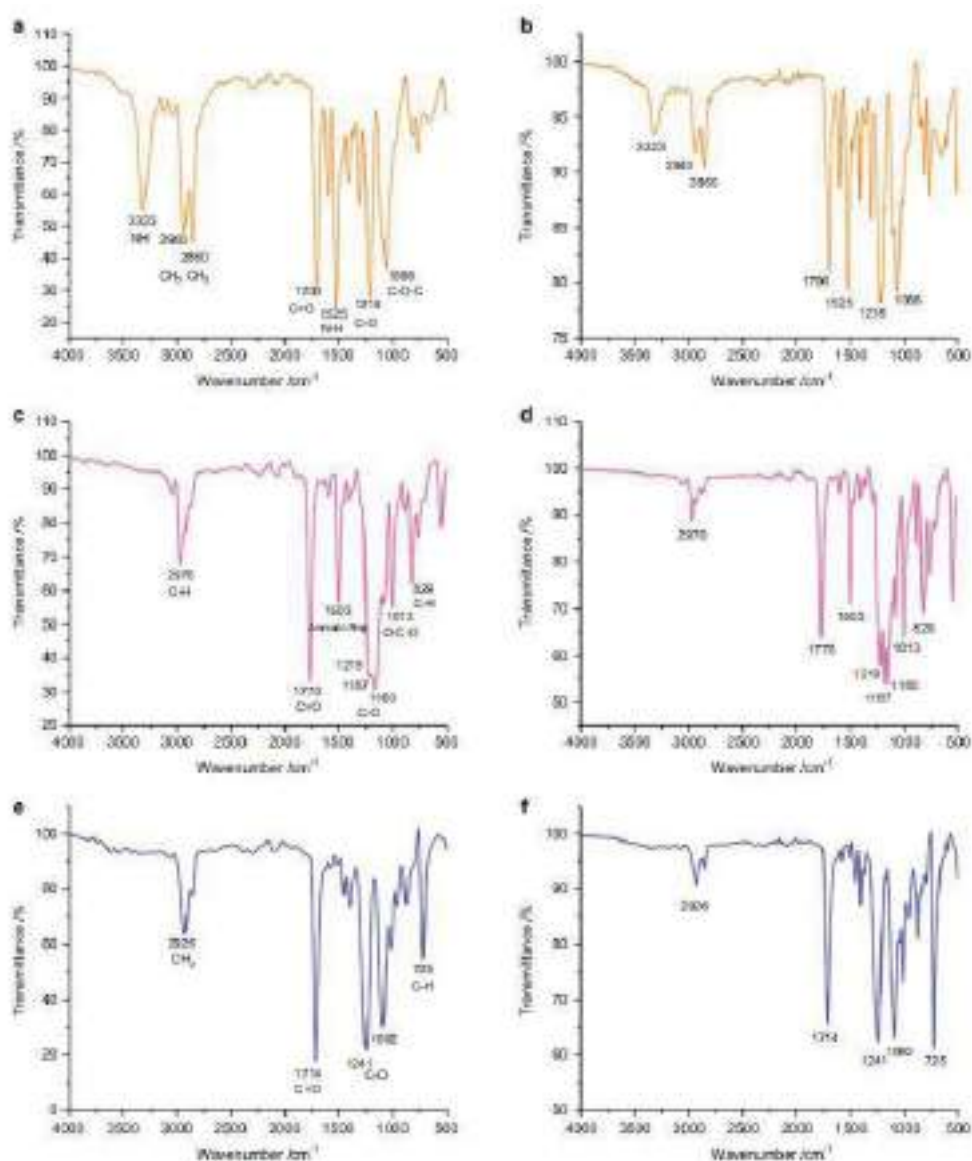


Figura 106 Spettri FT-IR degli allineatori (a, b) Invisalign; (c, d) Angelalign; (e, f) Smartee. Prima dell'immersione nel caffè (a, c, e) e dopo immersione nel caffè (b, d, f)

L'analisi FTIR, dal confronto con le schede standard di riferimento, conferma che gli allineatori Invisalign sono a base di poliuretano, quelli Angelalign sono a base di polycarbonato e gli allineatori Smartee sono materiali a base di PETG. Non si evidenziano differenze chimiche significative per nessun allineatore studiato, prima e dopo l'immersione nel caffè, e questo risultato sottolinea l'elevata stabilità chimica di tutti gli allineatori considerati.

Microscopia elettronica a scansione SEM

Le analisi SEM sono effettuate su campioni di dimensione 2*2 mm, prelevati dagli allineatori immersi nella soluzione colorante che ha comportato la variazione di colore più significativa, ovvero il caffè. In particolare, le indagini SEM sono state eseguite al fine di

valutare l'eventuale presenza di alterazioni superficiali dell'allineatore in seguito all'immersione nella soluzione di caffè per 7 giorni. A tal fine, si utilizza un microscopio elettronico a scansione (*INSPECT F; FEI, Brno, ceco*) lavorando ad ingrandimenti di 50000X.

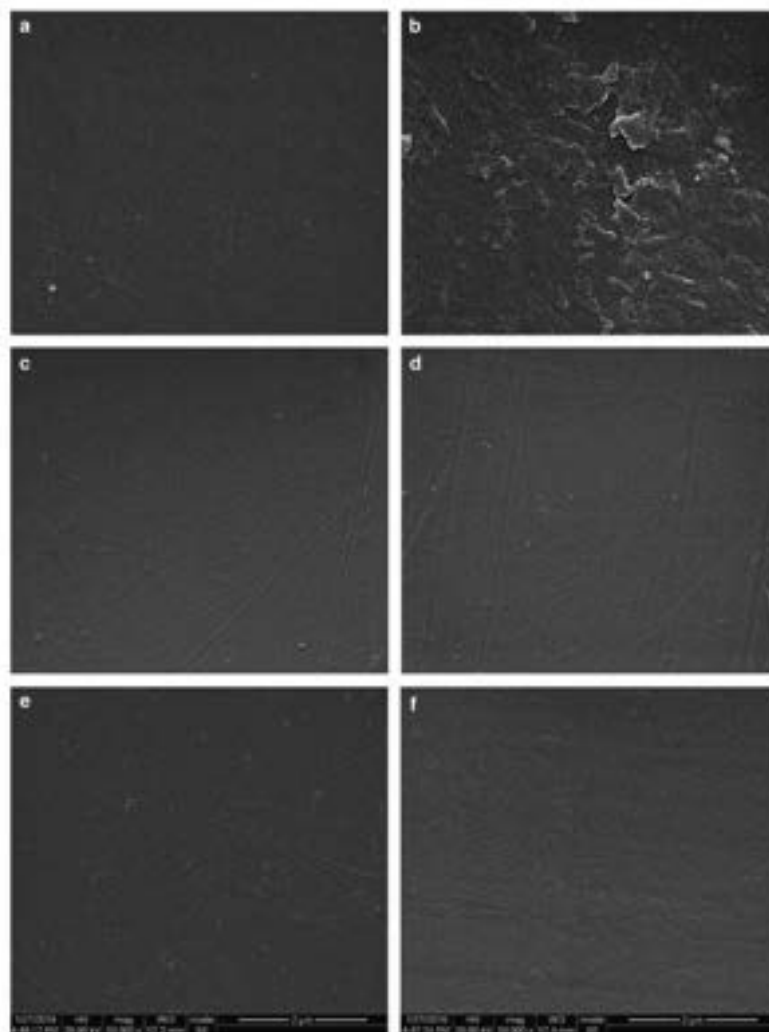


Figura 107 Immagini SEM delle alterazioni superficiali degli allineatori immersi nel caffè per 7 giorni: (a, b) Invisalign; (c, d) Angelalign; (e, f) Smartee. (a, c, e) Prima dell'immersione. (b, d, f) dopo l'immersione

I risultati SEM rivelano che, per tutti gli allineatori e in maniera più accentuata per il campione di Invisalign, la superficie dopo 7 giorni di immersione nel caffè, appare ruvida; inoltre, nel campione di Invisalign, a differenza di quanto riscontrato negli altri due allineatori, è possibile notare la presenza di screpolature (peeling) e la formazione di porosità, non riscontrabili nei campioni di riferimento.

Analisi statistica

I valori ΔE^* di ciascun allineatore, dopo 12 ore e dopo 7 giorni di immersione in soluzioni coloranti, sono stati analizzati tramite analisi della varianza ad una e due rispettivamente (one-way ANOVA e two-way ANOVA). Il test del confronto multiplo di Tukey è stato infine condotto per valutare l'effetto di ciascuna soluzione colorante sui valori ΔE^* dei diversi materiali oggetto di studio.

Bibliografia:

- **Preparation and characterization of thermoplastic materials for invisible orthodontics**, N. Zhang et al., *Dental Materials Journal* 2001, 30 (6) 954 – 959;
- **Effects of thermoforming on the physical and mechanical properties of thermoplastic materials for transparent orthodontic aligners**, J-H.Ryu et al., *The Korean journal of Orthodontics* 2018, 316-325. <https://doi.org/10.4041/kjod.2018.48.5.316>;
- **Short-term chemical and physical changes in Invisalign appliances**, A. Gracco et al., *Australian Orthodontic Journal* 2009, 25 (1) 34-40;
- **Structural conformation and leaching from in vitro aged and retrieved Invisalign appliances**, S.Schuster et al., *Am.Journ.of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics* 2004, 126, 725-728;
- **Impact of aging conditions on mechanical properties of thermoplastic polyurethane**, A.Boubakri et al., *Materials and Design* 2010, 31, 4194-4201;
- **Investigations on hygrothermal aging of thermoplastic polyurethane material**, A.Boubakri et al., *Materials and Design* 2009, 30, 3958-3965;
- **Dynamic stress relaxation of orthodontic thermoplastic materials in a simulated oral environment**, D.Fang et al., *Dental Materials Journal* 2013, 32(6), 946-951;
- **The mechanical properties of dental thermoplastic materials in a simulated intraoral environment**, H.Ryokawa et al., *Orthodontic waves* 2006, 65, 64-72;
- **Mechanical properties of orthodontic thermoplastics PETG/PC2858 after blending**, Y.S.Ma et al., *The Chinese Journal of Dental Research* 2016, 19(1), 43-48;
- **Stress relaxation properties of four orthodontic aligner materials: A 24-hour in vitro study**, L.Lombardo et al., *Angle Orthodontics* 2017, 87(1), 11-17;
- **Optical properties of orthodontic aligners-spectrophotometry analysis of three types before and after aging**, L.Lombardo et al., *Progress in Orthodontics* 2015, 16:41;
- **Do the mechanical and chemical properties of Invisalign™ appliances change after use? A retrieval analysis**, G.Bradley et al., *European Journal of Orthodontics* 2016, 38(1), 27-31;
- **Effects of mechanical properties of thermoplastic materials on the initial force of thermoplastic appliances**, N.Kohda et al., *Angle Orthodontist* 2013, 83(3), 476-483;
- **Mechanical properties of “two generations” of teeth aligners: Change analysis during oral permanence**, R.Condo et al., *Dental Materials Journal* 2018, doi:10.4012/dmj.2017-323;
- **Colour stabilities of three types of orthodontic clear aligners exposed to staining agents**, C.L.Liu et al., *International Journal of Oral Science* 2016, 8, 246-253.

Parte sperimentale

Capitolo 3

Analisi di caratterizzazione dei dischi

3.1 Introduzione

In questo capitolo si riportano le analisi di caratterizzazione chimico-fisica dei dischi di diverso materiale e spessore (Tabella 44), con l'obiettivo di individuare il materiale con le proprietà migliori.

Marca	Spessore (mm)
Erkodur	0.80
Essix Plastic	0.88
Ghost Aligner	0.69
Zendura	0.77

Tabella 44 Materiali studiati

Le tecniche analitiche utilizzate per la caratterizzazione chimico-fisica sono:

- la diffrazione a raggi X (XRD), eseguita per valutare la composizione di fase e la cristallinità dei campioni studiati;
- la spettroscopia infrarossa (ATR-FTIR), condotta al fine di verificare la composizione dei materiali studiati;
- la spettrofotometria UV-visibile, eseguita al fine di valutare le proprietà ottiche di trasparenza dei materiali in termini di assorbanza;
- la spettrofotometria con colorimetro, utilizzata per valutare la variazione di colore dopo l'immersione in soluzioni coloranti;
- la microscopia elettronica a scansione (SEM-FEG), eseguita per indagare la superficie dei campioni ed evidenziare alterazioni superficiali.

Inoltre, sono state effettuate delle prove di assorbimento di acqua al variare della temperatura per confrontare il comportamento dei materiali studiati in condizioni ambientali diverse: le prove sono state condotte in accordo con la normativa ISO 20795-2 (2013).

Avendo un numero limitato di dischi per ogni marca e per ottenere campioni idonei, in termini di forma e dimensioni, alle prove chimico-fisiche, si è inizialmente pensato di suddividere ogni disco in 6 spicchi uguali mediante taglio laser. Tuttavia, durante il taglio laser, a causa dell'innalzamento della temperatura raggiunto dal disco in fase di taglio, si è incorso in una degradazione del polimero con conseguente ingiallimento dello stesso (Figura 108).

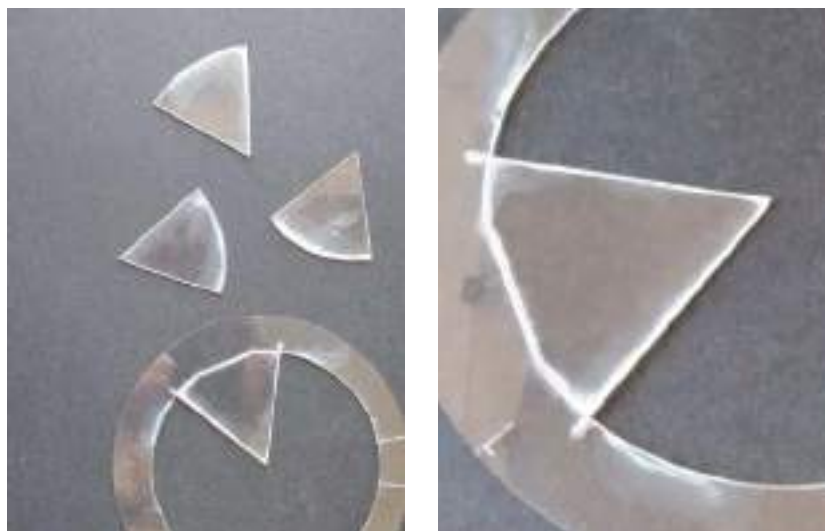


Figura 108 Degradazione del materiale in seguito al taglio laser

Pertanto, si è deciso di tagliare manualmente i dischi in sei settori uguali, ad angoli di 60° , con l'ausilio di un taglierino. Di seguito, si riporta la ricostruzione del disco dopo il taglio manuale (Figura 109).

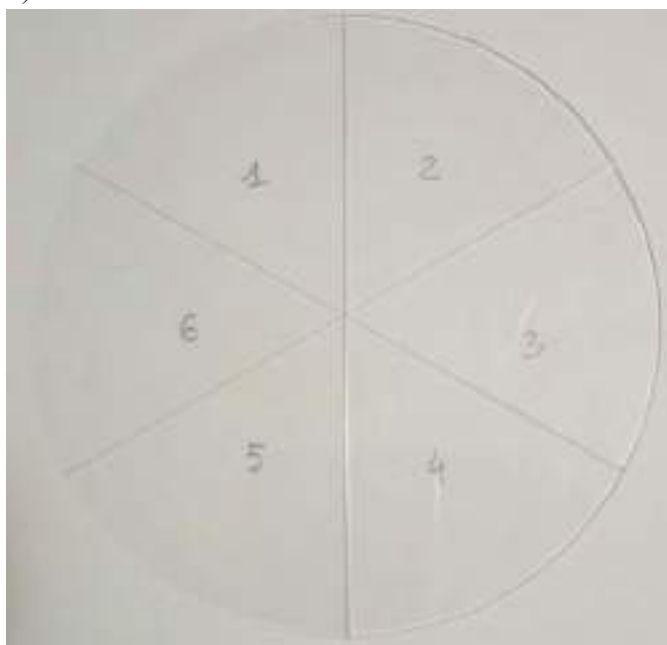


Figura 109 Ricostruzione del disco dopo il taglio in sei settori uguali ad angoli di 60°

Ciascun settore è stato destinato ad una particolare prova:

- sulla parte 2 sono condotte le prove di DSC, XRD, FTIR, spettrofotometria UV-visibile e SEM-FEG;
- sulla parte 3 sono condotte prove di spettrofotometria, per valutare la variazione di colore in seguito all'immersione del disco a 37°C per 14 giorni in sostanze coloranti quali vino rosso, caffè, nicotina e saliva artificiale (Oral Balance);
- le parti 1, 6 e 5 sono usate per le prove di assorbimento di acqua al variare della temperatura ambiente ($T=20^\circ\text{C}$, 37°C e 70°C), rispettivamente;
- la parte 4 sarà utilizzata, in un secondo tempo, per effettuare la prova di assorbimento di acqua a $T=90^\circ\text{C}$.

3.2 Diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X è eseguita per valutare la composizione di fase e la cristallinità dei campioni studiati. La prova è effettuata a temperatura ambiente per mezzo di un diffrattometro *PANalytical X'PertPro*, utilizzando la radiazione $\text{CuK}\alpha$ con filtri $\beta\text{-Ni}$. Per ogni materiale, uno spicchio è posizionato all'interno del diffrattometro utilizzando un apposito bracket (vedi Figura 110).

L'analisi XRD, per ciascun campione, è condotta nel range angolare 2θ da 8° a 70° , con step size 0.026° e time per step pari a 400s. L'elaborazione dello spettro XRD è stata effettuata utilizzando il software Fit Profile *HighScorePlus*.

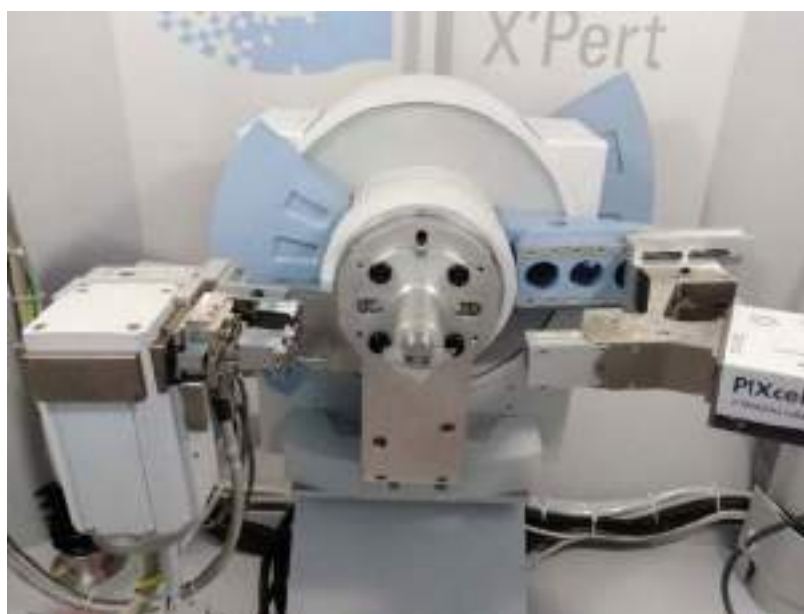


Figura 110 Posizionamento dei campioni ricavati dai dischi nel diffrattometro a raggi X

Poiché per ogni marca di campioni (Erkodur, Essix Plastic, Ghost Aligner e Zendura) avevamo 5 dischi di riferimento, al fine di valutare l'eventuale presenza di orientazioni preferenziali legate al processo di realizzazione dei dischi stessi, si è ripetuta l'analisi XRD su diversi spicchi di ognuno dei 5 dischi.

I pattern XRD ottenuti da spicchi contigui di ogni disco risultavano perfettamente sovrapponibili, pertanto le misure XRD sono state condotte solo sullo spicchio "2" di 1 disco per ciascuna marca.

I pattern di diffrazione ottenuti, sono riportati in Figura 111.

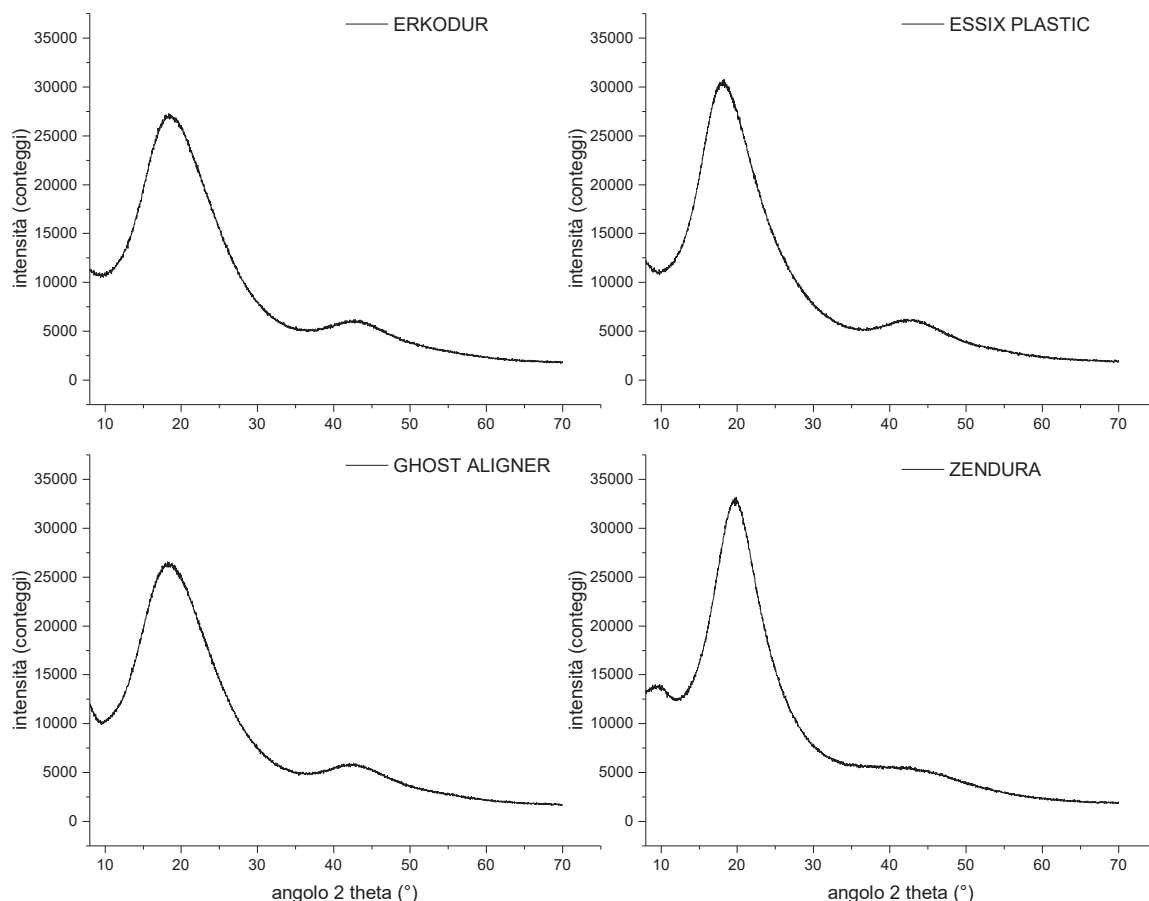


Figura 111 Pattern XRD dei materiali studiati

Come si può osservare dalla Figura 111, i campioni Erkodur, Essix Plastic e Ghost Aligner presentano pattern XRD simili, e questo è riconducibile al fatto che sono tutti costituiti dallo stesso polimero di base. Zendura presenta, invece, un pattern XRD diverso, a testimonianza che questo campione è costituito da un polimero di base diverso dagli altri tre sopra citati. Dall'analisi dei pattern XRD si osserva che i campioni Erkodur, Essix Plastic e Ghost Aligner presentano due campane amorphe a $2\theta=19^\circ$ e $2\theta=43^\circ$ riconducibili, in base al confronto con le schede standard presenti nel database dello strumento, alla scheda di riferimento del PET (ICDD #00-060-1509). Da questo possiamo dedurre che il polimero di base per tali campioni è il PET con aggiunta di piccole percentuali di glicoli. In Figura 112 è riportato un confronto diretto tra i tre PETG studiati, dal quale si evidenzia che i campioni Ghost Aligner ed Erkodur mostrano pattern XRD sovrapponibili. I campioni Essix invece presentano una più alta intensità del picco principale, denotando una maggiore cristallinità di questi campioni rispetto ai precedenti. La conferma di quanto ipotizzato, si ha dalla valutazione della *larghezza a metà altezza FWHM*, riportata in Tabella 45; i campioni Essix, infatti, mostrano un minor valore di FWHM, ovvero sono caratterizzati da picchi più stretti, e quindi da una maggiore cristallinità rispetto ai campioni Erkodur e Ghost che presentano più alti valori di FWHM, tra loro confrontabili.

	Erkodur	Essix Plastic	Ghost Aligner	Zendura
FWHM (2θ)	9,643°	8,148°	9,695°	6,313°

Tabella 45 Valore della larghezza a metà ampiezza per i campioni

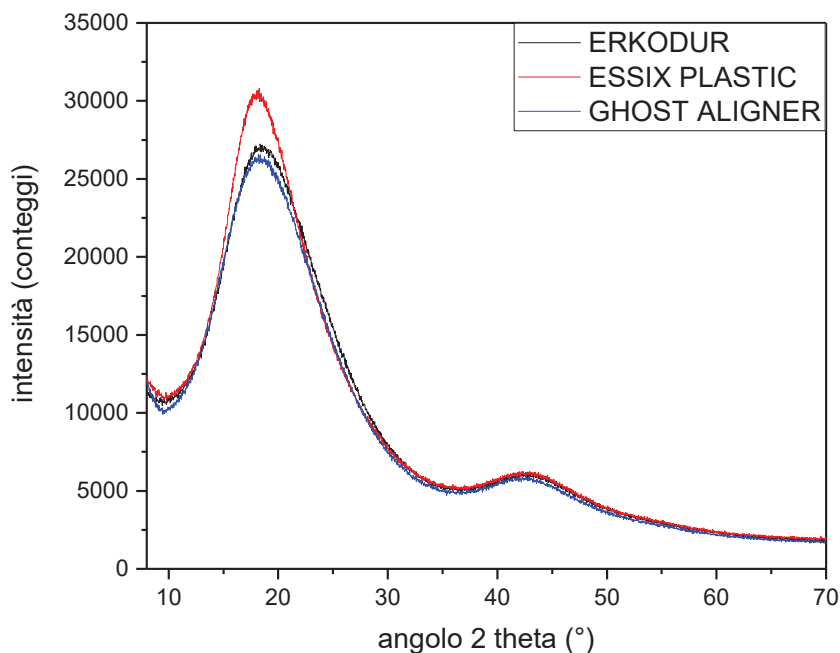


Figura 112 Pattern XRD dei campioni di PETG

Per quanto riguarda il campione Zendura, si evidenzia la presenza di 3 campane amorfe a $2\theta=10^\circ$, 20° e 43° , rispettivamente. Secondo quanto riportato in letteratura ^[1], il pattern XRD del nostro campione corrisponde a quello del poliuretano soft, e le campane amorfe sono dovute allo scattering delle catene poliuretaniche che presentano distanze interplanari regolari; il grado di ordine in questo polimero dipende molto dalla sintesi del materiale stesso, in particolare dalle proporzioni tra i pre-polimeri ed i polioli di partenza. Dal valore della larghezza a metà altezza FWHM (Tabella 45) si vede che il campione Zendura è quello più cristallino tra i 4 campioni considerati e ciò giustifica anche l'opacità del disco di partenza.

3.3 Spettroscopia ad infrarossi (FTIR-ATR)

La spettrofotometria infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR) con riflettanza totale attenuata (ATR) è una tecnica analitica non distruttiva con cui vengono analizzati i campioni direttamente allo stato solido e liquido. È una tecnica molto utile perché permette di identificare i composti incogniti valutando le frequenze vibrazionali caratteristiche dello spettro IR. Dato che la radiazione non viene trasmessa attraverso il campione, quest'ultimo non deve avere necessariamente uno spessore limitato e può essere analizzato nel suo stato originale. Con questa tecnica FTIR-ATR si ha inoltre, un'acquisizione rapida dello spettro e la capacità di avere segnali elevanti anche utilizzando quantità di campione pari a qualche microgrammo.

Questa analisi è stata condotta al fine di verificare la composizione dei materiali studiati così da confermare anche i risultati ottenuti dagli XRD. La prova è condotta utilizzando uno spettrometro *FTIR-ATR NEXUS, Thermo Nicolet* (Figura 113). Il campo di indagine è compreso nell'intervallo di lunghezze d'onda $4000\text{ cm}^{-1} - 500\text{ cm}^{-1}$, con una risoluzione di 2 cm^{-1} .



Figura 113 Posizionamento del campione all'interno dello spettrometro IR

La Figura 114 mostra gli spettri FTIR-ATR dei campioni studiati. È possibile osservare come i campioni Erkodur, Ghost Aligner ed Essix Plastic hanno spettri perfettamente sovrapponibili.

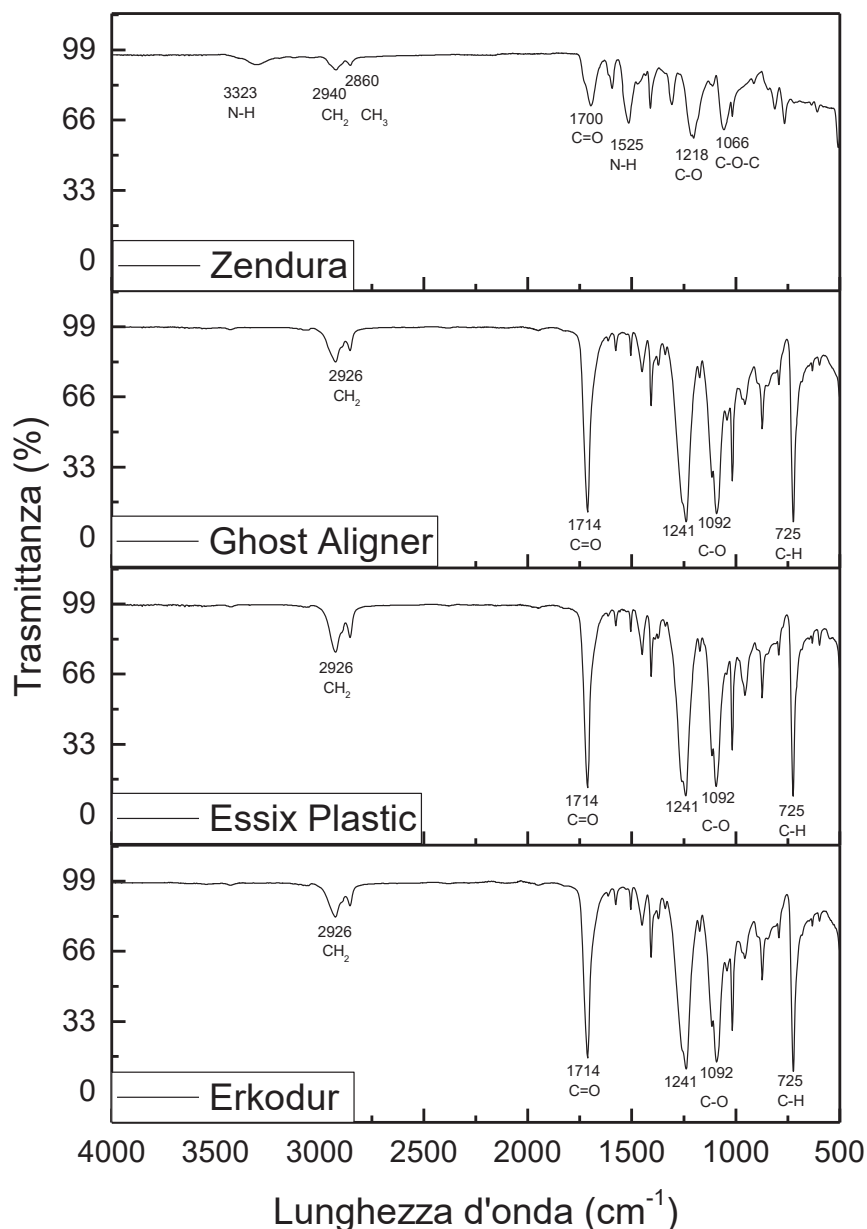


Figura 114 Spettri FTIR-ATR dei dischi Erkodur, Essix Plastic, Ghost Aligner e Zendura tal quali con le rispettive bande di assorbimento

Dal confronto con i dati riportati in letteratura ^[2], analizzando le bande presenti negli spettri FTIR-ATR è possibile affermare che i campioni Erkodur, Essix Plastic e Ghost Aligner sono a base di PETG. Le principali bande individuabili sono:

- 2926 cm⁻¹ attribuibile allo stretching del legame C-H₂;
- 1714 cm⁻¹ attribuibile allo stretching del gruppo carbonilico C=O;
- 1241 cm⁻¹ e 1092 cm⁻¹ attribuibili allo stretching del legame C-O;
- 725 cm⁻¹ attribuibile allo stretching del legame C-H.

Lo spettro ottenuto per il campione Zendura, invece, ci conferma che si tratta di un materiale a base di poliuretano, i cui picchi principali sono:

- 3323 cm⁻¹ attribuibile allo stretching del legame NH (Ammidi);
- 2940 cm⁻¹ e 2860 cm⁻¹ attribuibili rispettivamente allo stretching dei legami singoli CH₂ e CH₃;
- 1700 cm⁻¹ attribuibile allo stretching del doppio legame C=O(Ammidi);

- 1525 cm^{-1} attribuibile al bending del legame N-H (Ammidi);
- 1218 cm^{-1} attribuibile allo stretching del legame C-O;
- 1066 cm^{-1} attribuibile al legame C-O-C (polietere).

I risultati ottenuti dall'analisi FTIR-ATR, confermano quanto già visto mediante diffrazione a raggi X.

3.4 Spettrofotometria UV-visibile

La spettrofotometria UV-visibile è eseguita al fine di valutare la trasparenza dei vari dischi ed individuare il materiale con le migliori proprietà ottiche di trasparenza, valutate in termini di assorbanza. La misura è stata eseguita utilizzando uno spettrofotometro *Lambda 2 Perkin-Elmer ultravioletto/visibile*. La valutazione dell'assorbanza per tutti i campioni è eseguita nello spettro di lunghezze d'onda da 350 nm a 750 nm, con un passo di 50 nm. Per il posizionamento dei campioni all'interno dello spettrofotometro, è stato realizzato un apposito supporto di polistirolo, come mostrato in Figura 115, che permette di collocare i vari spicchi sempre alla stessa distanza e nella stessa posizione ad ogni misura, poiché si è evidenziato che un minimo spostamento porta a grandi variazioni nell'assorbanza rilevata.



Figura 115 Posizionamento dei campioni all'interno dello spettrofotometro UV-visibile

I valori dell'assorbanza, riportati in Tabella 46, sono espressi come valore medio dell'assorbanza di 5 campioni per ciascuna marca.

Lunghezza d'onda (nm)	Assorbanza			
	Erkodur	Essix Plastic	Ghost Aligner	Zendura
350	0,1954	0,098	0,179	0,751
400	0,083	0,062	0,070	0,563
450	0,067	0,056	0,057	0,512
500	0,063	0,053	0,054	0,485
550	0,061	0,051	0,053	0,462
600	0,059	0,050	0,051	0,442
650	0,054	0,048	0,049	0,424
700	0,052	0,046	0,047	0,407
750	0,051	0,045	0,046	0,394

Tabella 46 Valore medio dell'assorbanza per le 4 marche analizzate

Le Figure 116-117 mostrano la curva dell'assorbanza per i diversi materiali studiati. Per tutti i campioni si evidenziano andamenti simili con diminuzione dell'assorbanza all'aumentare della lunghezza d'onda. Si può osservare che le migliori proprietà ottiche di trasparenza sono presentate dai campioni Essix Plastic, seguiti da Ghost e da Erkodur; questi 3 campioni mostrano valori di assorbanza confrontabili tra loro (Figura 116 a)), ed inferiori ai campioni Zendura (Figura 116 b)). Questi ultimi, dati i più alti valori di assorbanza, risultano essere i

campioni meno trasparenti, in accordo anche con quanto rilevato mediante ispezione visiva dei dischi stessi.

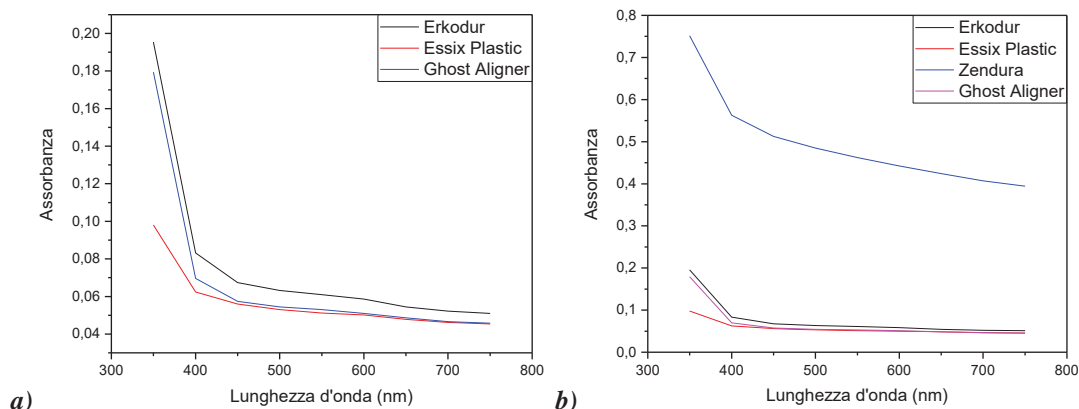


Figura 116 Assorbanza in funzione della lunghezza d'onda dei campioni studiati

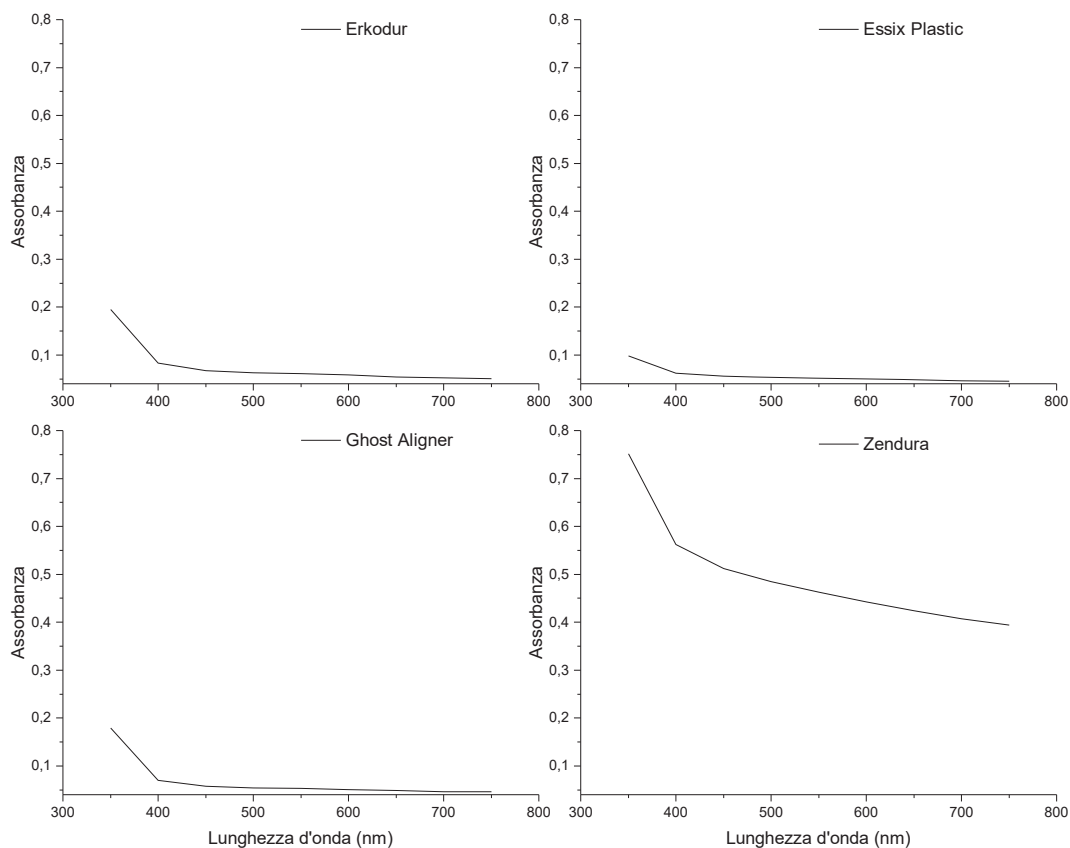


Figura 117 Assorbanza in funzione della lunghezza d'onda dei campioni studiati

Dalla Figura 116 a) è possibile notare come i 3 dischi a base di PETG hanno andamenti simili, anche se i campioni Erkodur sono meno trasparenti rispetto ai campioni Essix e Ghost Aligner, che invece mostrano stessi valori di assorbanza per valori di lunghezza d'onda superiori ai 700nm.

3.5 Analisi della variazione di colore a seguito dell'immersione in soluzioni coloranti (caffè, vino, nicotina, saliva artificiale)

Poichè la stabilità di colore è un fattore molto importante soprattutto per l'impiego di questi materiali trasparenti a livello ortodontico, è stata condotta un'analisi della variazione di colore immergendo, per 14 giorni, 1 spicchio di ogni disco di ciascuna marca in soluzioni coloranti, lavorando alla temperatura del cavo orale (37°C).

Le soluzioni coloranti considerate sono le seguenti:

1. Vino rosso utilizzato senza diluizione;
2. Saliva artificiale (*Oral Balance*): si tratta di un gel sostitutivo simile alla saliva presente nel cavo orale, che non possiede, tuttavia, gli enzimi salivari; la soluzione è stata preparata aggiungendo al gel acqua deionizzata in un rapporto 1:4. In particolare, 120 ml di gel sono stati diluiti in 480 ml di acqua deionizzata;
3. Caffè solubile: seguendo le indicazioni di quanto riportato in letteratura, sono stati sciolti 3 grammi di polvere di caffè in 100 ml di acqua deionizzata bollente. La soluzione totale preparata ha un volume di 500 ml e contiene 15 g di caffè;
4. Nicotina: la soluzione è ottenuta lasciando in infusione all'interno di un certo volume di acqua dei mozziconi di sigaretta; la soluzione è stata poi filtrata con un setaccio 40 µm per rimuovere i sedimenti solidi.

I campioni di dischi tal quali, da sottoporre a prova di variazione di colore per immersione nelle soluzioni sopra descritte, sono stati dapprima caratterizzati mediante colorimetro *PCE Instrument* al fine di determinare i parametri colorimetrici. Successivamente, i campioni sono stati pesati e immersi nelle soluzioni coloranti per 14 giorni alla temperatura di 37°C. Dopo 7 giorni di immersione, i campioni sono stati estratti dalle diverse soluzioni coloranti, lavati mediante immersione in acqua deionizzata e mantenuti in ultrasuoni per 5 minuti, opportunamente tamponati e analizzati nuovamente mediante colorimetro per valutare le eventuali variazioni nel colore. Sono stati poi ri-immersi nelle rispettive soluzioni coloranti e mantenuti per altri 7 giorni: alla fine della prova, ovvero dopo 14 giorni, sono state ripetute le operazioni di lavaggio e le misure di variazione di colore mediante colorimetro.

Marca	Soluzione di immersione	Peso iniziale (g)	Peso finale(g)
Erkodur 1 parte 3	Vino	1.9099	1.9228
Essix Plastic 1 parte 3		2.0614	2.0744
Ghost Aligner 1 parte 3		1.6771	1.6892
Zendura 1 parte 3		1.6737	1.6943
Erkodur 2 parte 3	Saliva Artificiale	1.9495	1.9598
Essix Plastic 2 parte 3		2.0595	2.0687
Ghost Aligner 2 parte 3		1.6937	1.7027
Zendura 2 parte 3		1.7433	1.7600
Erkodur 3 parte 3	Caffè	1.9393	1.9517
Essix Plastic 3 parte 3		2.0832	2.0941
Ghost Aligner 3 parte 3		1.6751	1.6858
Zendura 3 parte 3		1.7347	1.7548
Erkodur 4 parte 3	Nicotina	1.8833	1.8954
Essix Plastic 4 parte 3		2.0763	2.0875
Ghost Aligner 4 parte 3		1.7046	1.7157
Zendura 4 parte 3		1.7403	1.7611

Tabella 47 Abbinamento campioni-soluzioni coloranti di immersione; peso dei campioni prima e dopo l'immersione

La variazione di colore, dopo 7 e 14 giorni di immersione, è calcolata in unità NBS pari a:

$$NBS = 0,92 * \Delta E^*$$

Dove ΔE^* , variazione totale di colore, è calcolata come segue:

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$$

Con:

L^* : luminosità del campione;

a^* : scala di colore che va dal rosso al verde;

b^* : scala di colore dal giallo al blu;

i Δ rappresentano le differenze di tali parametri tra due istanti temporali diversi (7 giorni-tal quale; 14 giorni-tal quale).

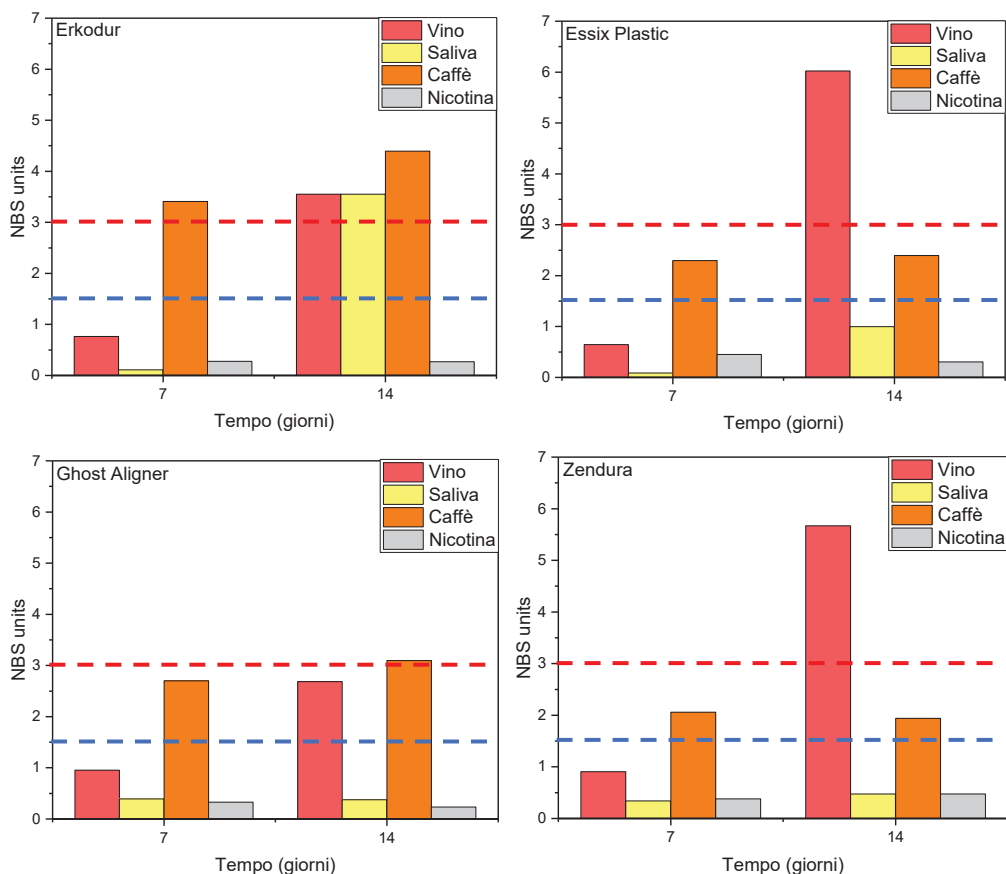


Figura 118 Unità NBS per la variazione di colore dei campioni

National bureau of standards units	Descriptions of colour changes
0.0-0.5	Trace: extremely slight change
0.5-1.5	Slight: slight change
1.5-3.0	Noticeable: perceivable
3.0-6.0	Appreciable: marked change
6.0-12.0	Much: extremely marked change
12.0 or more	Very much: change to other colour

Tabella 48 National bureau of standard ratings

In Figura 118 si osservano le variazioni di colore per i campioni immersi nelle diverse soluzioni coloranti. In accordo con gli intervalli di variazione di colore riportati in Tabella 48 e stabiliti dalla NBS, le variazioni di colore risultano estremamente leggere per valori delle unità NBS inferiori a 1.5 (livello indicato con la linea tratteggiata blu, riportata in Figura 118); le variazioni di colore diventano marcate per valori di unità NBS > 3.0, (livello indicato con la linea tratteggiata rossa riportata in Figura 118). Le variazioni di colore maggiori, già dopo 7 giorni di immersione, si registrano per tutti i campioni immersi nel vino e nel caffè. Dopo 14 giorni di immersione, le variazioni di colore maggiore si hanno per i campioni Essix Plastic, Erkodur e Zendura, immersi nel vino e nel caffè. Un'eccezione è rappresentata dal campione Erkodur immerso nella saliva, il quale dopo 14 giorni mostra variazioni di colore marcate, secondo lo standard NBS.

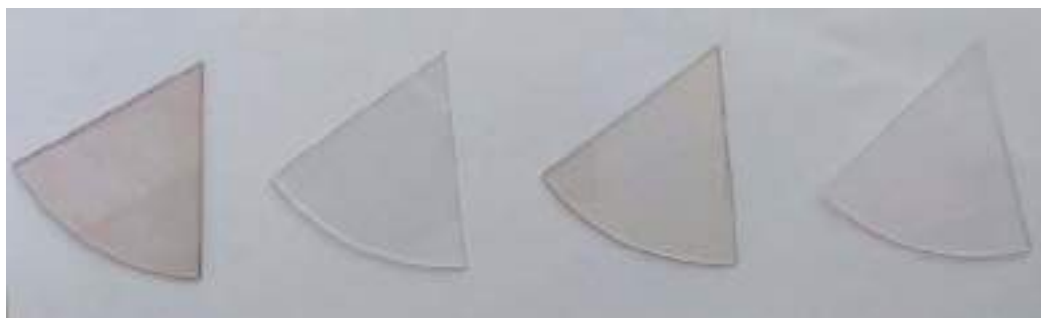


Figura 119 Campioni dopo l'immersione nelle soluzioni coloranti. Da sinistra si osservano i campioni immersi nel vino, nella saliva, nel caffè e nella nicotina

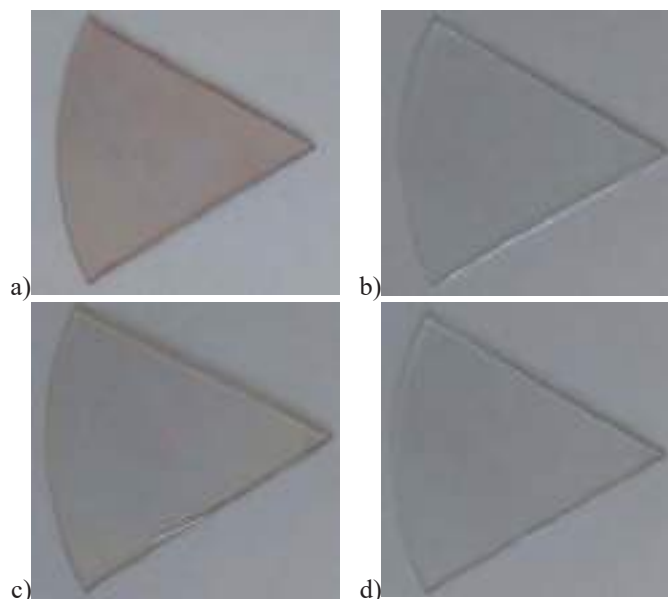


Figura 120 Campioni dopo l'immersione: a) vino; b) saliva; c) caffè; d) nicotina

Nelle Figure 119-120 sono riportate le immagini visive dei dischi dopo 14 giorni di immersione. Si osservano variazioni di colore percepibile ad occhio nudo soprattutto per i campioni immersi nel vino e nel caffè, che si presentano rispettivamente di colore rosa e marroncino, a conferma di quanto ottenuto dalle analisi colorimetriche. Per i campioni immersi nella saliva e nella nicotina non si evidenziano, invece, variazioni di colore percepibili ad occhio nudo, neanche per il campione Erkodur immerso nella saliva che, dall'analisi colorimetrica risultava avere valori di $NBS > 3$. Questa discrepanza è probabilmente dovuta al fatto che il colorimetro, nel caso dell'immersione nella saliva, misura una variazione della luminosità del campione piuttosto che un cambiamento nei parametri colorimetrici veri e propri, (a^* e b^*).

Una prova ulteriore che ci ha permesso di valutare le eventuali variazioni di colore dei dischi dopo l'immersione nelle diverse soluzioni coloranti è stata la spettroscopia UV-visibile. I risultati ottenuti sono riportati nelle Figure successive.

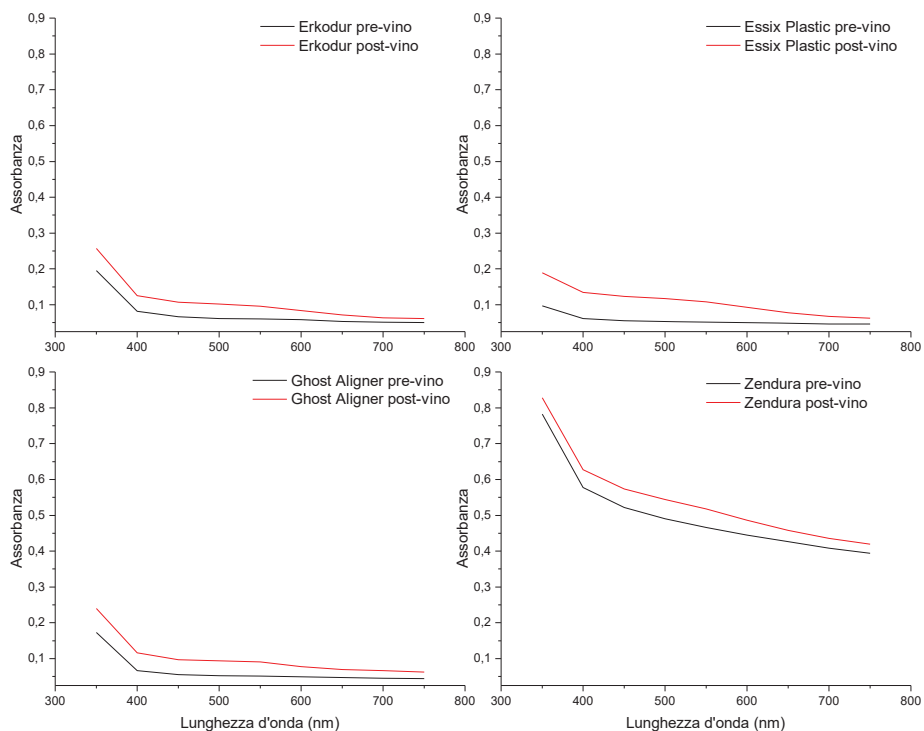


Figura 121 Curve dell'assorbanza prima e dopo l'immersione dei campioni nel Vino

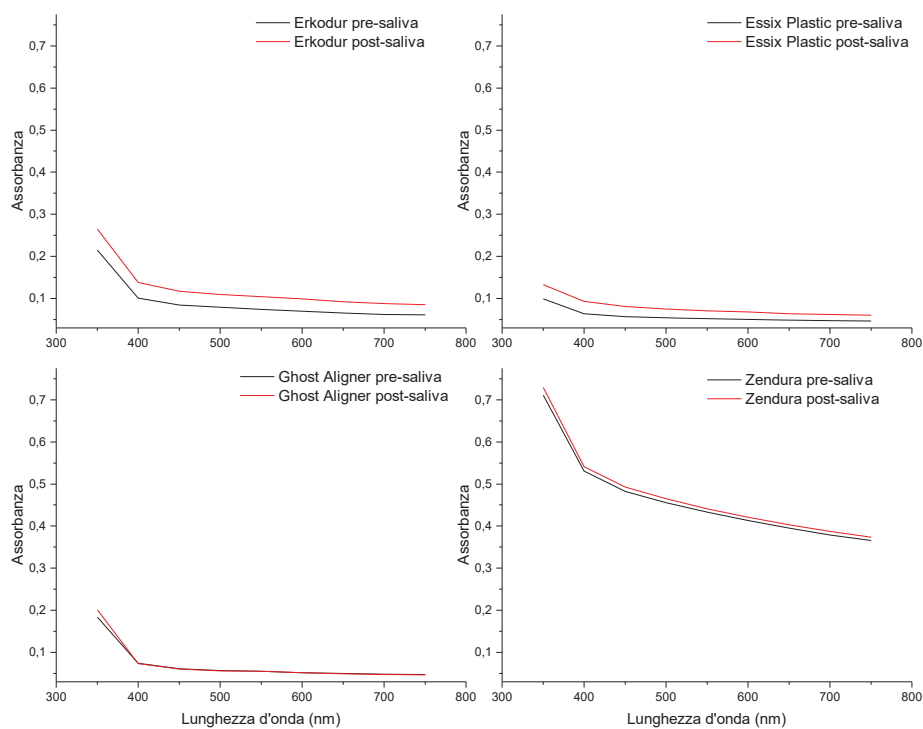


Figura 122 Curve dell'assorbanza prima e dopo l'immersione dei campioni nella Saliva

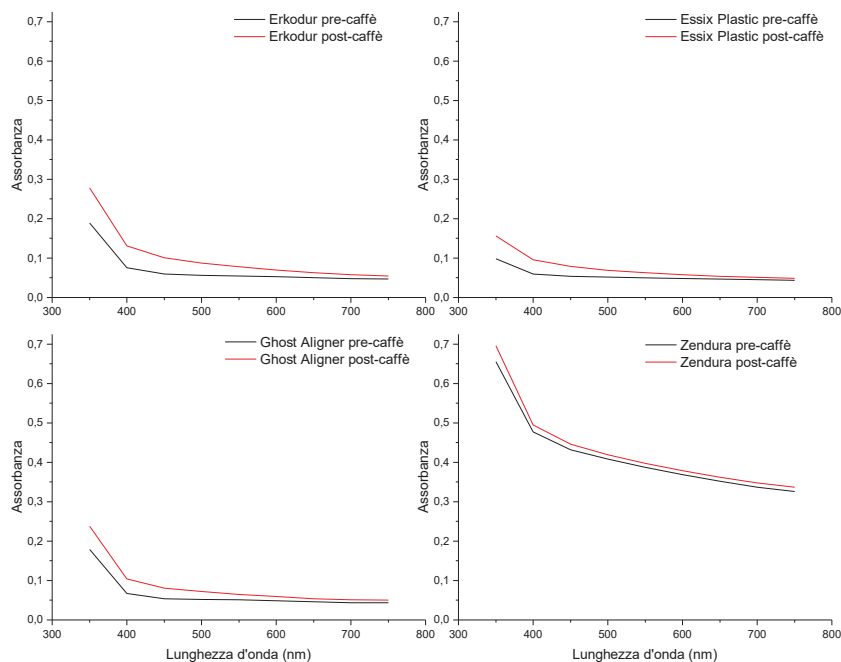


Figura 123 Curve dell'assorbanza prima e dopo l'immersione dei campioni nel Caffè

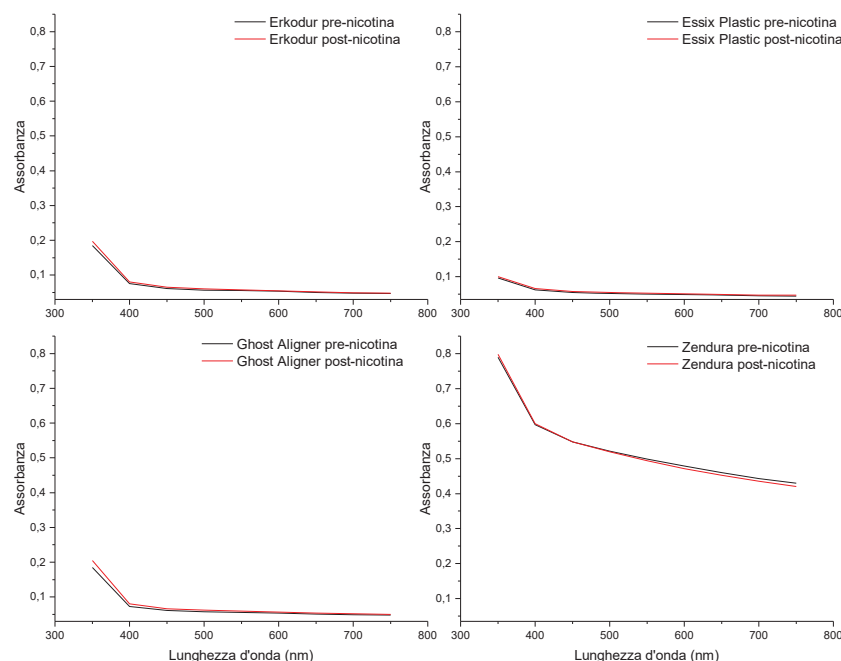


Figura 124 Curve dell'assorbanza prima e dopo l'immersione dei campioni nella Nicotina

Dall'analisi dei risultati ottenuti è possibile osservare un generale aumento dell'assorbanza, e quindi una minore trasparenza rispetto al materiale di partenza, per tutti i campioni immersi nel vino, nella saliva e nel caffè. L'immersione nella nicotina sembra, invece, non alterare le proprietà ottiche dei campioni. In particolare, i campioni Zendura, indipendentemente dalla soluzione di immersione, sono quelli che mostrano sempre una maggiore assorbanza (minore trasparenza) a fine trattamento, mentre gli altri 3 campioni mostrano proprietà ottiche confrontabili tra loro.

3.6 Prova di assorbimento di acqua al variare della temperatura

La quantità di acqua assorbita è un aspetto importante da controllare in quanto, come riportato in letteratura, l'umidità è nemica dei materiali polimerici. Infatti, l'acqua può entrare all'interno della struttura polimerica inducendo lo swelling (rigonfiamento) del materiale con conseguente aumento di peso dello stesso. All'interno della struttura polimerica, l'acqua può reagire con la catena polimerica principale (idrolisi) modificando la struttura interna del polimero e generando il fenomeno della plastificazione; questo è dovuto all'indebolimento ed alla rottura dei legami secondari tra le catene responsabili della coesione del materiale, con conseguente degradazione irreversibile delle proprietà meccaniche del polimero stesso. Ovviamente, essendo un fenomeno legato alla diffusione delle molecole di acqua all'interno di un solido, la cinetica del processo è strettamente legata alla temperatura. Per questo motivo, in laboratorio, le prove di assorbimento d'acqua sui dischi polimerici, prima della termoformatura, sono state eseguite al variare della temperatura dell'acqua di immersione, in particolare considerando $T=20^{\circ}\text{C}$, 37°C e 70°C rispettivamente; queste prove ci hanno permesso di avere informazioni sull'influenza della temperatura sulla cinetica di penetrazione dell'acqua all'interno della struttura polimerica stessa.

Le prove di assorbimento di acqua sono condotte in accordo con la normativa ISO standard 20795-2 (2013), e i passaggi eseguiti sono i seguenti:

1. I campioni vengono posti in un essiccatore contenente gel di silice, posizionato a sua volta all'interno di un forno a $T=37 \pm 1^{\circ}\text{C}$ per $23 \pm 1\text{h}$. Successivamente, i campioni sono spostati in un secondo essiccatore, contenente sempre gel di silice, mantenuto alla temperatura di $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Dopo $60 \pm 10\text{ min}$, i campioni vengono pesati utilizzando una bilancia analitica, con una sensibilità di 0.2 mg, cercando di tenere l'essiccatore aperto per il più breve tempo possibile, tempo necessario per consentire l'estrazione e la reintroduzione dei campioni all'interno dell'essiccatore stesso. Il ciclo viene ripetuto fino a quando il campione raggiunge peso costante, peso che sarà registrato come m_1 . Il peso è considerato costante quando la differenza tra due pesate successive è al massimo pari a 0.2mg;
2. Immersione dei campioni in acqua di *grado 2* alla temperatura di $37 \pm 1^{\circ}\text{C}$ per 7 giorni. Nello specifico, per la nostra prova è stata usata acqua deionizzata invece dell'acqua di *grado 2*. Come riportato nella ISO 3696, l'acqua di *grado 2* presenta un livello di contaminanti organici, inorganici e colloidali molto basso che la rendono adatta per scopi analitici sensibili. Nello specifico, è stata valutata la conduttività elettrica che per l'acqua di *grado 2* ha un valore di 0.1 mS/m a 25°C ($1\ \mu\text{S}/\text{cm}$). Per le prove, è stata utilizzata, invece, acqua deionizzata che ha un valore di conduttività di $0.05\ \mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C , minore rispetto all'acqua di *grado 2* e quindi ancora più pura.
3. Trascorso il tempo stabilito, i campioni vengono estratti, asciugati opportunamente per rimuovere l'umidità visibile, lasciati in aria per $15 \pm 1\text{s}$ e, infine, vengono pesati entro un intervallo di tempo massimo di $60 \pm 10\text{s}$ dopo la rimozione dall'acqua. La massa registrata è indicata come m_2 ;
4. I campioni sono ricondizionati usando la stessa procedura descritta al punto 1. La massa costante raggiunta sarà detta massa ricondizionata e sarà indicata come m_3 .



Figura 125 Procedura per il raggiungimento del peso costante per i campioni. A sinistra si vedono gli spicchi messi in stufa a 37°C con silica gel. A destra si vedono gli spicchi all'interno dell'essiccatore a 23°C

L'assorbimento di acqua è calcolato utilizzando la seguente formula:

$$w_{sp} = \frac{m_2 - m_3}{V}$$

Dove:

m_2 : massa del campione dopo l'immersione in acqua (μg);

m_3 : massa del campione dopo il ricondizionamento (μg);

V : volume del campione (mm^3)

È inoltre possibile valutare la solubilità in acqua con la seguente formula:

$$W_{sl} = \frac{m_1 - m_3}{V}$$

Dove:

m_1 : massa iniziale del campione (μg);

m_3 : massa ricondizionata del campione (μg);

V : volume del campione (mm^3)

Il test si considera superato quando i valori dell'assorbimento di acqua e della solubilità in acqua sono rispettivamente inferiori a $32 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ e $5 \mu\text{g}/\text{mm}^3$.

Analizziamo nel dettaglio le singole prove alla tre temperature considerate.

- Assorbimento di acqua a 20°C

Come detto in precedenza, uno spicchio di ciascun disco viene immerso in acqua deionizzata a temperatura di laboratorio ($T=20^\circ\text{C}$) e lasciato in immersione per un periodo complessivo di 14 giorni. Ad intervalli di tempo stabiliti i campioni vengono estratti, asciugati con pelle di daino umida, in modo da eliminare l'acqua superficiale, e pesati con una bilancia. Gli intervalli di tempo stabiliti sono i seguenti: i campioni vengono pesati ogni 5 minuti per i primi venti minuti, si prosegue pesando ogni mezz'ora fino al raggiungimento delle 3 ore, dopo le quali l'intervallo diventa ogni ora fino a 6 ore. Le misure del peso continuano pesando i campioni ogni 24 ore fino a raggiungimento del peso costante.



Figura 126 Campione in immersione a 20°C per 14 giorni

Nella Figura 126, è mostrato uno dei dischi durante la prova di assorbimento di acqua a 20°C.

I campioni sottoposti a tale prova sono in totale 20, 5 per ogni marca, prendendo ogni spicchio da un disco diverso. I valori dell'acqua assorbita, calcolati come da normativa, sono espressi in $\mu\text{g}/\text{mm}^3$, come valore medio dei 5 campioni di ogni marca. Per il calcolo del volume dei campioni si è ricavata la densità dei dischi, ottenuta dividendo la massa di uno spicchio per il volume dello stesso, quest'ultimo calcolato come l'area del settore circolare moltiplicata per lo spessore del disco stesso.

Di seguito si riportano i valori della densità, del volume dei campioni e della quantità di acqua assorbita relativa a ogni singolo disco di ogni marca.

		Erkodur 1	Erkodur 2	Erkodur 3	Erkodur 4	Erkodur 5	
	Tempo (h)	1,972	1,894	1,948	1,923	1,945	m1 (g)
5'	0,083	1,972	1,894	1,948	1,924	1,946	m2 (g)
10'	0,167	1,972	1,895	1,948	1,924	1,946	
15'	0,250	1,9730	1,895	1,949	1,924	1,946	
20'	0,333	1,973	1,895	1,949	1,924	1,946	
30'	0,5	1,973	1,895	1,949	1,924	1,947	
1 h	1	1,973	1,896	1,949	1,925	1,947	
1 h 30'	1,5	1,974	1,896	1,950	1,925	1,947	
2 h	2	1,974	1,896	1,950	1,926	1,947	
2 h 30'	2,5	1,974	1,896	1,950	1,926	1,948	
3 h	3	1,975	1,896	1,950	1,926	1,948	
4 h	4	1,975	1,897	1,951	1,926	1,948	
5 h	5	1,975	1,897	1,951	1,926	1,948	
6 h	6	1,975	1,897	1,952	1,927	1,949	
1 gg	24	1,980	1,901	1,955	1,931	1,953	
2 gg	48	1,981	1,903	1,957	1,932	1,954	
3 gg	72	1,981	1,904	1,958	1,933	1,955	
4 gg	96	1,982	1,904	1,958	1,933	1,956	
7 gg	168	1,983	1,905	1,959	1,934	1,956	
8 gg	192	1,983	1,905	1,959	1,934	1,956	
9 gg	216	1,983	1,905	1,959	1,934	1,956	
10 gg	240	1,983	1,905	1,959	1,934	1,956	
11 gg	264	1,983	1,905	1,959	1,934	1,956	
14 gg	336	1,983	1,905	1,959	1,934	1,956	
		1,971	1,893	1,947	1,922	1,944	m3 (g)

Densità	1280	$\mu\text{g}/\text{mm}^3$				
volume	1540,6	1479,7	1521,9	1502,3	1519,5	mm^3

Tabella 49 Valori della massa dei campioni ad intervalli di tempo prefissati, densità e volume di ciascun campione Erkodur

	Assorbimento acqua da normativa $\mu\text{g}/\text{mm}^3$						Media Erkodur
	Tempo (h)	Erkodur 1	Erkodur 2	Erkodur 3	Erkodur 4	Erkodur 5	
5'	0,0833	0,649	0,676	0,657	1,331	1,316	$0,926 \pm 0,36$
10'	0,1667	0,649	1,352	0,657	1,331	1,316	$1,061 \pm 0,37$
15'	0,2500	1,298	1,352	1,314	1,331	1,316	$1,322 \pm 0,02$
20'	0,3333	1,298	1,352	1,314	1,331	1,316	$1,322 \pm 0,02$
30'	0,5	1,298	1,352	1,314	1,331	1,974	$1,454 \pm 0,29$
1 h	1	1,298	2,028	1,314	1,997	1,974	$1,722 \pm 0,38$
1 h 30'	1,5	1,947	2,028	1,971	1,997	1,974	$1,983 \pm 0,03$
2 h	2	1,947	2,028	1,971	2,662	1,974	$2,117 \pm 0,31$
2 h 30'	2,5	1,947	2,028	1,971	2,662	2,632	$2,248 \pm 0,37$
3 h	3	2,596	2,028	1,971	2,662	2,632	$2,378 \pm 0,35$
4 h	4	2,596	2,703	2,628	2,662	2,632	$2,645 \pm 0,04$
5 h	5	2,596	2,703	2,628	2,662	2,632	$2,645 \pm 0,04$
6 h	6	2,596	2,703	3,285	3,328	3,290	$3,041 \pm 0,36$
1 gg	24	5,842	5,406	5,257	5,991	5,923	$5,684 \pm 0,33$
2 gg	48	6,491	6,758	6,571	6,656	6,581	$6,611 \pm 0,10$
3 gg	72	6,491	7,434	7,228	7,322	7,239	$7,143 \pm 0,37$
4 gg	96	7,140	7,434	7,228	7,322	7,897	$7,404 \pm 0,30$
7 gg	168	7,789	8,110	7,885	7,988	7,897	$7,934 \pm 0,12$
8 gg	192	7,789	8,110	7,885	7,988	7,897	$7,934 \pm 0,12$
9 gg	216	7,789	8,110	7,885	7,988	7,897	$7,934 \pm 0,12$
10 gg	240	7,789	8,110	7,885	7,988	7,897	$7,934 \pm 0,12$
11 gg	264	7,789	8,110	7,885	7,988	7,897	$7,934 \pm 0,12$
14 gg	336	7,789	8,110	7,885	7,988	7,897	$7,934 \pm 0,12$

Tabella 50 Valori della quantità di acqua assorbita per ciascun campione e valore medio per i campioni Erkodur con deviazione standard

Come si può osservare dalle Figure 127 e 128, per tutti i campioni di marca Erkodur, la curva ha un andamento di tipo iperbolico: inizialmente si ha un aumento lineare dell'acqua assorbita in relazione al tempo di immersione. Raggiunte le 170 h (≈ 7 giorni) di immersione, si arriva ad un valore di saturazione corrispondente a $\approx 8 \mu\text{g}/\text{mm}^3$. Come riportato in letteratura, all'inizio si ha un andamento lineare dovuto ad una diffusione delle molecole di acqua nel polimero secondo la relazione di Fick a cui segue poi lo stadio di equilibrio tra polimero e molecole di acqua.

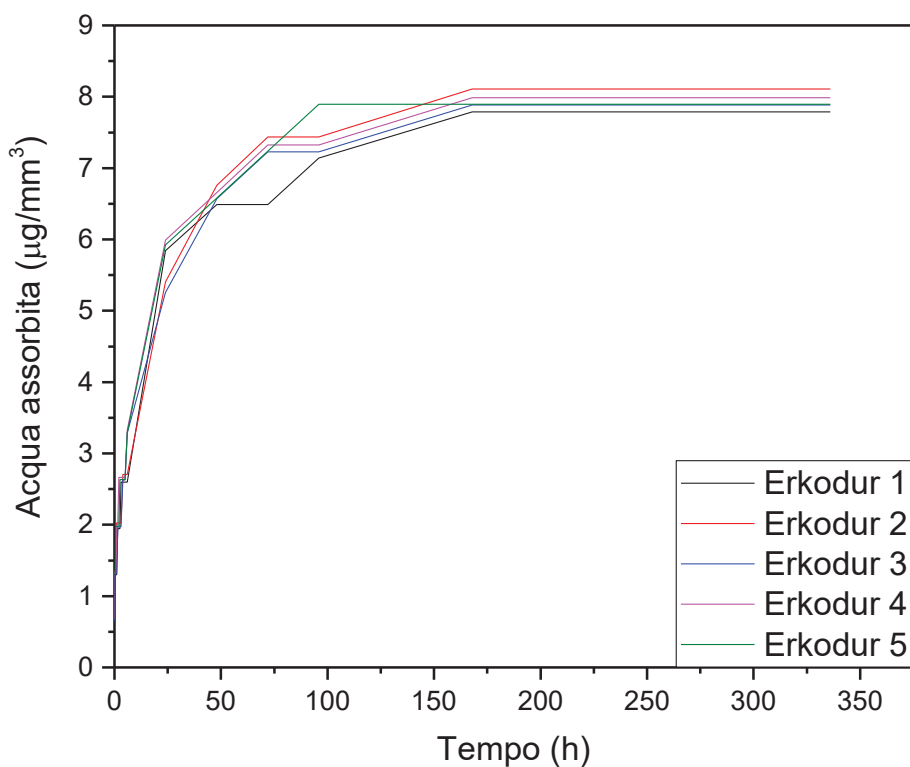


Figura 127 Andamento della curva dell'acqua assorbita in funzione del tempo di prova a 20°C per i 5 campioni Erkodur

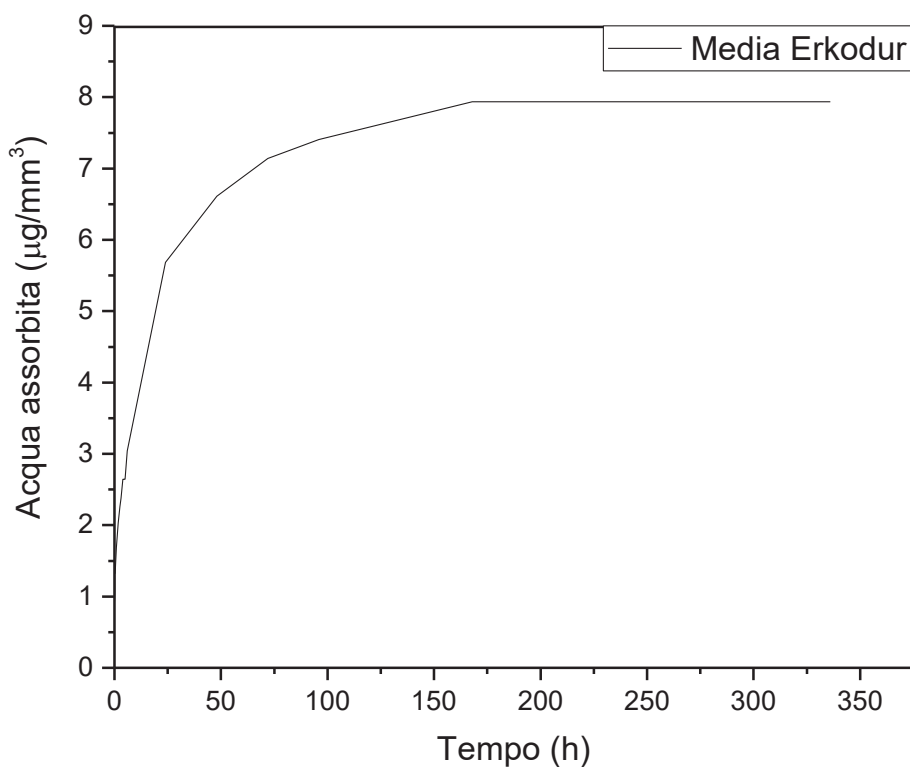


Figura 128 Andamento medio della curva dell'acqua assorbita in funzione del tempo di prova a 20°C

Anche i dischi Essix Plastic mostrano un andamento simile a quella dei campioni Erkodur, anche se il livello di saturazione raggiunto è minore attestandosi intorno ai $7,5 \mu\text{g}/\text{mm}^3$.

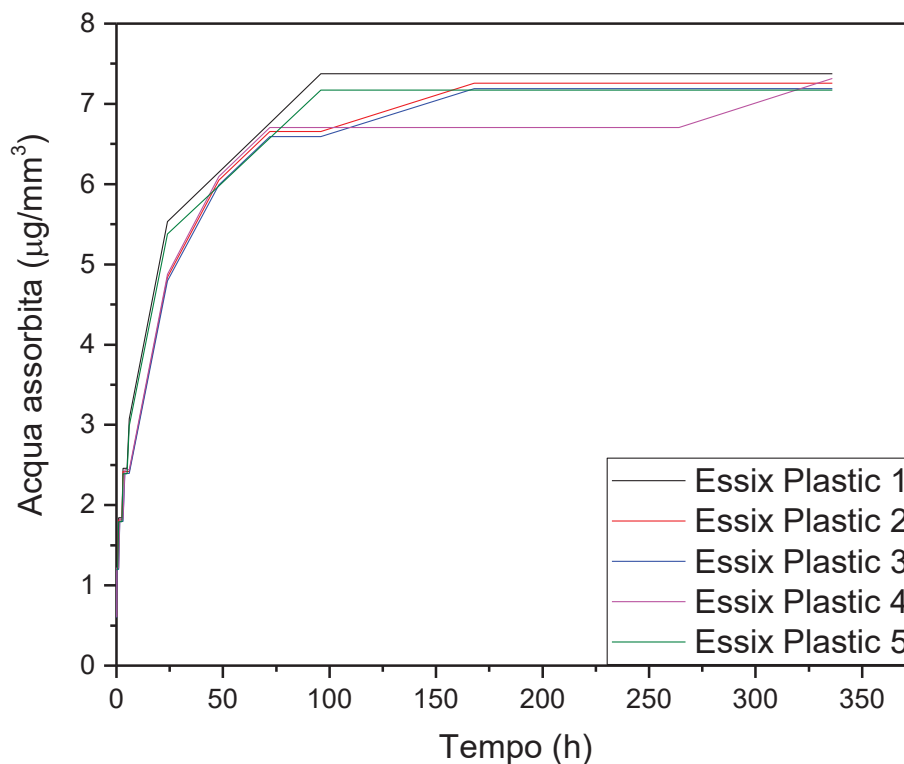


Figura 129 Andamento della curva dell'acqua assorbita in funzione del tempo di prova a 20°C per i 5 campioni Essix Plastic

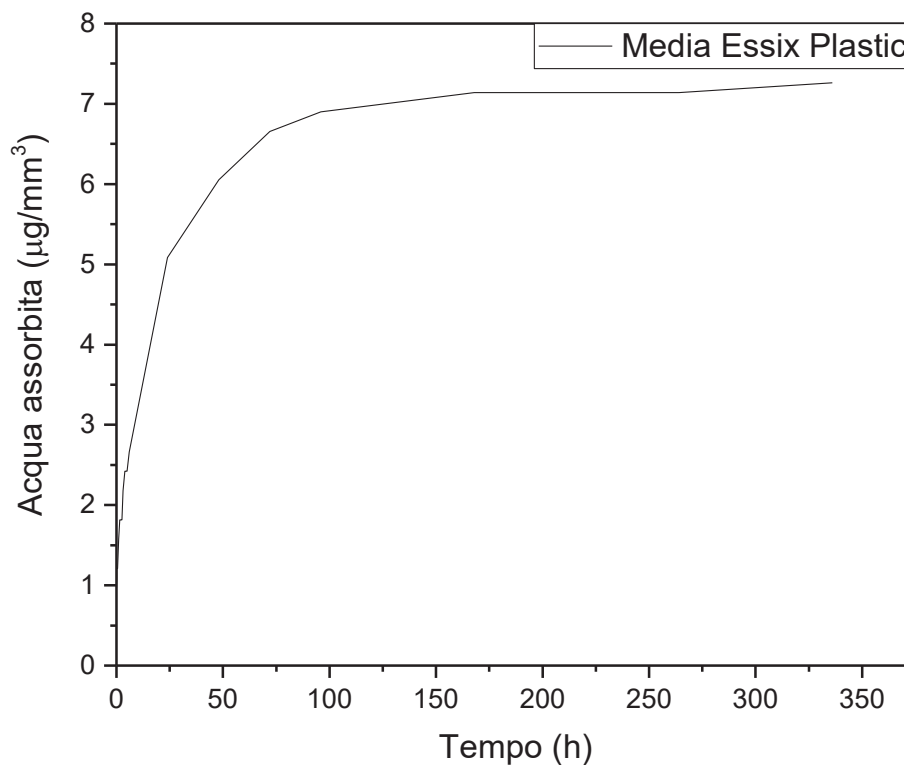


Figura 130 Andamento medio della curva dell'acqua assorbita in funzione del tempo di prova a 20°C

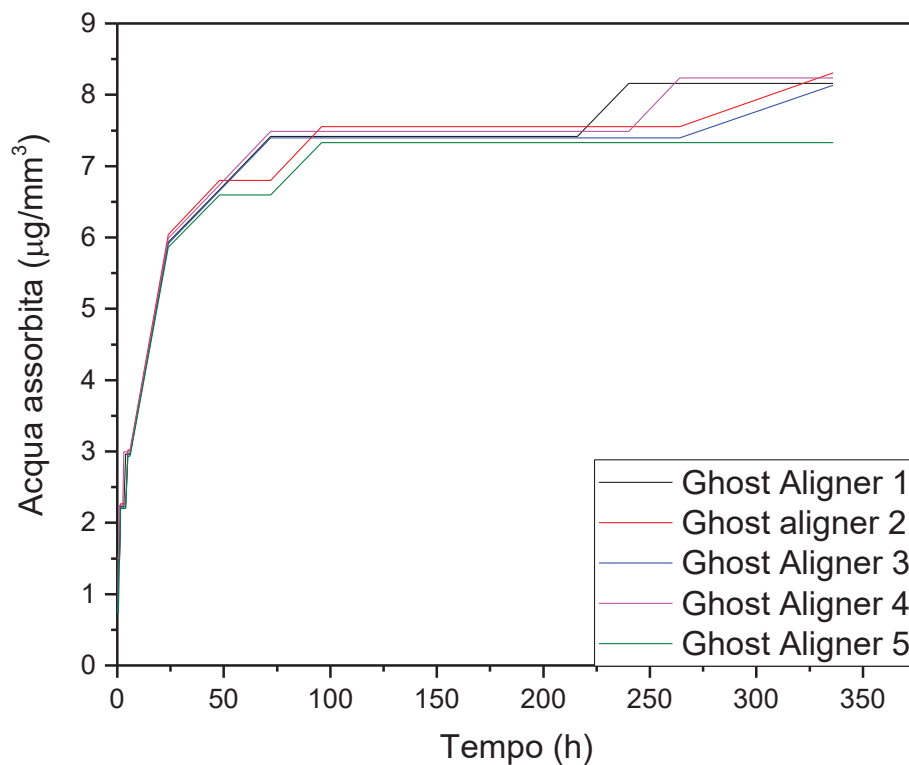


Figura 131 Andamento della curva dell'acqua assorbita in funzione del tempo di prova a 20°C per i 5 campioni Ghost Aligner

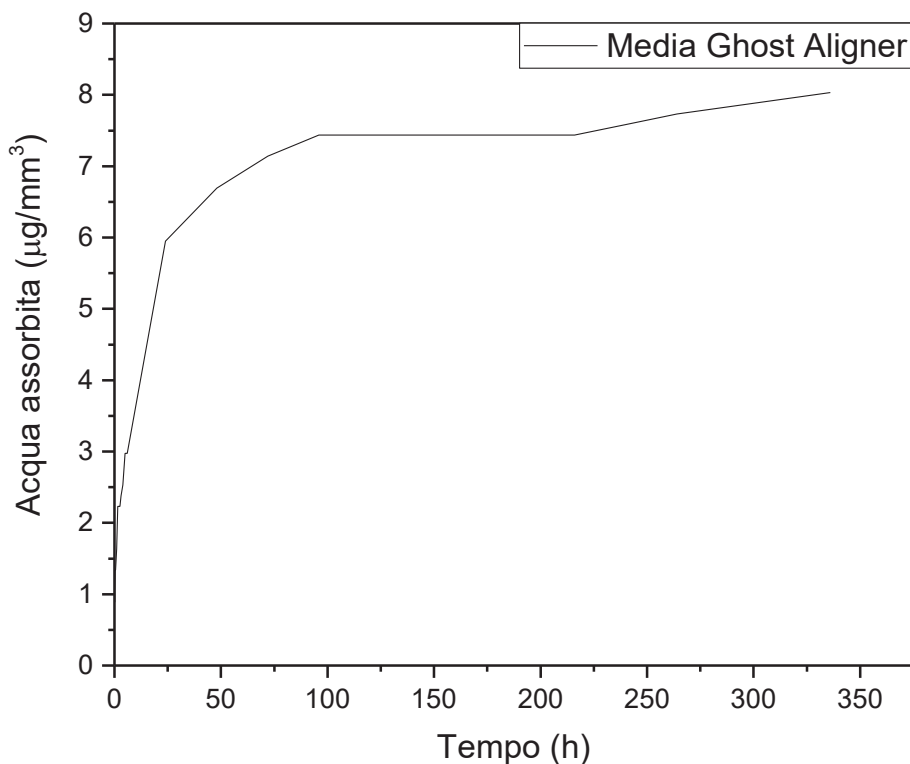


Figura 132 Andamento medio della curva dell'acqua assorbita in funzione del tempo di prova a 20°C

Come si osserva dalle Figure 131 e 132, anche i campioni Ghost Aligner mostrano un andamento di tipo iperbolico con raggiungimento di un plateau a $7,5 \mu\text{g}/\text{mm}^3$; dopo circa

200 ore di immersione si ha nuovamente un leggero aumento della quantità di acqua assorbita che si assesta ad un valore finale di circa $8 \mu\text{g}/\text{mm}^3$.

Come si può osservare dalle Figure 133 e 134, nei campioni Zendura si osserva un aumento continuo della quantità di acqua assorbita senza mai raggiungere una condizione di equilibrio nel tempo di durata della prova. Dopo 14 giorni, i campioni hanno assorbito circa $14 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ di acqua. In conclusione, a parità di condizioni di prova, i campioni Zendura a base di poliuretano, assorbono una maggiore quantità di acqua rispetto ai dischi delle altre marche, a base di PETG.

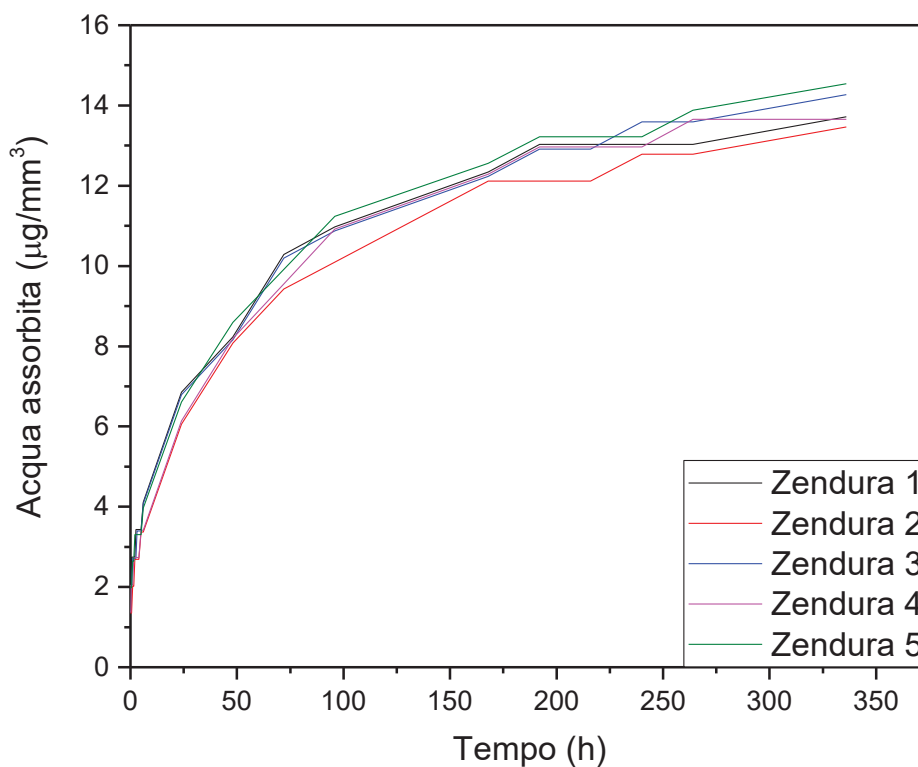


Figura 133 Andamento della curva dell'acqua assorbita in funzione del tempo di prova a 20°C per i 5 campioni Zendura

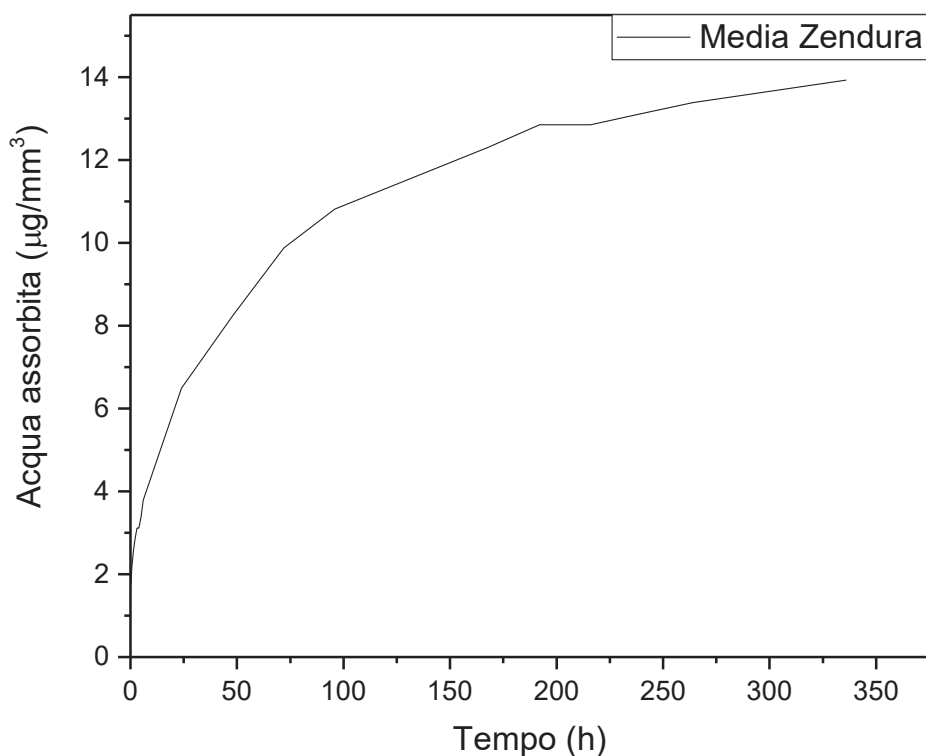


Figura 134 Andamento medio della curva dell'acqua assorbita in funzione del tempo di prova a 20°C

Per avere un confronto diretto tra le varie marche si riportano tutte le curve di assorbimento di acqua medio per ogni marca in un unico grafico.

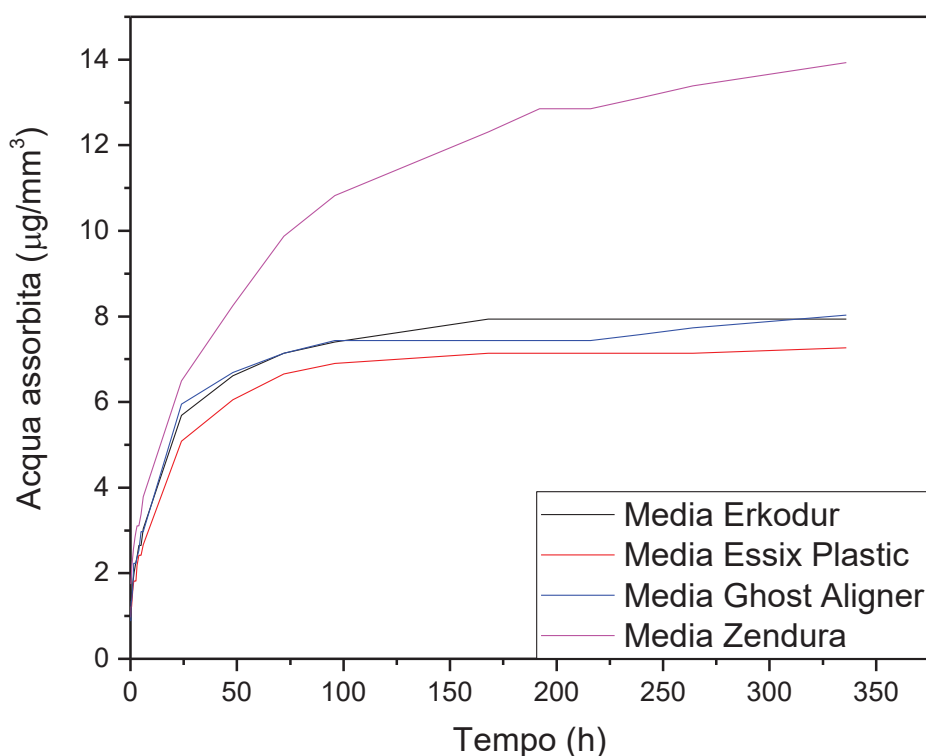


Figura 135 Andamento medio delle curve dell'acqua assorbita in funzione del tempo di prova a 20°C per i campioni considerati

Come si può osservare dalla Figura 135, per i campioni Erkodur, Essix Plastic e Ghost Aligner le curve hanno andamenti perfettamente confrontabili tra loro. I valori più bassi di assorbimento di acqua sono presentati dai dischi Essix Plastic, seguiti da Erkodur e Ghost

Aligner che presentano quasi lo stesso valore finale di acqua assorbita ($\approx 8 \mu\text{g}/\text{mm}^3$). I campioni Zendura non solo non raggiungono un plateau, presente nelle altre marche, ma mostrano un livello di assorbimento di acqua molto maggiore rispetto agli altri dischi ($\approx 14 \mu\text{g}/\text{mm}^3$).

In accordo con quanto scritto nella normativa, la prova di assorbimento ad acqua è superata da tutte e 4 le marche oggetto di studio in quanto la quantità massima di acqua assorbita è inferiore a $32 \mu\text{g}/\text{mm}^3$.

Per quanto riguarda la prova di solubilità in acqua, anche in questo caso il test è superato da tutte le marche poiché nessuna oltrepassa il valore massimo di $5 \mu\text{g}/\text{mm}^3$. I valori rispettivi della solubilità sono mostrati nelle Tabelle successive.

Solubilità in acqua $\mu\text{g}/\text{mm}^3$					
Erkodur 1	Erkodur 2	Erkodur 3	Erkodur 4	Erkodur 5	Media
0,649	0,676	0,657	0,666	0,658	0,661

Tabella 51 Solubilità in acqua dei campioni Erkodur

Solubilità in acqua $\mu\text{g}/\text{mm}^3$					
Essix Plastic 1	Essix Plastic 2	Essix Plastic 3	Essix Plastic 4	Essix Plastic 5	Media
0,615	0,605	0,599	0,670	0,598	0,605

Tabella 52 Solubilità in acqua dei campioni Essix Plastic

Solubilità in acqua $\mu\text{g}/\text{mm}^3$					
Ghost Aligner 1	Ghost Aligner 2	Ghost Aligner 3	Ghost Aligner 4	Ghost Aligner 5	Media
0,742	0,755	0,739	0,749	-	0,597

Tabella 53 Solubilità in acqua dei campioni Ghost Aligner

Solubilità in acqua $\mu\text{g}/\text{mm}^3$					
Zendura 1	Zendura 2	Zendura 3	Zendura 4	Zendura 5	Media
1,371	0,673	1,359	1,365	1,322	1,218

Tabella 54 Solubilità in acqua dei campioni Zendura

I campioni Zendura sono quelli che mostrano i livelli di solubilità in acqua maggiori tra le marche studiate, seguiti, in ordine decrescente di solubilità, da Erkodur, Essix Plastic e Ghost Aligner.

- Assorbimento di acqua a 37°C

La prova è effettuata con le modalità sopra descritte. Si è scelta la temperatura di 37°C perché è simile alla temperatura del cavo orale all'interno del quale questi materiali, una volta termoformati, dovranno essere posti. Anche per questa prova viene utilizzato uno spicchio di ciascun disco per ciascuna marca, per un totale di 20 campioni. Pertanto, i valori ottenuti, in termini di acqua assorbita, sono la media di 5 campioni di ogni marca. Nello specifico, per tale prova si utilizza la parte 6 del disco tagliato in spicchi (vedi Figura 109). Durante la prova, la temperatura viene mantenuta costante per mezzo di un bagno termostato all'interno del quale vengono collocati i campioni. Gli intervalli di tempo per l'acquisizione del peso dei campioni sono gli stessi stabiliti nella prova di assorbimento a 20°C.

Di seguito si riportano i valori della quantità di acqua assorbita da ciascun campione per tutte e 4 le marche con i rispettivi grafici.

Per quanto riguarda i dischi Erkodur, come si può osservare dalle Figure 136 e 137, le curve di assorbimento di acqua mostrano andamenti iperbolici simili a quelli evidenziati nella prova condotta a 20°C. Il plateau sembra alzarsi verso le ultime ore della prova arrivando ad un valore finale di acqua assorbita pari a $10,36 \mu\text{g}/\text{mm}^3$. Rispetto ai valori ottenuti per i campioni Erkodur durante la prova a 20°C, si raggiungono dei valori di assorbimento maggiori; questo è probabilmente legato alla temperatura di esecuzione della prova dalla quale dipende la cinetica di diffusione delle molecole di acqua.

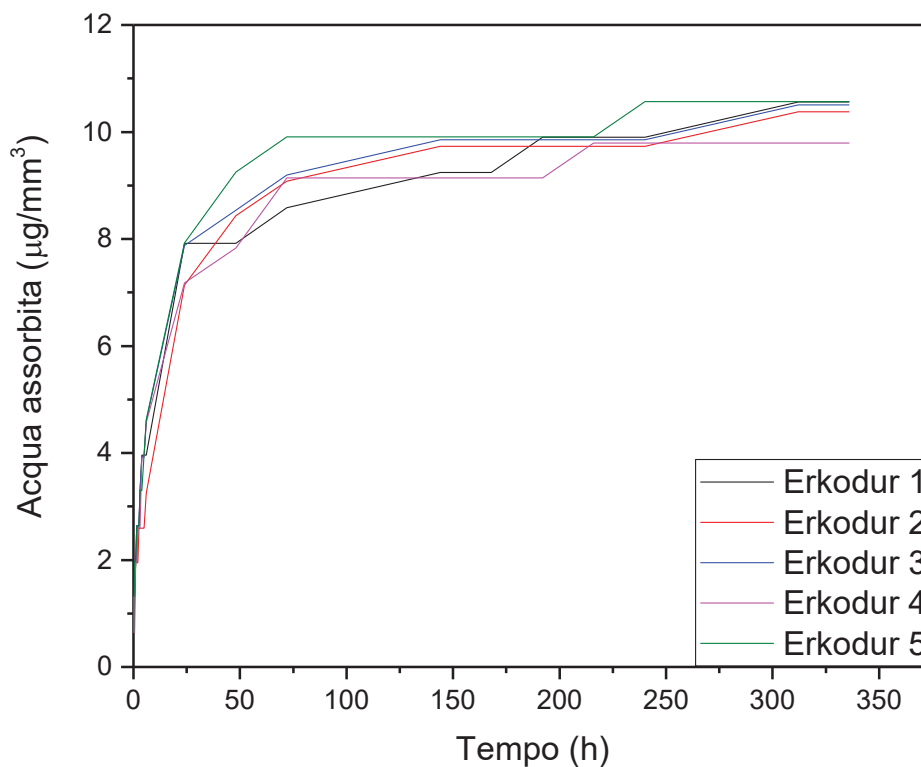


Figura 136 Andamento della curva dell'acqua assorbita in funzione del tempo di prova a 37°C per i 5 campioni Erkodur

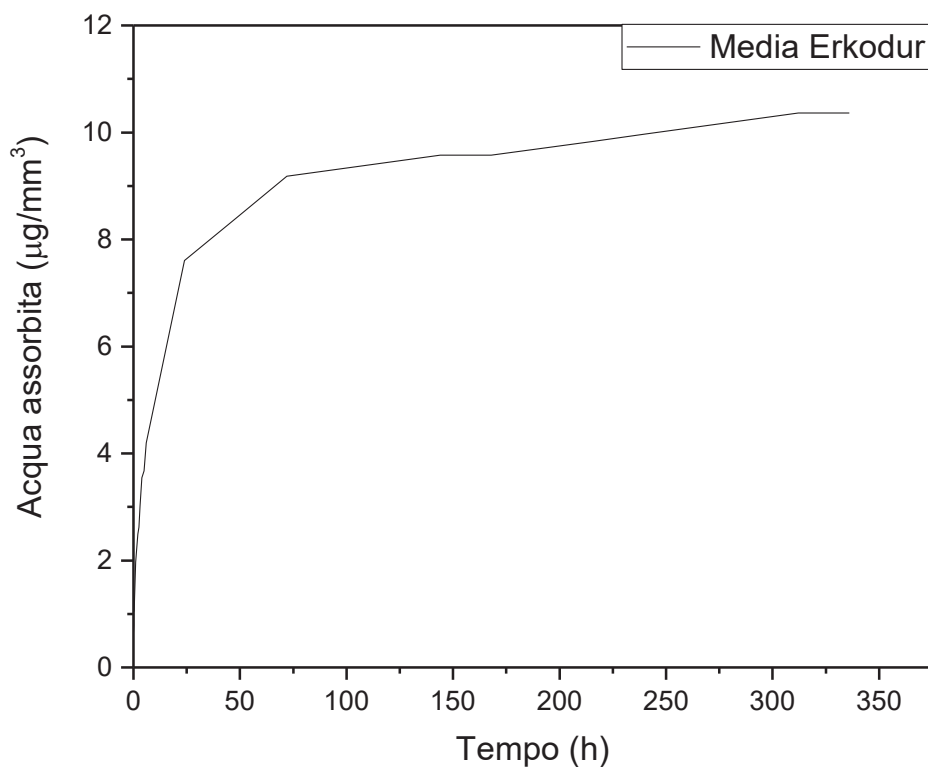


Figura 137 Andamento medio della curva dell'acqua assorbita in funzione del tempo di prova a 37°C

Anche i campioni Essix Plastic mostrano un andamento di tipo iperbolico nella curva di assorbimento di acqua (Figure 138 e 139). Il valore massimo di acqua assorbita raggiunto è di 9,10 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$, leggermente inferiore a quello registrato per i campioni Erkodur, ma maggiore rispetto ai valori ottenuti dalla prova condotta a 20°C sui campioni Essix.

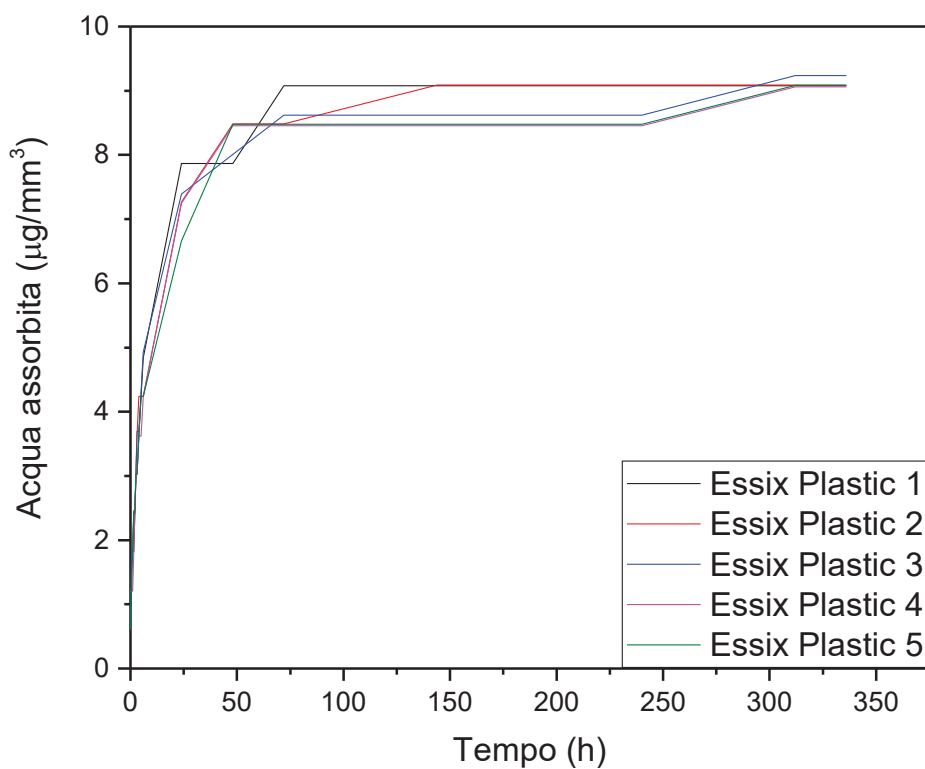


Figura 138 Andamento della curva dell'acqua assorbita in funzione del tempo di prova a 37°C per i 5 campioni Essix Plastic

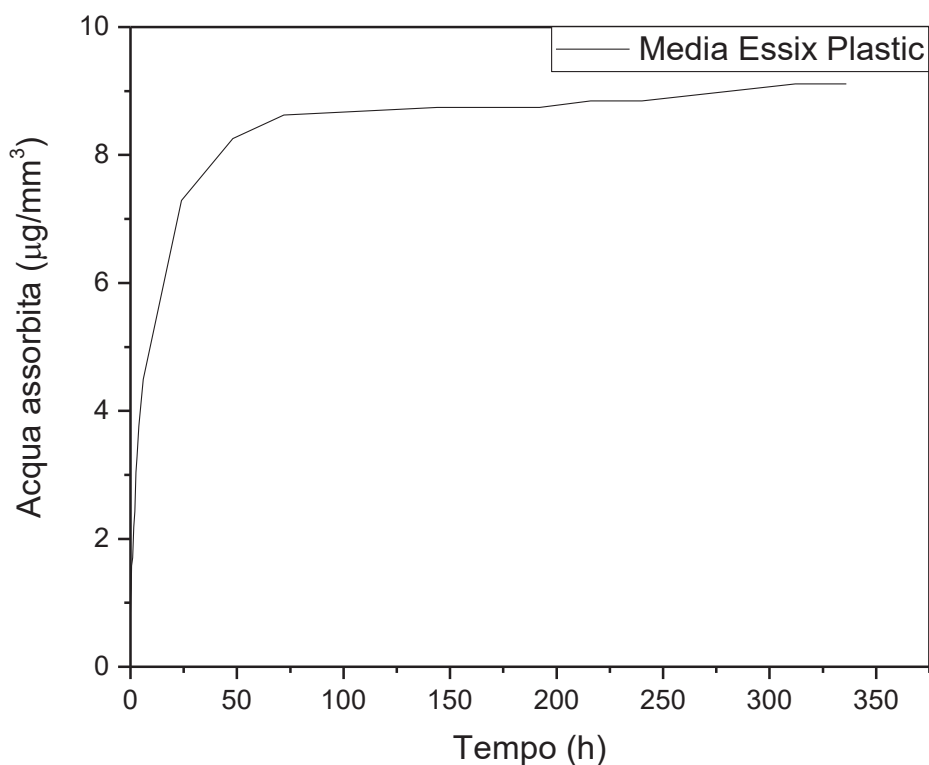


Figura 139 Andamento medio della curva dell'acqua assorbita in funzione del tempo di prova a 37°C

I dischi Ghost Aligner mostrano curva di assorbimento di acqua molto simile ai precedenti campioni, con un plateau finale che si assesta intorno ai 10,42 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$, valore leggermente maggiore rispetto a quello registrato per Erkodur ed Essix Plastic (Figure 140 e 141). Anche qui, come per i due campioni precedenti, a causa dell'aumento della temperatura di esecuzione della prova, si raggiunge un valore di acqua assorbita finale maggiore rispetto alla prova condotta a 20°C, fenomeno sempre dovuto alla velocità della cinetica di diffusione delle molecole di acqua, maggiore all'aumentare della temperatura.

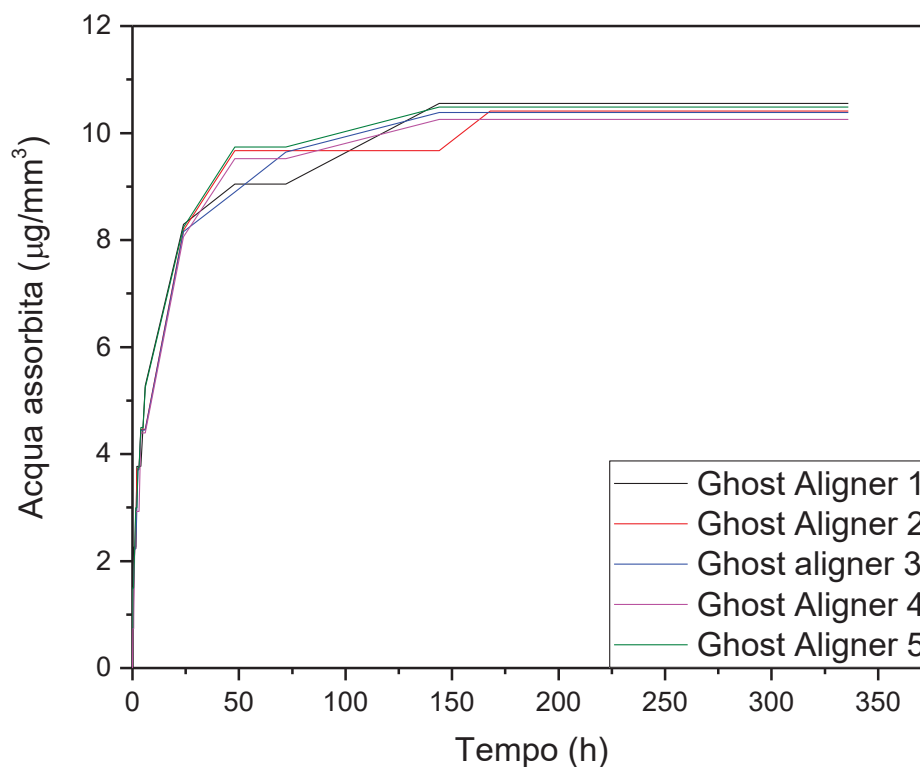


Figura 140 Andamento della curva dell'acqua assorbita in funzione del tempo di prova a 37°C per i 5 campioni Ghost Aligner

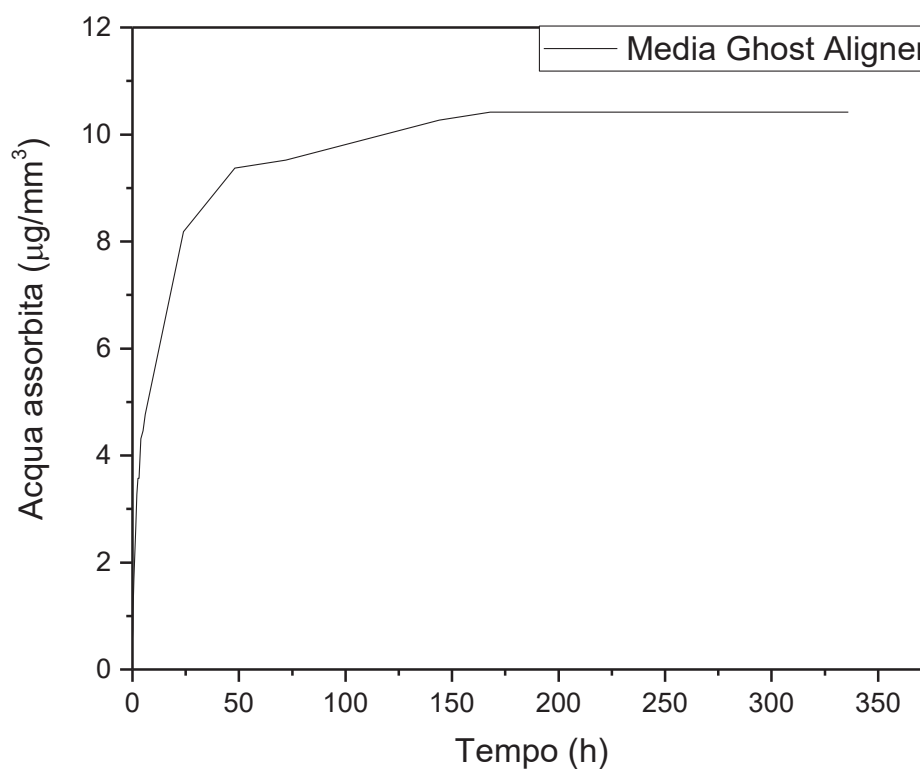


Figura 141 Andamento medio della curva dell'acqua assorbita in funzione del tempo di prova a 37°C

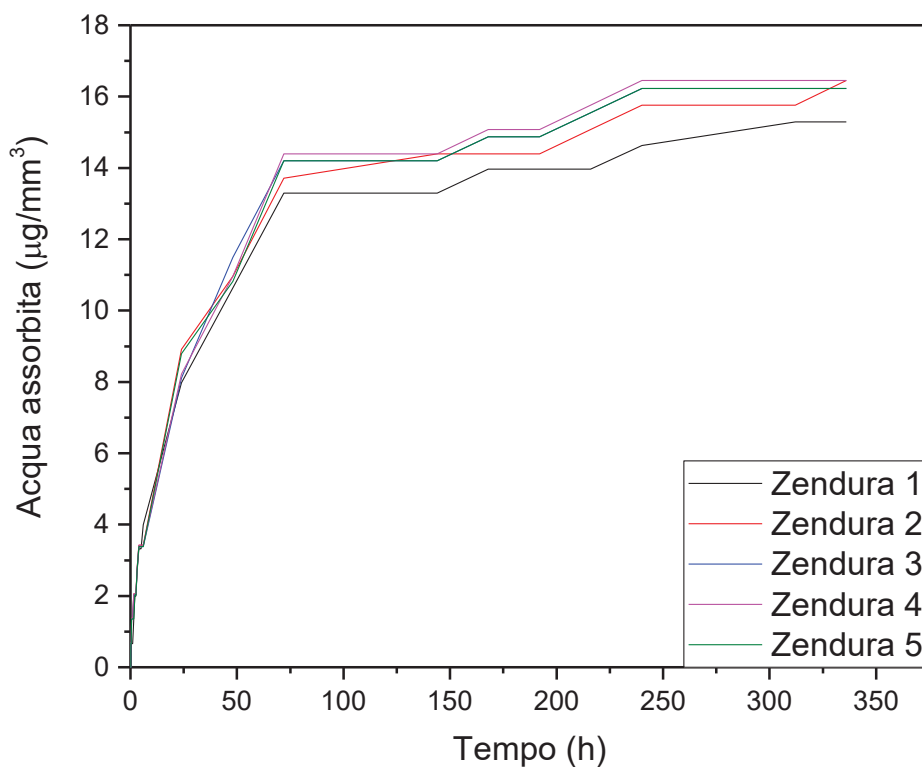


Figura 142 Andamento della curva dell'acqua assorbita in funzione del tempo di prova a 37°C per i 5 campioni Zendura

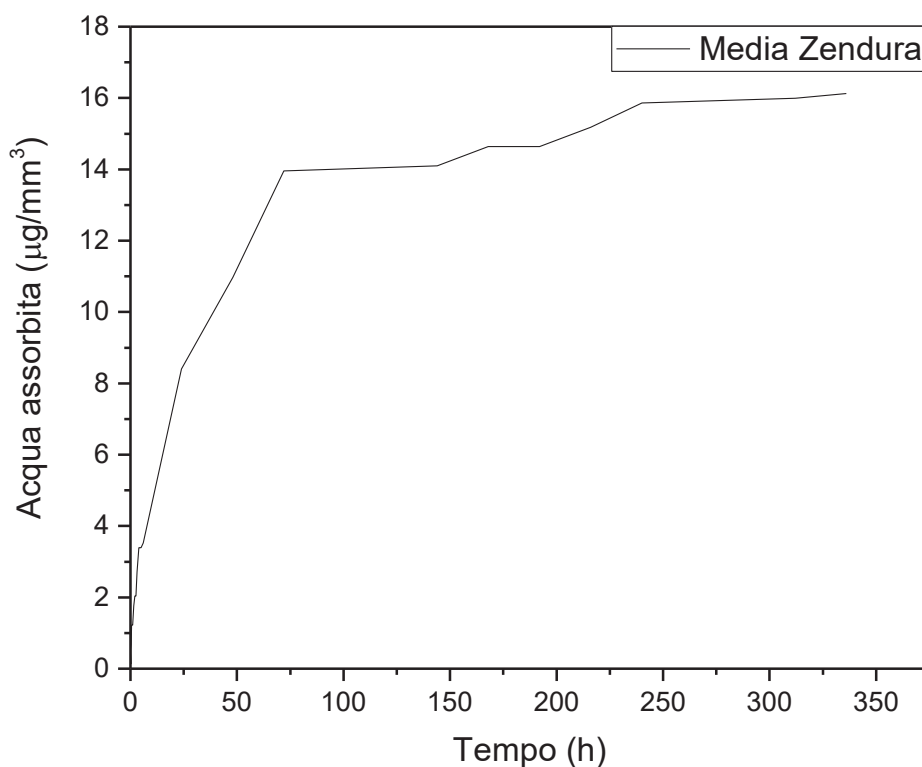


Figura 143 Andamento medio della curva dell'acqua assorbita in funzione del tempo di prova a 37°C

I campioni Zendura mostrano una curva di assorbimento di acqua simile a quella mostrata nella prova precedente; si osserva un aumento continuo della quantità di acqua assorbita fino ad un massimo di circa $16,13 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ dopo 336 ore di immersione, senza il raggiungimento di un plateau.

Di nuovo, si riporta il grafico complessivo con le medie per un confronto diretto dei risultati.

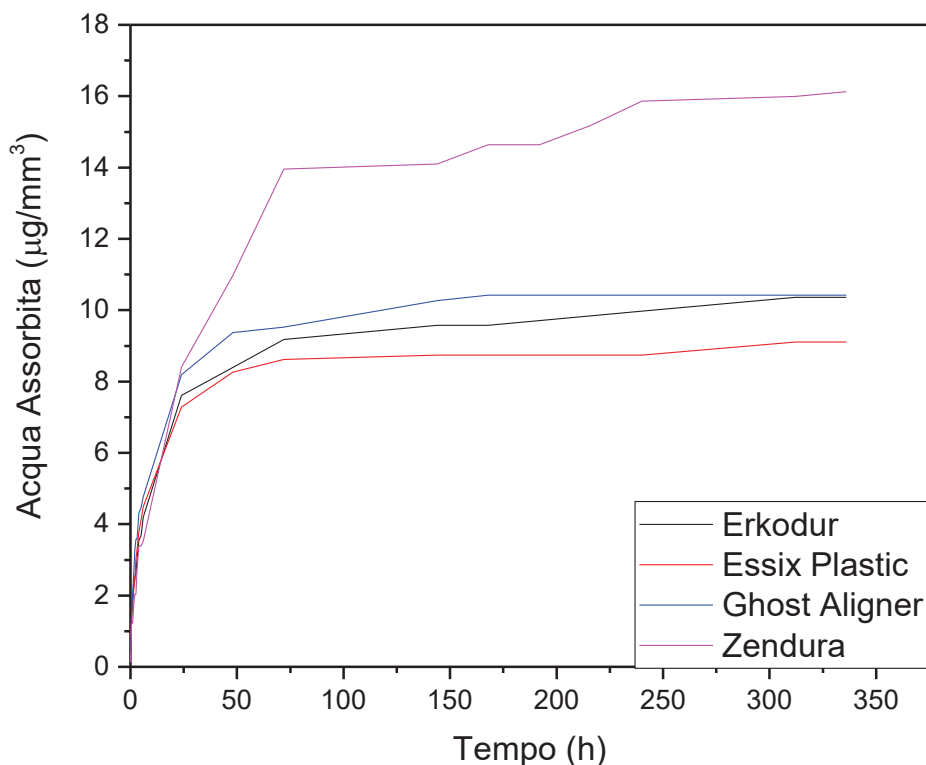


Figura 144 Andamento medio delle curve dell'acqua assorbita in funzione del tempo di prova a 37°C per i campioni considerati

Come si può osservare dalla Figura 144, per i campioni Erkodur, Essix Plastic e Ghost Aligner le curve hanno andamenti simili. I valori più bassi di assorbimento di acqua sono presentati dai dischi Essix Plastic, seguiti da Erkodur e Ghost Aligner che presentano quasi lo stesso valore finale di acqua assorbita ($\approx 10,4 \mu\text{g}/\text{mm}^3$). I campioni Zendura, invece, mostrano un livello di assorbimento di acqua molto maggiore rispetto agli altri ($\approx 16 \mu\text{g}/\text{mm}^3$).

In accordo con quanto scritto nella normativa, la prova di assorbimento ad acqua è superata da tutte e 4 le marche oggetto di studio poiché la quantità massima di acqua assorbita è inferiore a $32 \mu\text{g}/\text{mm}^3$.

Per quanto riguarda la solubilità in acqua, anche in questo caso, il test è superato da tutte le marche poiché nessuna eccede il valore massimo di $5 \mu\text{g}/\text{mm}^3$. I valori rispettivi della solubilità, o meglio della variazione in peso dei campioni dopo immersione e ricondizionamento, sono mostrati nelle Tabelle successive.

Solubilità in acqua $\mu\text{g}/\text{mm}^3$					
Erkodur 1	Erkodur 2	Erkodur 3	Erkodur 4	Erkodur 5	Media
-	-	-	-	-	-

Tabella 55 Solubilità in acqua dei campioni Erkodur

Solubilità in acqua $\mu\text{g}/\text{mm}^3$					
Essix Plastic 1	Essix Plastic 2	Essix Plastic 3	Essix Plastic 4	Essix Plastic 5	Media
-	0,606	0,616	0,604	0,605	0,486

Tabella 56 Solubilità in acqua dei campioni Essix Plastic

Solubilità in acqua $\mu\text{g}/\text{mm}^3$					
Ghost Aligner 1	Ghost Aligner 2	Ghost Aligner 3	Ghost Aligner 4	Ghost Aligner 5	Media
-	-	-	-	-	-

Tabella 57 Solubilità in acqua dei campioni Ghost Aligner

Solubilità in acqua $\mu\text{g}/\text{mm}^3$					
Zendura 1	Zendura 2	Zendura 3	Zendura 4	Zendura 5	Media
-0,665	-	-0,676	-0,685	-0,676	-0,540

Tabella 58 Solubilità in acqua dei campioni Zendura

Come prima osservazione, si può osservare che in alcuni casi, come in tutti i campioni Erkodur e Ghost Aligner ed in un campione di Essix Plastic e Zendura, non si è riscontrata alcuna variazione in peso, ovvero una solubilità pari a 0, indicata con un trattino.

Inoltre, i campioni Zendura evidenziano un comportamento diverso rispetto agli altri. I valori negativi per la solubilità in acqua indicano che, probabilmente, è rimasta dell'acqua intrappolata all'interno dei campioni dopo l'immersione, nonostante il ricondizionamento del campione ed il raggiungimento del peso costante. Probabilmente, l'acqua è entrata nel reticolo polimerico in maniera irreversibile portando alla rottura di particolari legami con conseguente modifica delle proprietà del materiale stesso. Per i campioni Erkodur e Ghost Aligner la solubilità in acqua è zero, ovvero i polimeri non si sciolgono in acqua; i campioni Essix Plastic presentano invece una seppur minima solubilità in acqua.

- Assorbimento a 70°C

I 20 campioni utilizzati in questa prova sono gli spicchi numero 5 di ciascun disco di ogni marca (vedi Figura109). La temperatura è mantenuta costante lavorando in un bagno termostato. La procedura seguita è la stessa delle due prove descritte in precedenza.

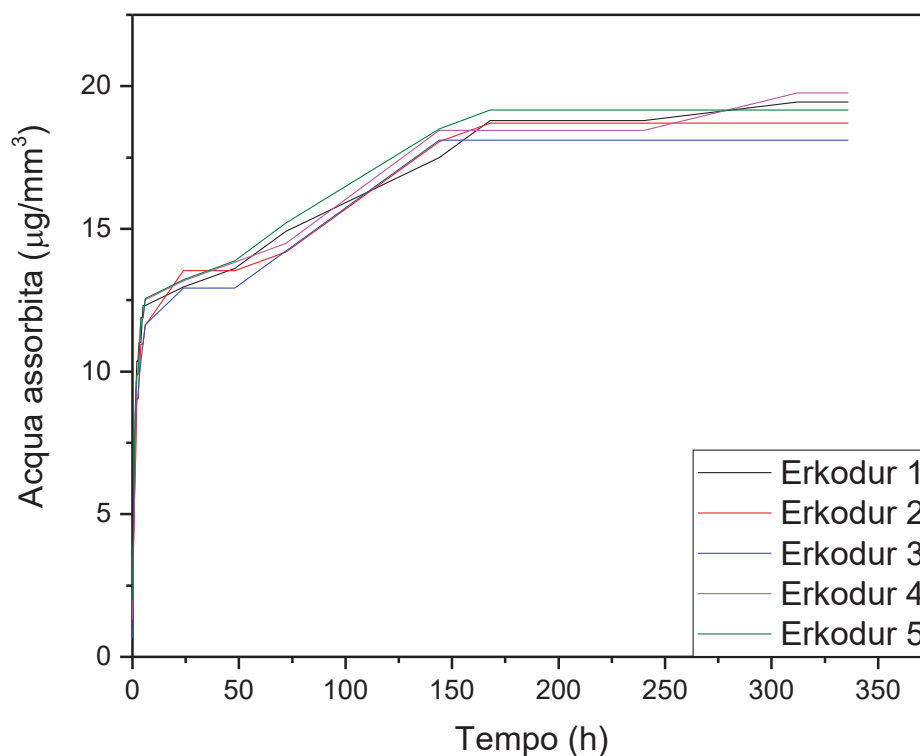


Figura 145 Andamento della curva dell'acqua assorbita in funzione del tempo di prova a 70°C per i 5 campioni Erkodur

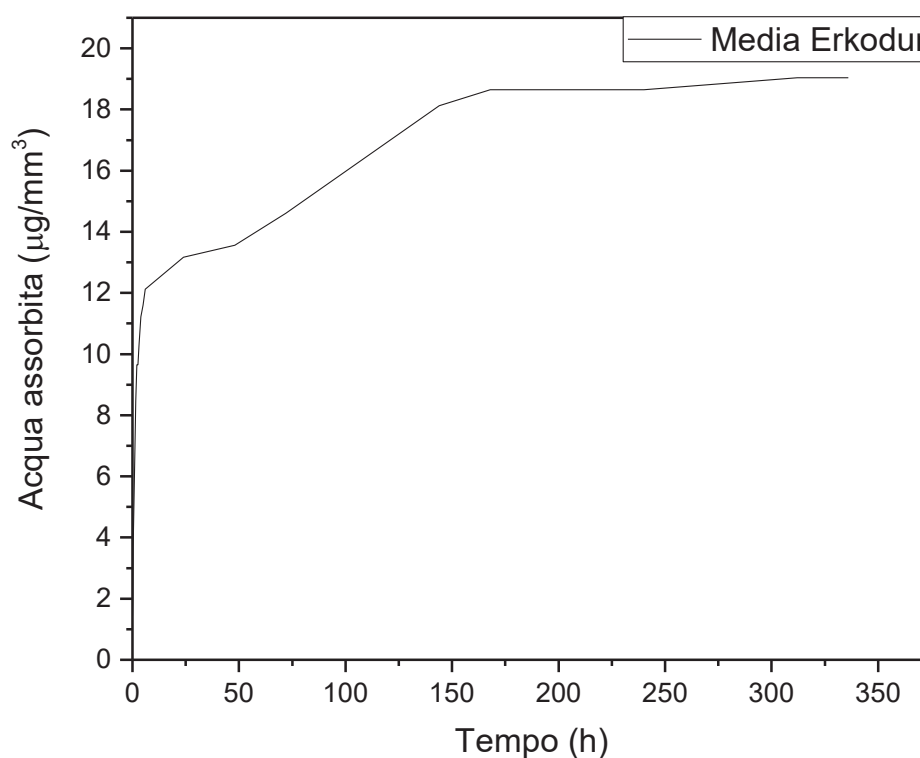


Figura 146 Andamento medio della curva dell'acqua assorbita in funzione del tempo di prova a 70°C

La curva di assorbimento di acqua mostrata in Figura 146, relativa al disco Erkodur, evidenzia un andamento pressoché iperbolico, seppur con qualche leggera variazione. Si raggiunge un plateau a circa $19 \mu\text{g}/\text{mm}^3$, valore molto maggiore rispetto alle prove precedenti. L'incremento progressivo della quantità di acqua assorbita dai campioni,

passando da 20°C, a 37°C e infine a 70°C, ci permette di capire come la diffusione delle molecole di acqua all'interno del campione sia strettamente legata alla temperatura di esecuzione della prova. Di seguito si mostrano le immagini dei campioni prima e dopo la prova.



Figura 147 Campione Erkodur: a sinistra prima dell'immersione a 70°C; a destra dopo l'immersione a 70°C

Dopo l'immersione a 70°C si osserva una deformazione del campione stesso, che tende a piegarsi già dopo 1h dall'inizio della prova. Dopo 3 giorni di immersione in acqua a $T=70^{\circ}\text{C}$, si ha visibile variazione di colore del campione, che da trasparente diventa bianco (vedi Figura 148). Dopo 6 giorni di immersione, sulla superficie del disco è evidente la presenza di bolle e di microfratture che sono probabilmente responsabili dell'aumento della quantità di acqua che riesce ad entrare nel campione, legato anche all'effetto dell'aumento di temperatura sul processo diffusivo stesso.



Figura 148 A sinistra si osserva più in dettaglio il campione Erkodur dopo l'immersione a 70°C; a destra è riportato uno zoom della superficie del campione dopo 6 giorni di immersione a 70°C

Per quanto riguarda il campione Essix Plastic, come si osserva dalla Figura 150, l'andamento complessivo nelle curve di assorbimento d'acqua è inizialmente di tipo iperbolico. Dopo circa 150 h si assiste ad una diminuzione della quantità di acqua assorbita, fenomeno che appare solo a 70°C, e la curva si assesta su un plateau pari a $10,6 \mu\text{g}/\text{mm}^3$. Questa diminuzione è probabilmente legata a modifiche molecolari che hanno luogo all'interno del polimero a questa temperatura. Nonostante questa anomalia, la quantità di acqua assorbita dopo le 2 settimane di immersione è maggiore rispetto a quella ottenuta nelle prove a 20°C e a 37°C, rispettivamente.

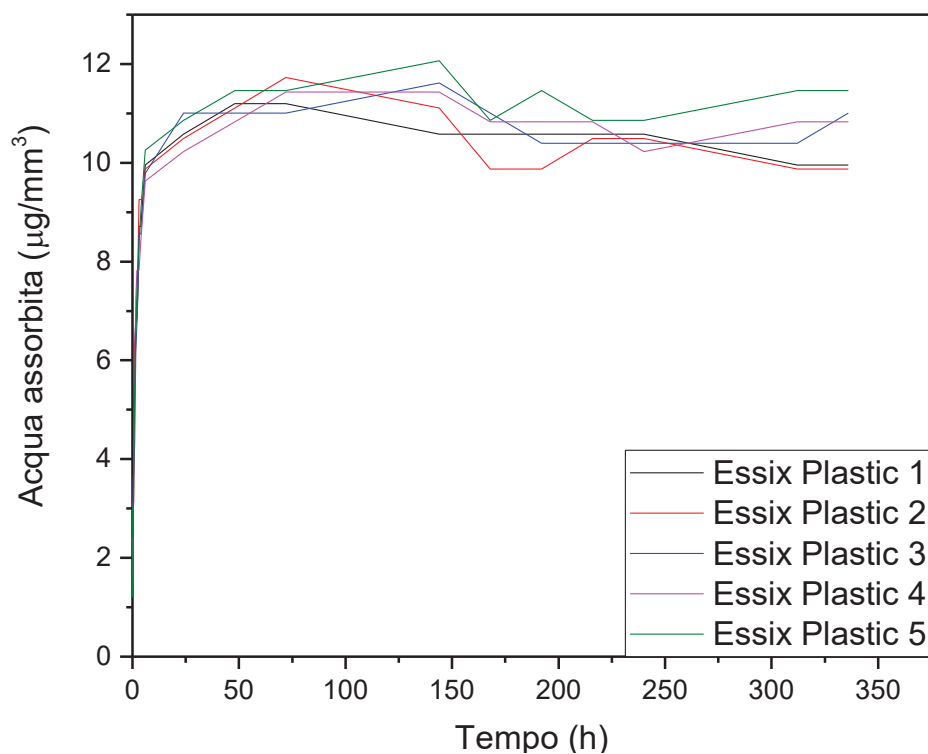


Figura 149 Andamento della curva dell'acqua assorbita in funzione del tempo di prova a 70°C per i 5 campioni Essix Plastic

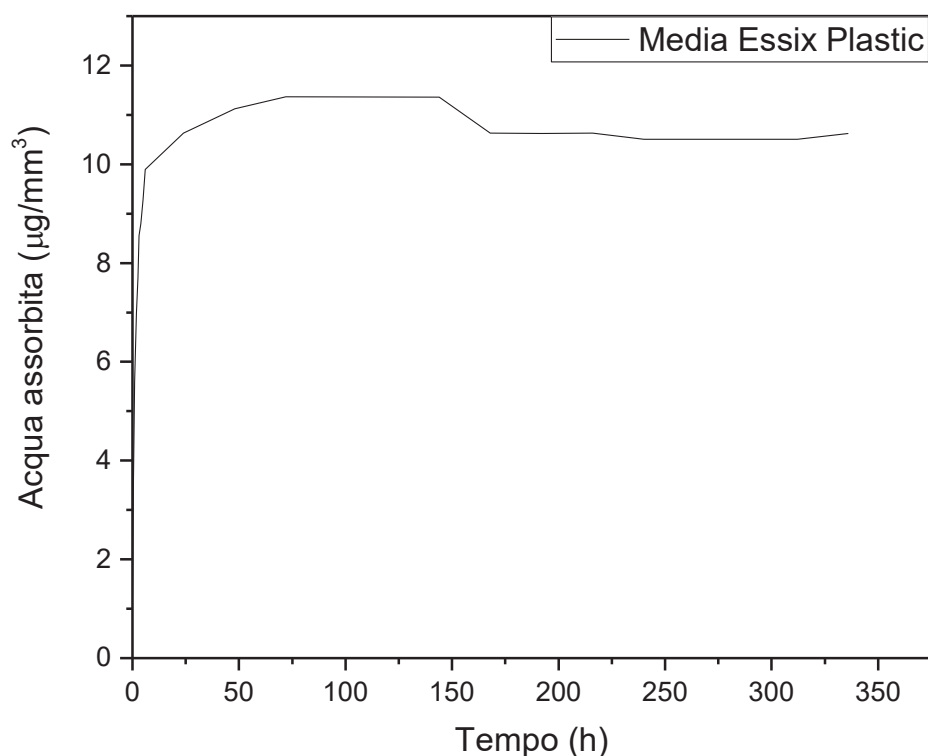


Figura 150 Andamento medio della curva dell'acqua assorbita in funzione del tempo di prova a 70°C

Dall'ispezione visiva dei campioni, prima e dopo l'immersione a $T=70^{\circ}\text{C}$, sono chiaramente evidenti le alterazioni che interessano il campione stesso dopo l'immersione (vedi Figura 151).

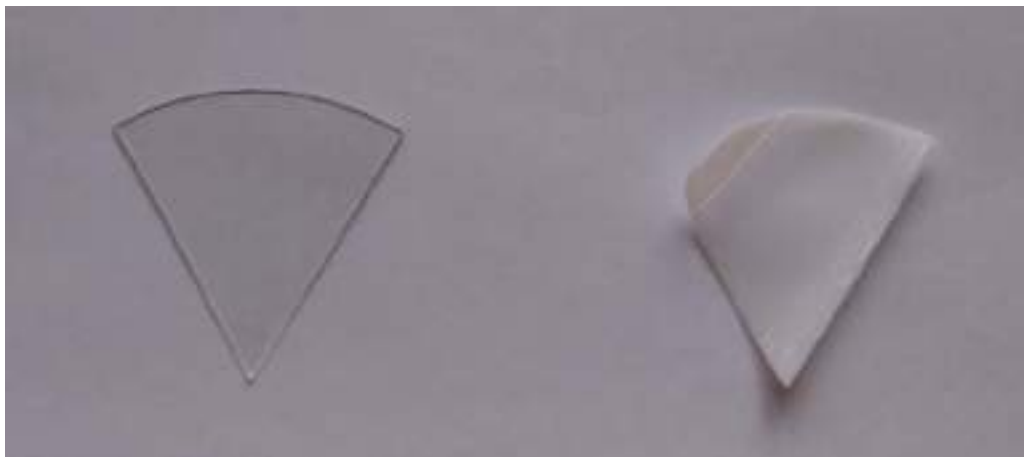


Figura 151 Campione Essix Plastic: a sinistra prima dell'immersione a 70°C; a destra dopo l'immersione a 70°C

In particolare, i campioni Essix dopo la prima ora e mezza di immersione iniziano a subire delle deformazioni, meglio percepibili in Figura 152.



Figura 152 Campione Essix Plastic dopo 1 h 30' di immersione a 70°C. Evidente la deformazione iniziale del pezzo

Dopo 6 giorni di permanenza a 70°C i campioni perdono la caratteristica trasparenza iniziale e acquistano un colore bianco brillante (Figura 153). Questa transizione è accompagnata non solo dalla formazione di bolle superficiali, meglio visibili nella Figura 153 a sinistra, ma anche da un aumento della durezza apparente del campione, sia rispetto al campione prima dell'immersione sia rispetto ai campioni delle altre marche, percepibile al tatto al momento dell'estrazione dei campioni dall'immersione.

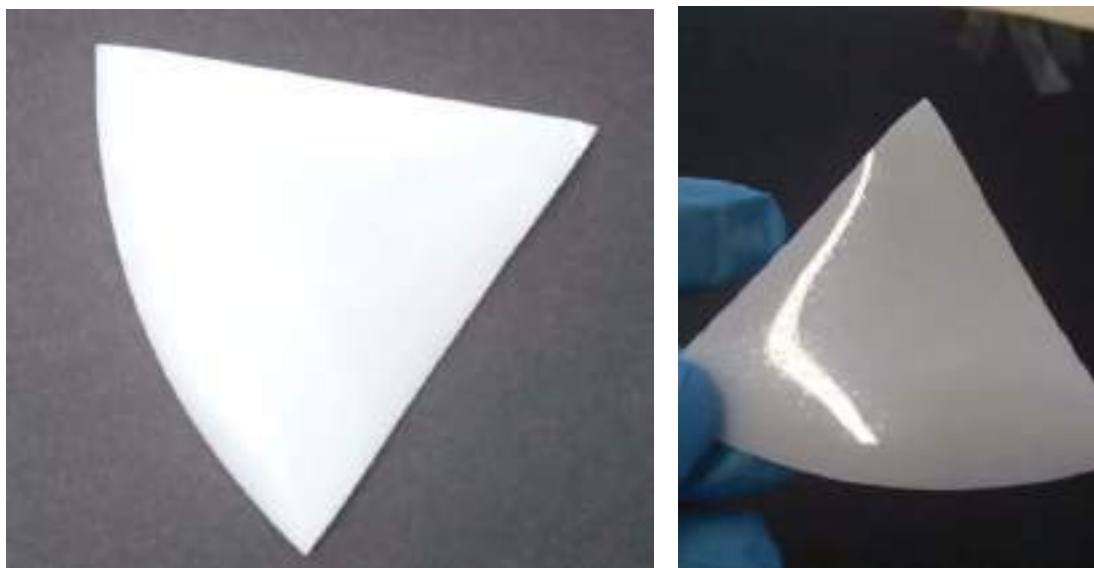


Figura 153 A destra si osserva il campione Essix Plastic bianco brillante; a sinistra è mostrato un dettaglio della superficie per evidenziare le bolle presenti dopo 6 giorni di immersione

La curva di assorbimento di acqua, graficata come valore medio dei 5 spicchi prelevati dai 5 dischi di Ghost Aligner, è riportata in Figura 155. È possibile notare il caratteristico andamento iperbolico (già riscontrato nei campioni della stessa marca, sottoposti alla prova a temperature di 20°C e 37°C), con aumento della quantità di acqua assorbita all'aumentare del tempo. Non si ha il raggiungimento di un plateau netto e ben definito, ma si osserva un rallentamento nell'assorbimento già dopo 24 h di immersione. A 312 h è osservabile un picco massimo, probabilmente legato a difficoltà nell'asciugare perfettamente il campione tra una misura e l'altra, per la variazione nella forma del campione stesso subito durante la prova. Comunque, i valori finali nell'assorbimento d'acqua sono maggiori rispetto a quelli ottenuti nei due campioni descritti precedentemente.

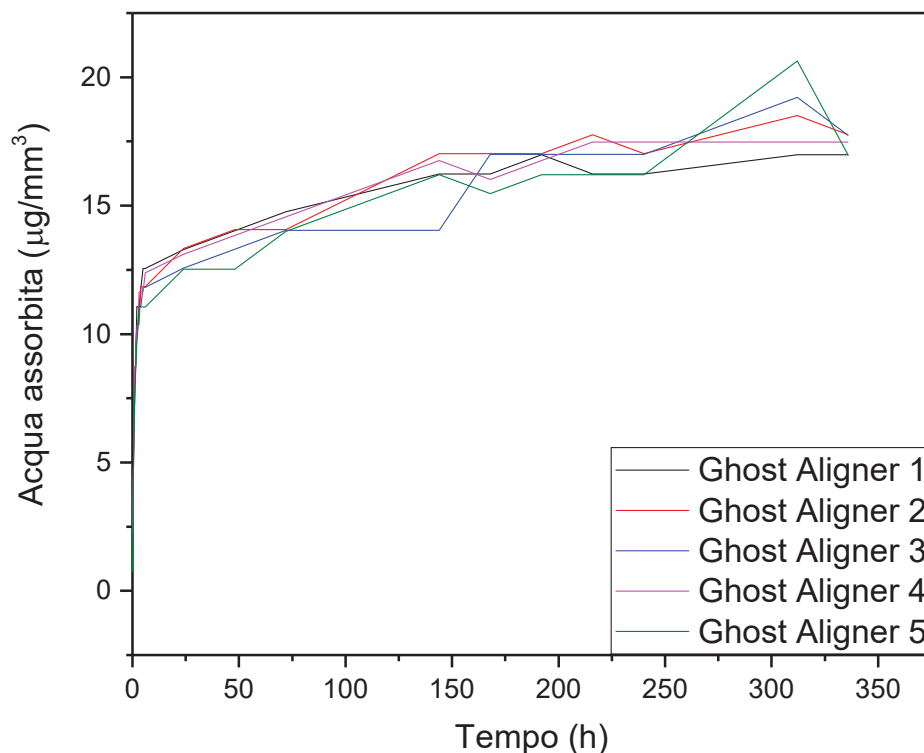


Figura 154 Andamento della curva dell'acqua assorbita in funzione del tempo di prova a 70°C per i 5 campioni Ghost Aligner

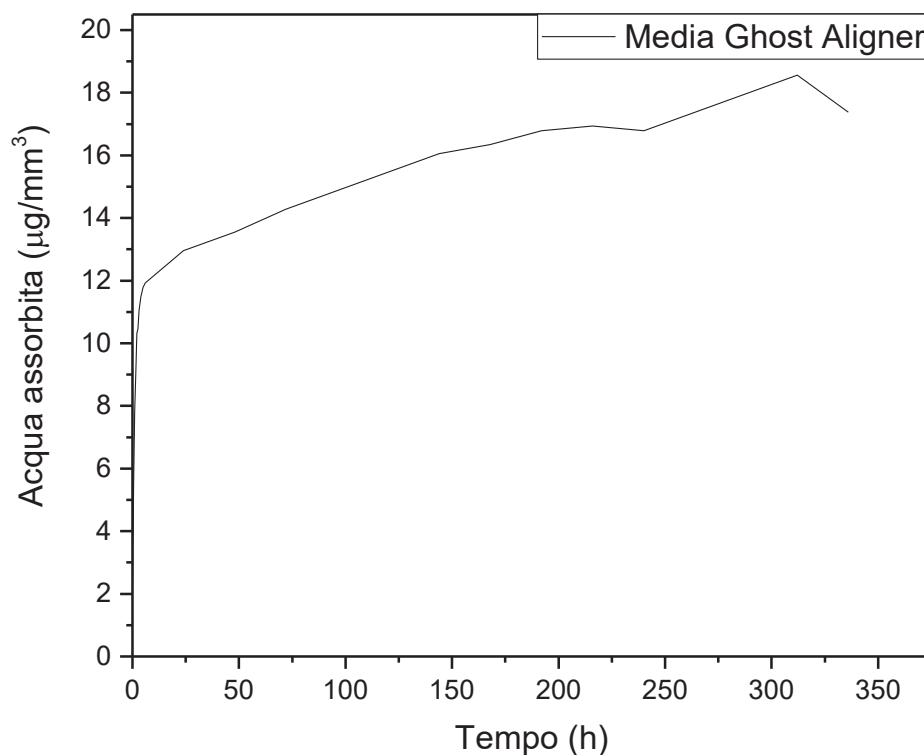


Figura 155 Andamento medio della curva dell'acqua assorbita in funzione del tempo di prova a 70°C

La Figura 156 mostra come i campioni si sono deformati durante la prova a T=70°C.



Figura 156 Campione Ghost Aligner: a sinistra prima dell'immersione a 70°C; a destra dopo l'immersione a 70°C

Come si può osservare, i campioni hanno subito sia una deformazione meccanica (si sono “arrotolati” su sé stessi), sia evidenti variazioni di colore. Più in dettaglio, dopo solo 15 minuti dall’inizio dell’immersione i campioni hanno iniziato a deformarsi, assumendo forme diverse, come mostrato in Figura 157.

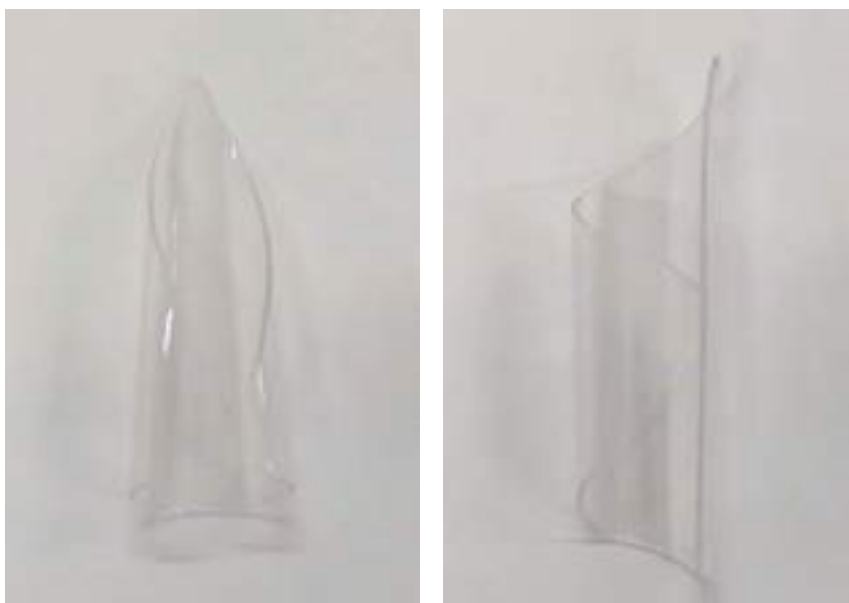


Figura 157 Campioni Ghost Aligner deformati dopo 15 minuti di immersione a 70°C

Dopo 48 ore dall’inizio della prova è iniziato lo sbiancamento dei campioni, a sottolineare l’inizio della degradazione del polimero di partenza. Dopo 6 giorni di permanenza a 70°C, anche sui campioni Ghost Aligner, così come riscontrato in Essix Plastic, è possibile notare mediante ispezione visiva la presenza di evidenti bolle superficiali (Figura 158).



Figura 158 Formazione di bolle superficiale sui campioni Ghost Aligner dopo 6 giorni di permanenza a 70°C

Dalle Figure 159 e 160 si evidenzia che tutti i campioni Zendura hanno lo stesso andamento della curva acqua assorbita in funzione del tempo. Inizialmente si ha un aumento della quantità di acqua assorbita, che raggiunge il valore massimo entro le prime 75 ore di immersione. Dopodiché si assiste ad una diminuzione dell'acqua assorbita, che si attesta poi a valori pressoché costanti e pari a $15,4 \mu\text{g}/\text{mm}^3$. Mentre per tutti i campioni delle altre marche si raggiunge un valore finale della quantità di acqua assorbita maggiore rispetto alle prove condotte a 20°C e a 37°C, per Zendura, lavorando a 70°C, si arriva ad un valore minore di quello ottenuto eseguendo la prova a 37°C. La stessa curva mostra un andamento diverso rispetto a quelle ottenute nelle prove condotte a $T=20^\circ\text{C}$ e 37°C , evidenziando come la temperatura sia un fattore critico sia sulla diffusione dell'acqua nel polimero sia nella degradazione termica del polimero stesso, con indebolimento e rottura dei legami tra le catene polimeriche e degradazione delle proprietà meccaniche del polimero.

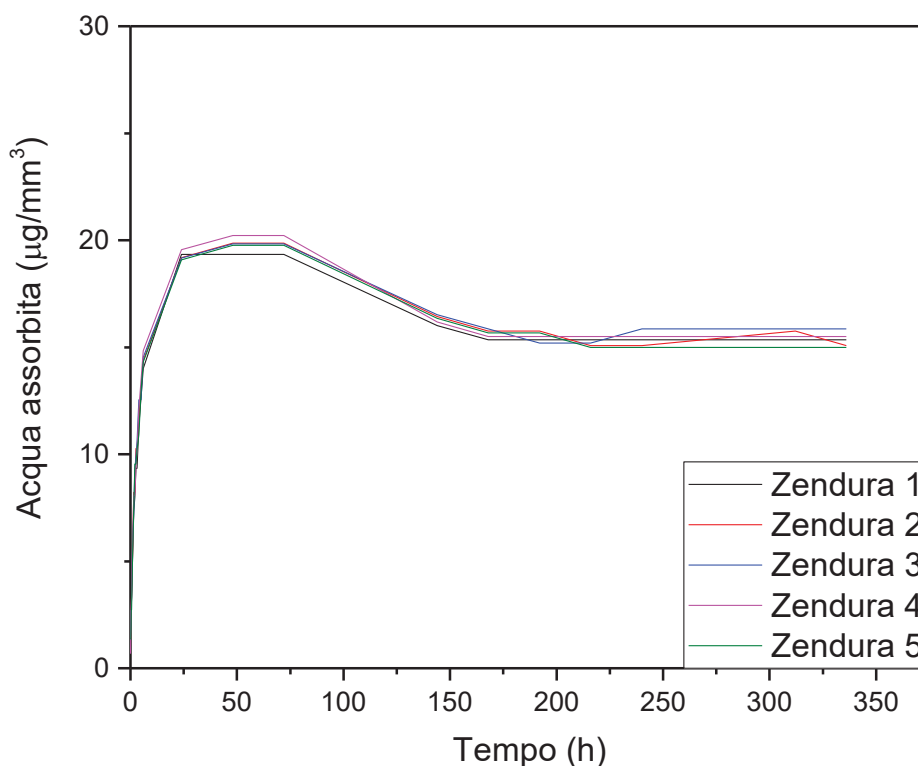


Figura 159 Andamento della curva dell'acqua assorbita in funzione del tempo di prova a 70°C per i 5 campioni Zendura

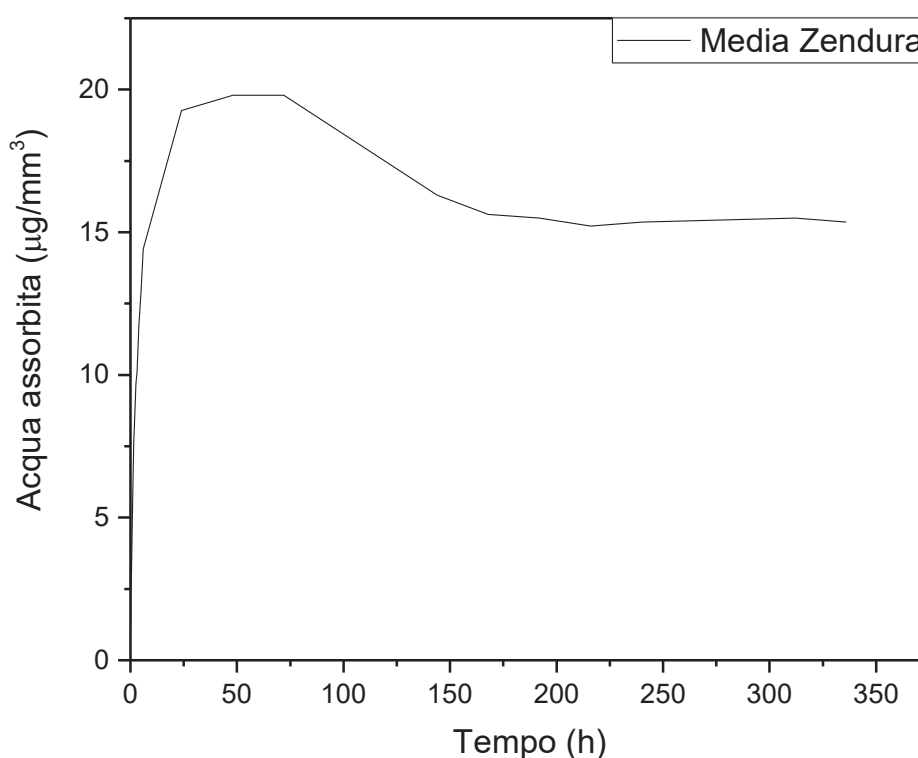


Figura 160 Andamento medio della curva dell'acqua assorbita in funzione del tempo di prova a 70°C

Dall'ispezione visiva dei dischi Zendura, questi risultano i più rigidi da un punto di vista della deformazione del pezzo, a seguito dell'immersione a 70°C: infatti, si registrano solo delle leggere incurvatures dopo 24 h di immersione, incurvatures che rimangono invariate durante la restante parte della prova (Figure 161 e 162).



Figura 161 Campione Zendura: a sinistra prima dell'immersione a 70°C; a destra dopo l'immersione a 70°C

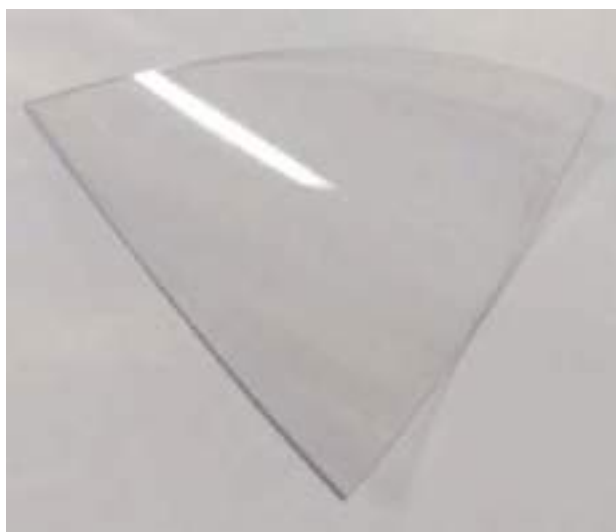


Figura 162 Campione Zendura dopo l'immersione a 70°C

Come risulta dalla Figura 162, i campioni Zendura non subiscono alcuna alterazione cromatica a seguito della prova, ad indicare una minore degradazione di questo polimero rispetto alle altre marche analizzate in precedenza.

Per avere un confronto diretto tra le marche, studiate si riporta di seguito il grafico con le curve di assorbimento di acqua medio per ogni marca.

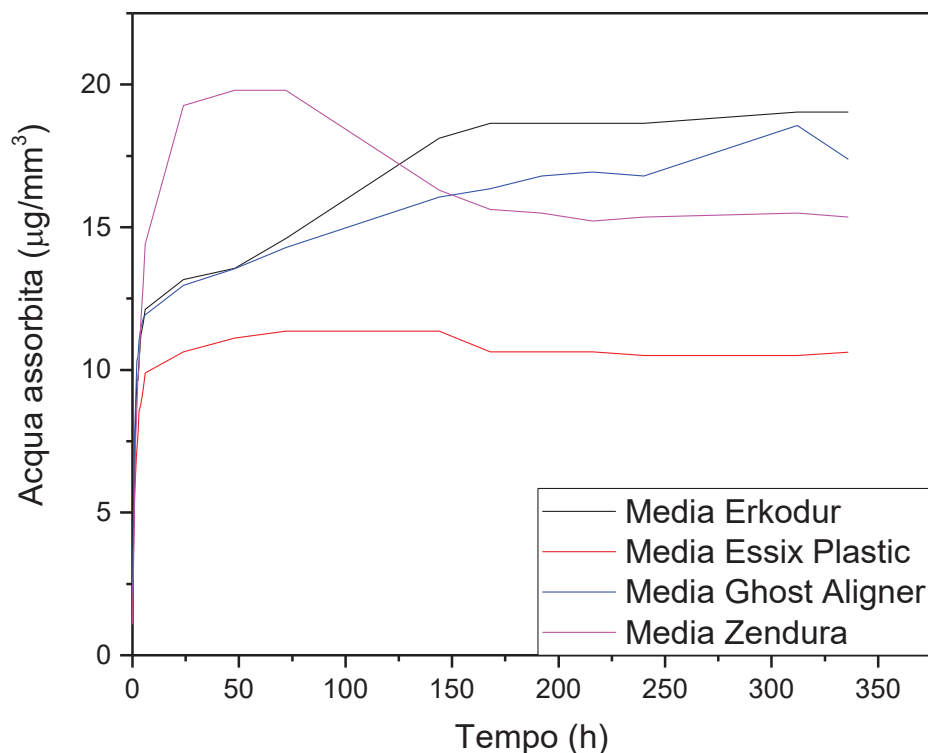


Figura 163 Andamento medio delle curve dell'acqua assorbita in funzione del tempo di prova a 37°C per i campioni considerati

Come si può osservare in Figura 163, le proprietà migliori, ossia la minor quantità di acqua assorbita a $T=70^{\circ}\text{C}$, sono mostrate dai campioni di Essix Plastic per i quali si registra un andamento di tipo iperbolico, con una piccola diminuzione in peso dopo circa 150 h dall'inizio dell'immersione. Seguono poi i campioni Erkodur e Ghost Aligner che, pur mantenendo un andamento di tipo iperbolico, non sembrano raggiungere un plateau ben definito. Inoltre, presentano un quantitativo finale di acqua assorbita maggiore rispetto ai campioni Zendura, i quali mostrano una curva acqua assorbita-tempo molto diversa da quelle viste nelle prove condotte a $T=20^{\circ}\text{C}$ e 37°C . Dopo una prima fase di aumento lineare, infatti, si ha la presenza di un flesso seguito dal raggiungimento di un valore di saturazione, con quantitativi di acqua assorbita nettamente minori rispetto ai valori massimi raggiunti durante le prime 75 h di immersione a 70°C .

Tutte le alterazioni registrate nella regolarità delle curve dei diversi campioni possono essere attribuite alle differenti condizioni di prova, in quanto la temperatura non solo modifica la cinetica di diffusione dell'acqua, accelerandola, ma porta anche ad alterazioni superficiali dei campioni stessi (con formazione di bolle e microfratture) nonché alterazioni a carico della struttura polimerica (variazione di colore e deformazione del materiale).

In accordo con quanto scritto nella normativa, la prova di assorbimento ad acqua a $T=70^{\circ}\text{C}$ è superata da tutte e 4 le marche oggetto di studio, in quanto la quantità massima di acqua assorbita è inferiore a $32\ \mu\text{g}/\text{mm}^3$.

Per quanto riguarda la prova di solubilità in acqua, dopo l'immersione dei campioni a $T=70^{\circ}\text{C}$, i dischi Zendura mostrano valori di solubilità in acqua pari a $0\ \mu\text{g}/\text{mm}^3$, indicando una grande stabilità dimensionale dei campioni stessi. I campioni Erkodur e Ghost Aligner mostrano valori di solubilità simili tra loro, che si assestano intorno a $0,3\text{-}0,4\ \mu\text{g}/\text{mm}^3$. Gli Essix, invece, sono quelli che mostrano una maggiore solubilità in acqua a 70°C .

Il test è comunque superato da tutte le marche poiché nessuna supera il valore massimo della solubilità in acqua di $5 \mu\text{g}/\text{mm}^3$, come è possibile osservare nelle Tabelle successive.

Solubilità in acqua $\mu\text{g}/\text{mm}^3$					
Erkodur 1	Erkodur 2	Erkodur 3	Erkodur 4	Erkodur 5	Media
0,648	-	-	0,659	0,661	0,394

Tabella 59 Solubilità in acqua dei campioni Erkodur

Solubilità in acqua $\mu\text{g}/\text{mm}^3$					
Essix Plastic 1	Essix Plastic 2	Essix Plastic 3	Essix Plastic 4	Essix Plastic 5	Media
0,622	1,234	0,611	1,203	1,206	0,975

Tabella 60 Solubilità in acqua dei campioni Essix Plastic

Solubilità in acqua $\mu\text{g}/\text{mm}^3$					
Ghost Aligner 1	Ghost Aligner 2	Ghost Aligner 3	Ghost Aligner 4	Ghost Aligner 5	Media
0,738	0,740	-	-	-	0,296

Tabella 61 Solubilità in acqua dei campioni Ghost Aligner

Solubilità in acqua $\mu\text{g}/\text{mm}^3$					
Zendura 1	Zendura 2	Zendura 3	Zendura 4	Zendura 5	Media
-	-	-	-	-	-

Tabella 62 Solubilità in acqua dei campioni Zendura

Come osservato nella solubilità ottenuta immergendo i campioni a 37°C , anche qui alcuni campioni non presentano una variazione di peso (solubilità nulla).

Per riassumere i risultati ottenuti, in termini di assorbimento di acqua e di solubilità, si riporta di seguito un grafico complessivo delle prove di assorbimento d'acqua eseguite alle diverse temperature, nonché un grafico riassuntivo dei valori della solubilità per tutti i campioni considerati.

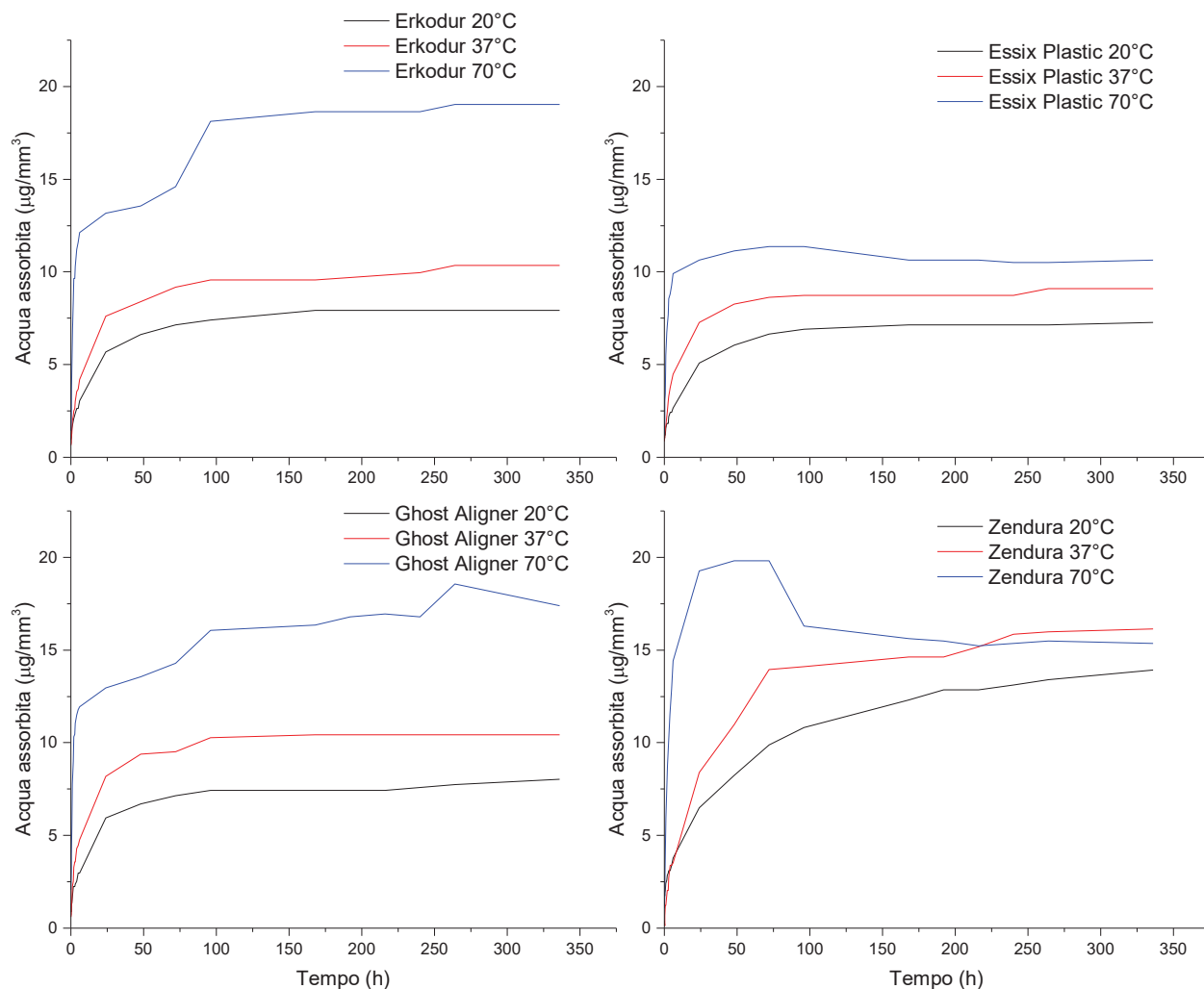


Figura 164 Curve dell'assorbimento medio dei campioni alle tre diverse temperature di prova

Dalla Figura 164 è possibile osservare che le curve relative a tutti i campioni alle diverse temperature mostrano andamenti iperbolici, eccezion fatta per il campione Zendura a 70°C che mostra dapprima un aumento di acqua assorbita, legato alla più veloce cinetica di diffusione dell'acqua all'aumentare della temperatura, seguito da una fase di brusco decremento per poi raggiungere valori prossimi alla saturazione. L'andamento della curva di assorbimento dei campioni Zendura a 70°C ci aiuta probabilmente a spiegare i valori di solubilità pari a zero raggiunti da questi dischi: in realtà la solubilità che calcoliamo in accordo con la normativa, è legata alla presenza di due effetti, ovvero la solubilità vera e propria del materiale polimerico e l'acqua effettivamente assorbita dal polimero.

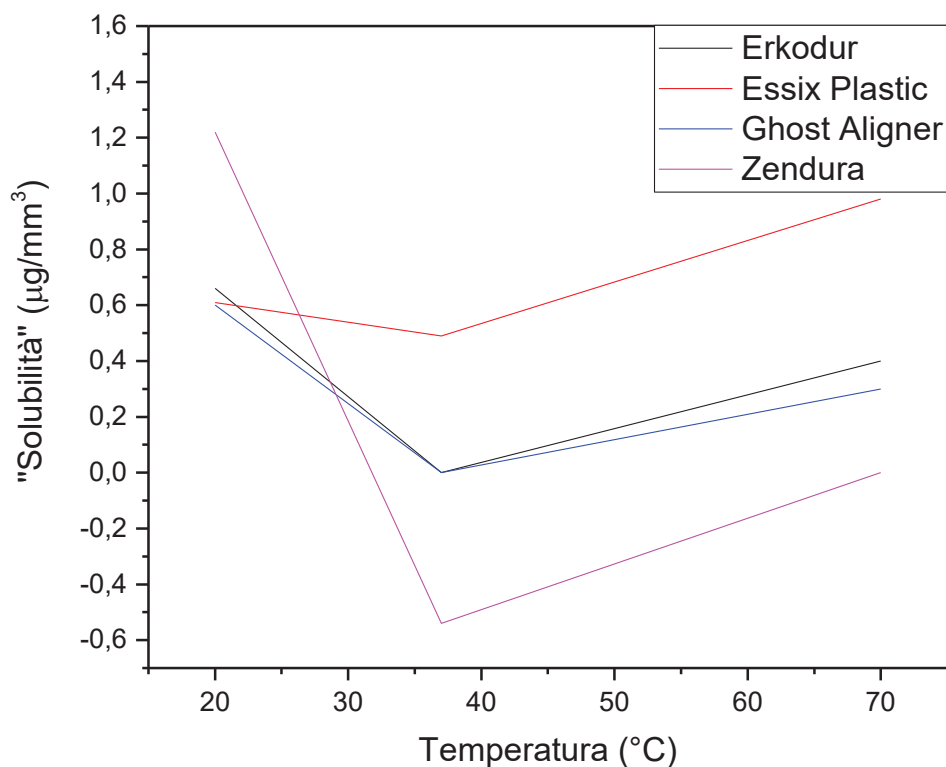


Figura 165 Andamento della "solubilità" dei campioni alle tre temperature di prova

Analizzando l'andamento della solubilità dei 4 diversi campioni alle temperature di prova considerate, infatti, è possibile notare come a $T=20^{\circ}\text{C}$ si ha in tutti i dischi, indipendentemente dalla marca, una diminuzione del peso del campione, associabile al valore di solubilità vera e propria del polimero. Alla temperatura di 37°C il valore della "solubilità" diminuisce e, in accordo a quanto definito dalla normativa, questo è associabile ad un aumento in peso del campione legato all'assorbimento di acqua da parte del polimero. A 70°C si ha un nuovo aumento nel valore della "solubilità" per tutti i campioni considerati: in particolare, mentre per i dischi Erkodur, Essix Plastic e Ghost Aligner si ha un aumento della solubilità con valori positivi (ovvero la massa finale del campione è minore rispetto a quella di partenza), per i campioni Zendura il valore della solubilità è pari a 0. Questo non significa che non ci sia perdita di materiale polimerico o una minore quantità di acqua assorbita, bensì con l'aumentare della temperatura si ha un aumento della solubilità reale del polimero, che si disperde all'interno della soluzione, compensato da un aumento della cinetica di diffusione dell'acqua all'interno del polimero stesso. In definitiva, nei dischi Zendura, alla temperatura di 70°C , la diminuzione della massa polimerica è uguale, e quindi compensata, dalla quantità di acqua assorbita.

3.7 Microscopia elettronica a scansione (SEM-EDX)

Per poter indagare la superficie dei campioni ed evidenziare la presenza di eventuali alterazioni superficiali in seguito all'immersione dei campioni in acqua a diverse temperature, si ricorre alla microscopia elettronica a scansione SEM. La misura è eseguita utilizzando un microscopio elettronico a scansione SEM-FEG (Field Emission Gun) *GeminiSEM 500, Zeiss*. I campioni da analizzare sono prelevati dagli spicchi di disco tal quale e dagli spicchi immersi in acqua a 37°C ed a 70°C. Prima di eseguire la prova, i dischi vengono rivestiti con un film sottile di cromo, mediante sputtering.



Figura 166 Microscopio elettronico a scansione Gemini SEM 500, Zeiss



Figura 167 A sinistra si riporta lo stub per il collocamento dei porta-campione da inserire nel SEM-FEG; a destra i porta-campione in dettaglio con sopra i campioni metallizzati con Cromo.

Le superfici dei diversi dischi sono state analizzate considerando sempre gli stessi ingrandimenti, pari rispettivamente a 80X e 500X. In alcuni casi si sono resi necessari ingrandimenti maggiori per evidenziare particolari dettagli.

- **Erkodur tal quale, dopo immersione in acqua deionizzata a 37°C ed a 70°C**

Dalla Figura 168 si osserva la superficie dei dischi Erkodur tal quali, che si presenta piuttosto liscia con piccoli accumuli e impurezze.

A maggiori ingrandimenti, si evidenzia la presenza di corpi estranei bianchi, ascrivibili a polveri ed impurezze legate essenzialmente alle fasi di manipolazione dei campioni stessi. Si riesce ad osservare anche la presenza di piccoli buchi e depositi, forse dovuti alle operazioni di lavorazione dei dischi per l'ottenimento del prodotto finale.

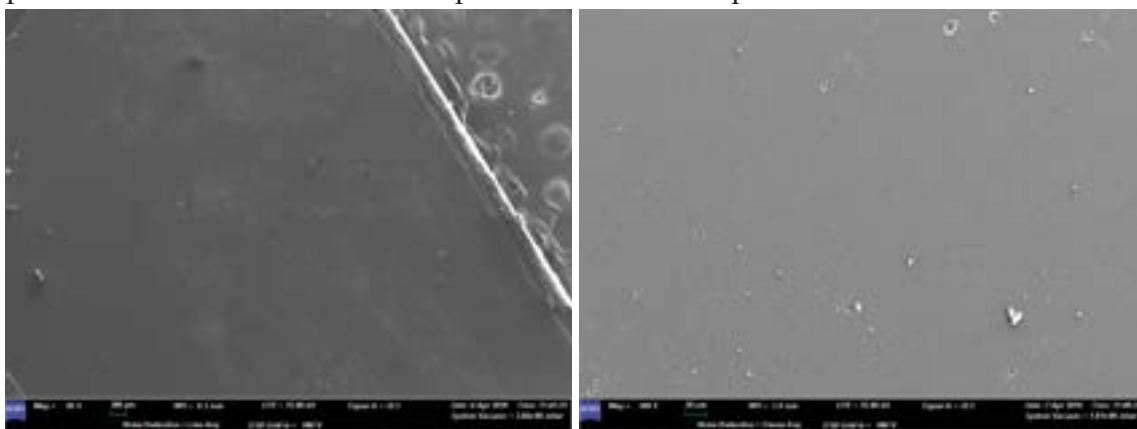


Figura 168 Micrografie SEM del disco Erkodur tal quale. Ingrandimenti 80X e 500X, rispettivamente

A maggiori ingrandimenti (Figura 169) si riesce a capire come quei depositi siano in realtà delle bolle interne al materiale che sono rimaste intrappolate nel polimero durante il processo di lavorazione per ottenere il disco finale.

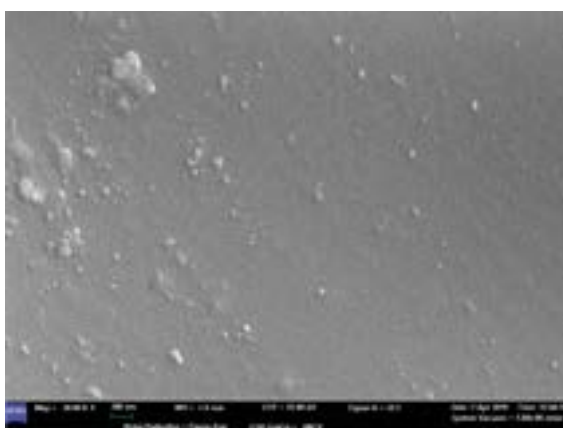


Figura 169 Micrografia SEM del disco Erkodur tal quale. Ingrandimento 50000X

Mantenendo gli stessi ingrandimenti, sono stati osservati i campioni Erkodur dopo l'immersione in acqua deionizzata per 14 giorni a 37°C ed a 70°C.

Iniziamo dai campioni immersi a 37°C.

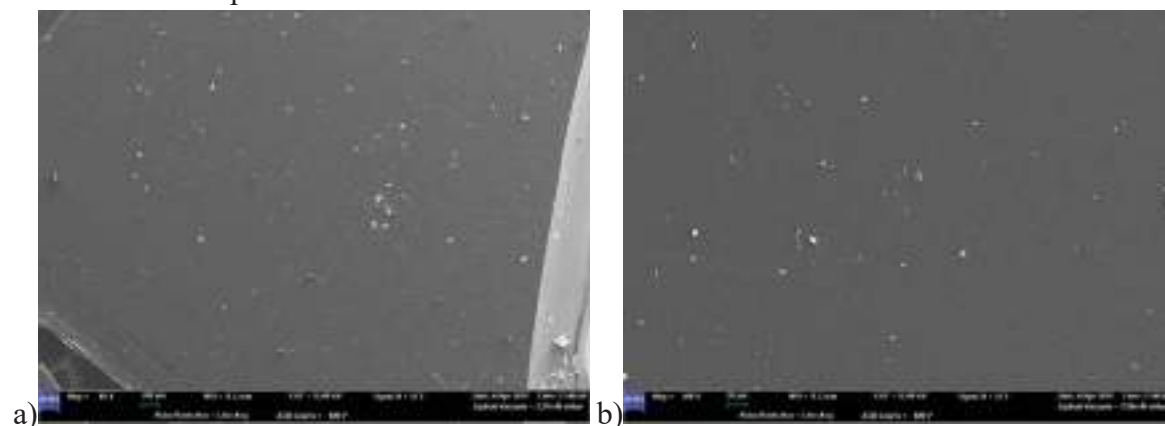


Figura 170 Micrografie SEM del disco Erkodur dopo l'immersione in acqua deionizzata a 37°C per 14 giorni. Ingrandimenti 80X e 500X, rispettivamente

In Figura 170 sono riportati due ingrandimenti (80X e 500X) del disco Erkodur, immerso in acqua a 37°C. È possibile notare la presenza di notevoli impurezze, alcune di queste attribuibili, per la loro morfologia circolare, a delle microbolle che rendono la superficie meno liscia rispetto a quella osservata per il campione tal quale.

A maggiori ingrandimenti (500X e 1000X, rispettivamente), Figura 170 b) e 171, le bolle e le piccole cavità presenti risultano più evidenti e si scorgono anche dei piccoli residui superficiali.

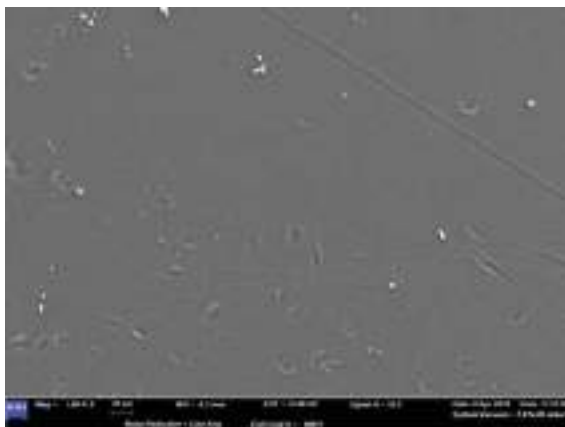


Figura 171 Micrografia SEM del disco Erkodur dopo l'immersione in acqua deionizzata a 37°C per 14 giorni. Ingrandimento 1000X

In particolare, in Figura 171 si notano leggere righe, attribuibili a graffi superficiali che sono stati procurati al disco durante la manipolazione.

Passando ai campioni immersi a 70°C per 14 giorni, la superficie presenta meno bolle rispetto ai campioni immersi a 37°C, ma di dimensioni più grandi.

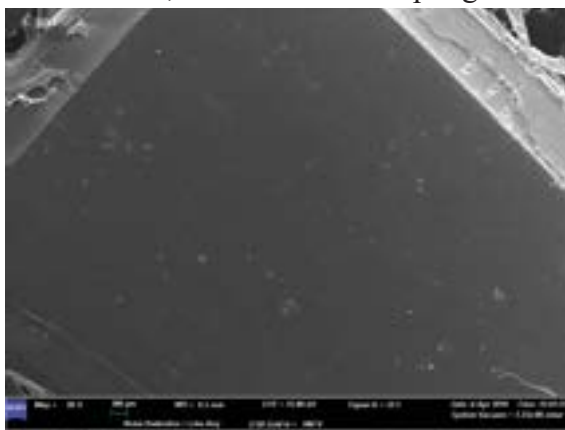


Figura 172 Micrografia SEM del disco Erkodur dopo l'immersione in acqua deionizzata a 70°C per 14 giorni. Ingrandimento 80X

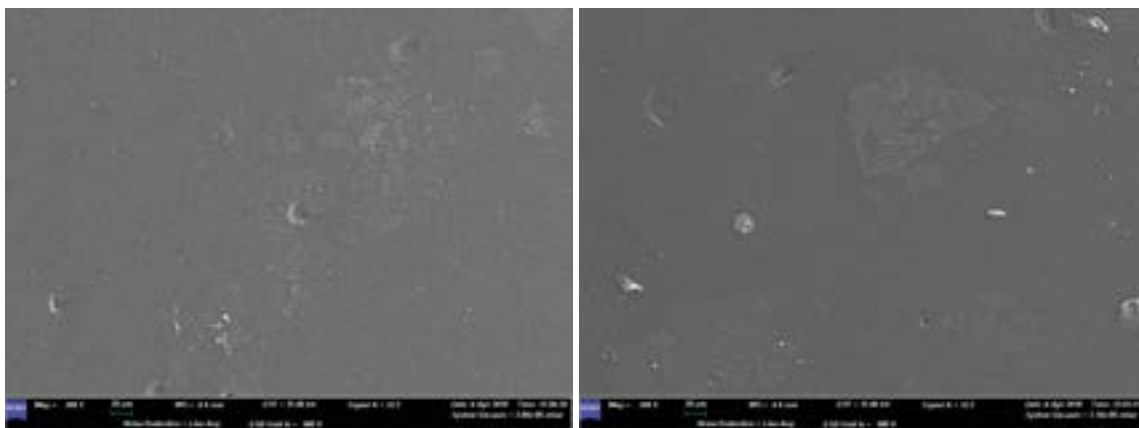


Figura 173 Micrografie SEM del disco Erkodur dopo l'immersione in acqua deionizzata a 70°C per 14 giorni. Ingrandimento 500X

Nella Figura 173 sono riportate due micrografie SEM ad ingrandimento 500X eseguite in due regioni diverse del campione. Nella prima è evidente la presenza di buchi nel materiale e di depositi superficiali, ben diversi da quelli osservati nei campioni precedenti. Di più facile osservazione ad un ingrandimento maggiore (Figura 174), tali depositi sembrano delle pellicole di materiale adeso alla superficie del campione stesso. È inoltre presente un cristallo probabilmente rimasto sul materiale in seguito ai processi di lavaggio, necessari durante la realizzazione del prodotto finale oppure potrebbe trattarsi di un cristallo appartenente al polimero stesso.

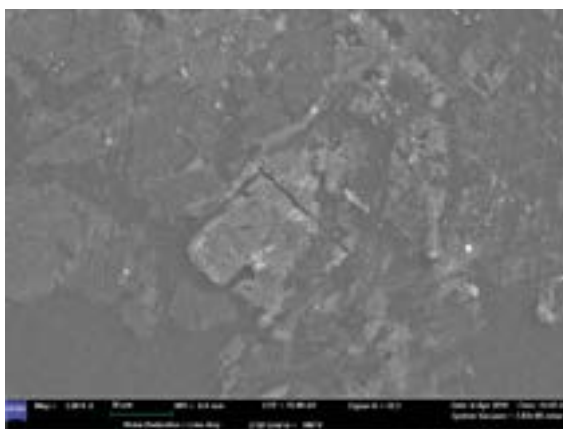


Figura 174 Micrografia SEM del disco Erkodur dopo l'immersione in acqua deionizzata a 70°C per 14 giorni. Ingrandimento 3000X

- **Essix Plastic tal quale, dopo immersione in acqua deionizzata a 37°C ed a 70°C**

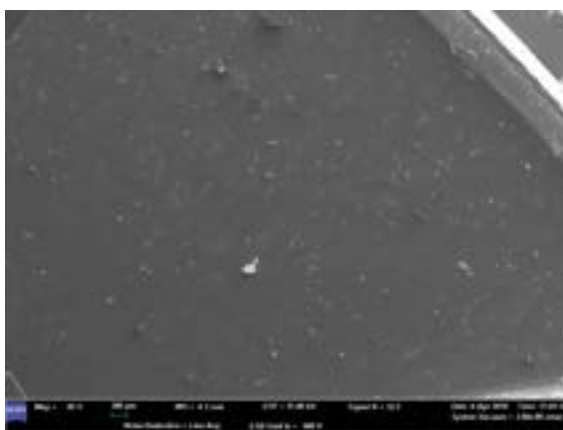


Figura 175 Micrografia SEM del disco Essix Plastic tal quale. Ingrandimento 80X

In Figura 175 è rappresentata la superficie dei campioni Essix del disco tal quale. A differenza di Erkodur, la superficie è meno liscia e presenta molte più imperfezioni, alcune assimilabili per la loro morfologia a delle bolle.

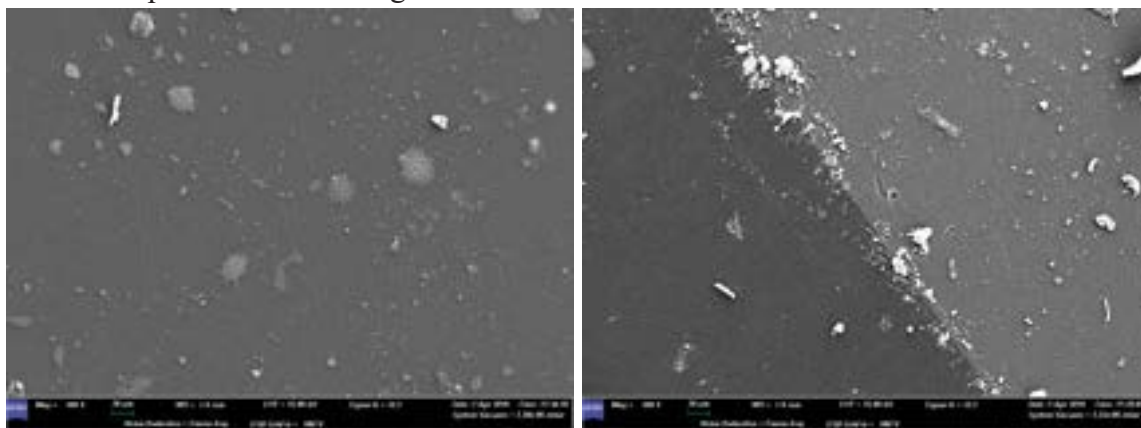


Figura 176 Micrografie SEM del disco Essix Plastic tal quale. Ingrandimento 500X

In Figura 176, si hanno due ingrandimenti 500X della superficie. Nella prima micrografia sono presenti notevoli cristalli sulla superficie, probabilmente residui dai processi di lavorazione. Sono osservabili anche dei depositi superficiali. Dalla micrografia a destra è possibile notare che la superficie del campione non è perfettamente piana ed è inoltre più sporca rispetto alla superficie del disco Erkodur, mettendo in evidenza la presenza di buchi e depositi superficiali propri del materiale (Figura 177).

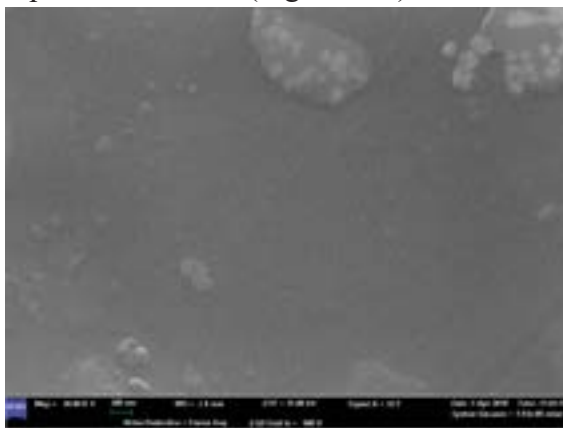


Figura 177 Micrografia SEM del disco Essix Plastic tal quale. Ingrandimento 50000X

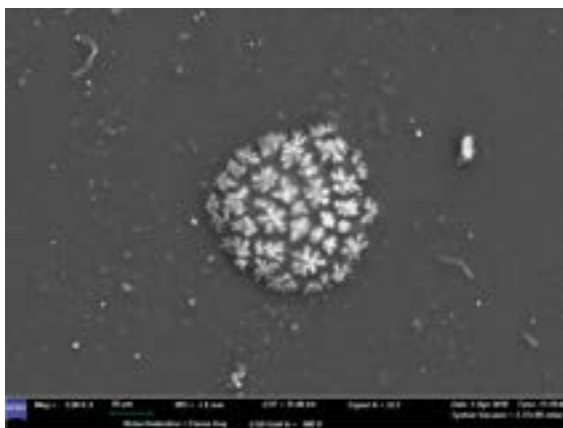


Figura 178 Micrografia SEM del disco Essix Plastic tal quale. Ingrandimento 2000X

In Figura 178 è mostrato un residuo cristallino superficiale, con crescita dendritica molto evidente, che potrebbe essere dovuto a qualche residuo derivante dal processo di lavorazione oppure qualche cristallo del polimero stesso, vista l'assenza di una discontinuità ben precisa tra la superficie del campione ed il cristallo stesso.

Passiamo ai campioni immersi a 37°C in acqua deionizzata per 14 giorni.

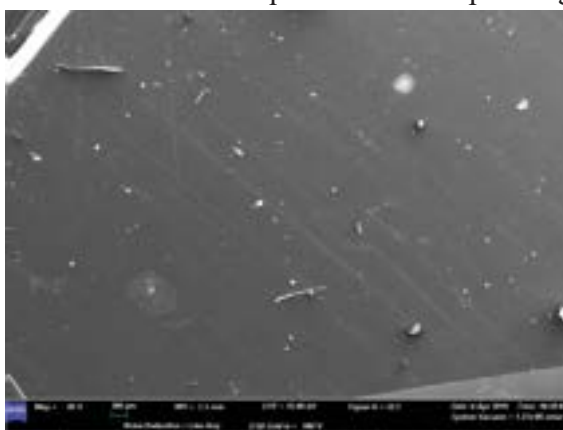


Figura 179 Micrografia SEM del disco Essix Plastic dopo l'immersione in acqua deionizzata a 37°C per 14 giorni. Ingrandimento 80X

La Figura 179 mostra la superficie del campione Essix Plastic dopo l'immersione a 37°C. La superficie nel complesso sembra più liscia rispetto a quella del campione tal quale; escludendo tutti i corpi estranei presenti in superficie, è possibile notare la presenza di depositi superficiale.

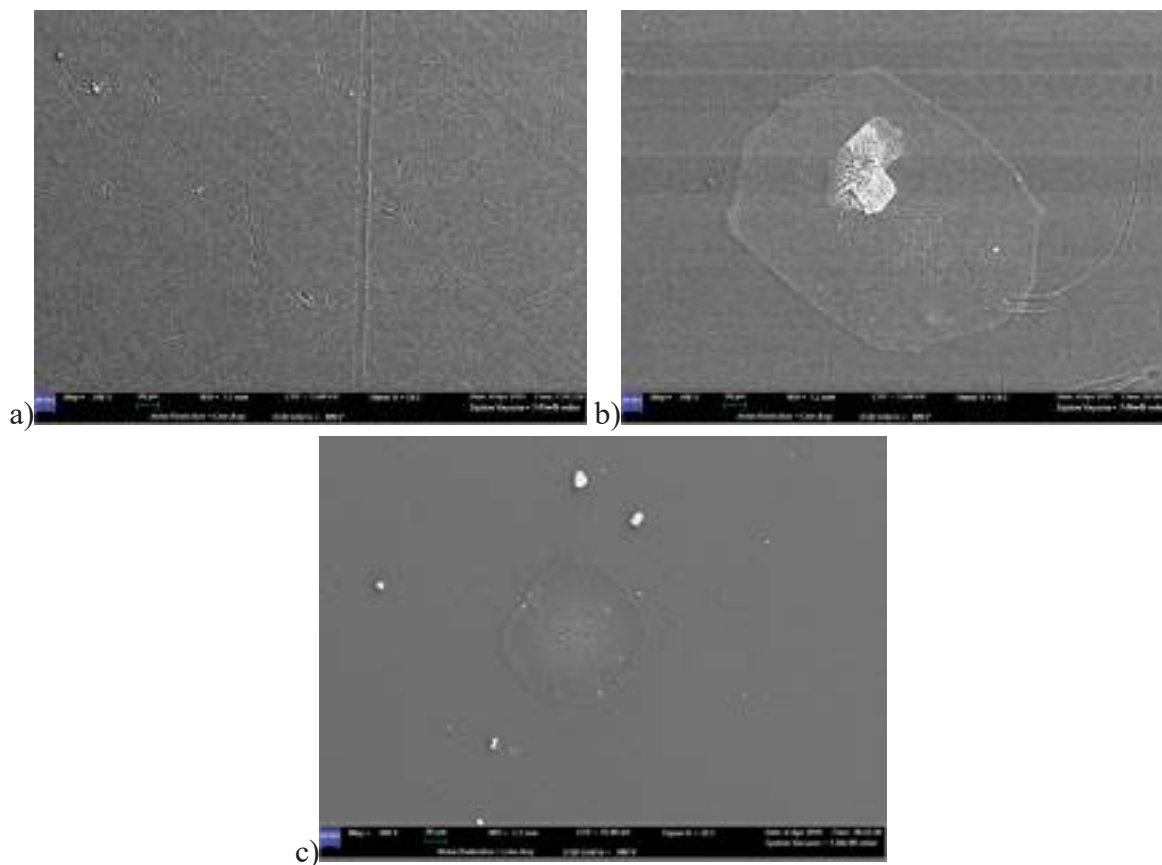


Figura 180 Micrografie SEM del disco Essix Plastic dopo l'immersione in acqua deionizzata a 37°C per 14 giorni. Ingrandimento 500X

Nella Figura 180 sono riportate tre micrografie SEM ad ingrandimento 500X di due zone diverse del campione per mostrarne proprio le differenze. Ad eccezione di alcuni aloni, la superficie del campione dopo l'immersione è effettivamente più liscia rispetto a quella del disco tal quale, come se l'ingresso dell'acqua avesse in qualche modo modificato internamente il campione stesso. I graffi presenti in Figura 180 a) sono probabilmente legati alla manipolazione del disco. Nelle micrografie b) e c), si evidenziano due depositi superficiali diversi, a formare degli aloni. È interessante notare come all'interno di tali aloni ci siano delle crescite dendritiche in corso, mentre gli aloni sono probabilmente formatisi a seguito dell'evaporazione di una goccia d'acqua a contatto con l'aria.

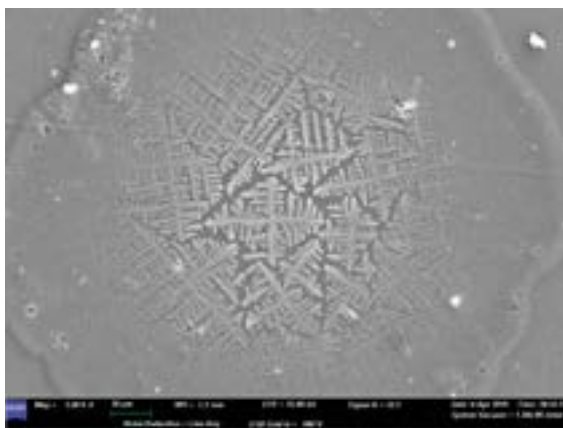


Figura 181 Micrografia SEM del disco Essix Plastic dopo l'immersione in acqua deionizzata a 37°C per 14 giorni. Ingrandimento 2000X

È interessante osservare come in corrispondenza dei margini dell'alone siano presenti dei buchi, completamente assenti nella restante parte del campione. È come se la formazione di tali aloni porterebbe alla perdita di materiale dal disco (Figura 181).

I campioni immersi a 70°C mostravano, già ad occhio nudo, la formazione di bolle che ora sono chiaramente osservabili al SEM.

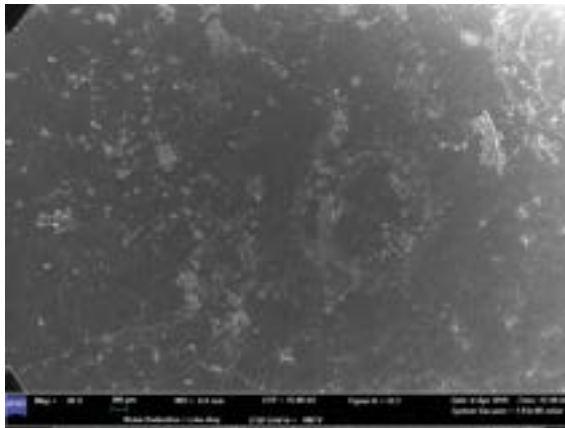


Figura 182 Micrografia SEM del disco Essix Plastic dopo l'immersione in acqua deionizzata a 70°C per 14 giorni. Ingrandimento 80X

La superficie del campione in Figura 182 mostra alterazioni notevoli rispetto al campione tal quale, con formazione di bolle e di grandi vuoti

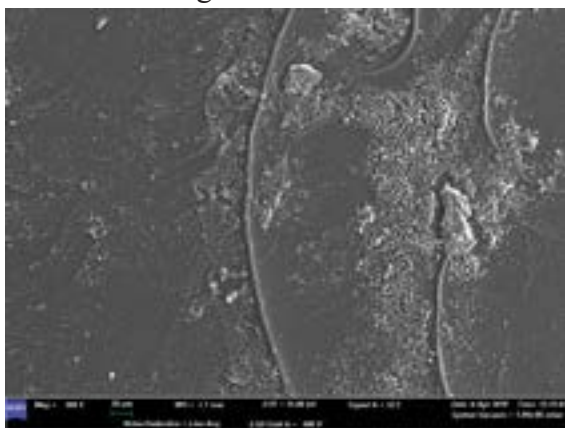


Figura 183 Micrografia SEM del disco Essix Plastic dopo l'immersione in acqua deionizzata a 70°C per 14 giorni. Ingrandimento 500X

In Figura 183 e 184 si evidenzia proprio il bordo di uno dei grandi buchi insieme alla presenza di bolle molto fini e di accumuli in corrispondenza del bordo stesso.

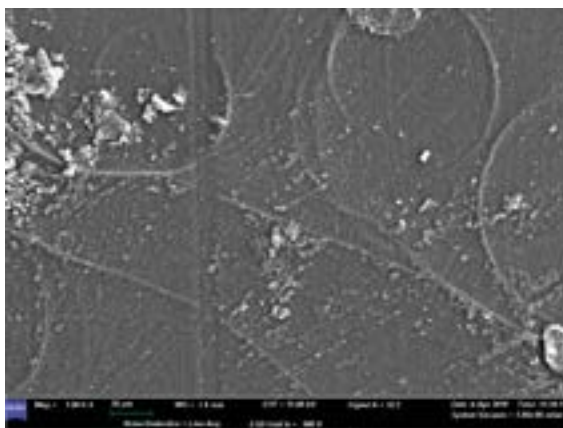


Figura 184 Micrografia SEM del disco Essix Plastic dopo l'immersione in acqua deionizzata a 70°C per 14 giorni. Ingrandimento 1000X

- Ghost Aligner tal quale, dopo immersione in acqua deionizzata a 37°C ed a 70°C

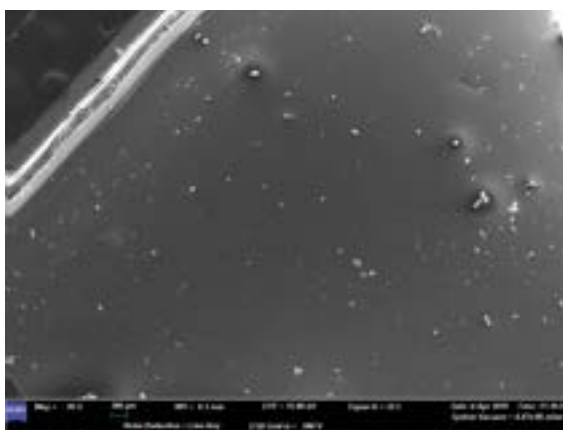


Figura 185 Micrografia SEM del disco Ghost Aligner tal quale. Ingrandimento 80X

La Figura 185 è riferita alla superficie del campione Ghost Aligner tal quale, che mostra numerose impurezze ed alcune bolle di morfologia sferica.

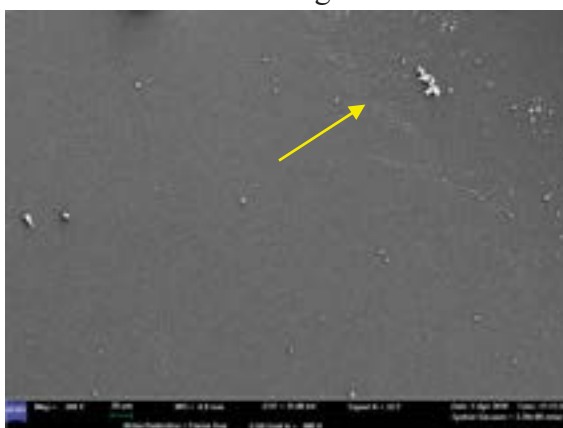


Figura 186 Micrografia SEM del disco Ghost Aligner tal quale. Ingrandimento 500X

A maggiori ingrandimenti, Figura 186, si possono osservare dei depositi finemente dispersi nella parte destra dell'immagine (indicati con una freccia), mentre la restante parte della superficie sembra abbastanza liscia.

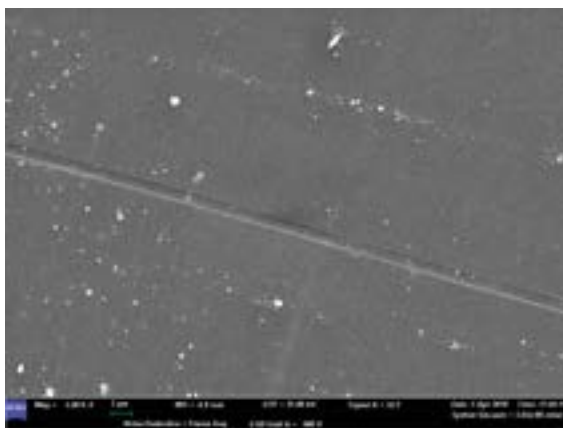


Figura 187 Micrografia SEM del disco Ghost Aligner tal quale. Ingrandimento 5000X

Nella Figura 187 è mostrata l'immagine ad un ingrandimento di 5000X, che mette in evidenza le bolle e i depositi presenti sulla superficie del campione. Il solco lineare è un graffio presente sul campione legato probabilmente alla manipolazione del disco stesso. Sono stati eseguiti ulteriori ingrandimenti a 50000X e 100000X (Figura 188) per cercare di capire se le bolle riscontrate fossero effettivamente inglobate nel materiale e probabilmente ascrivibili alle fasi di lavorazione che subisce il polimero.

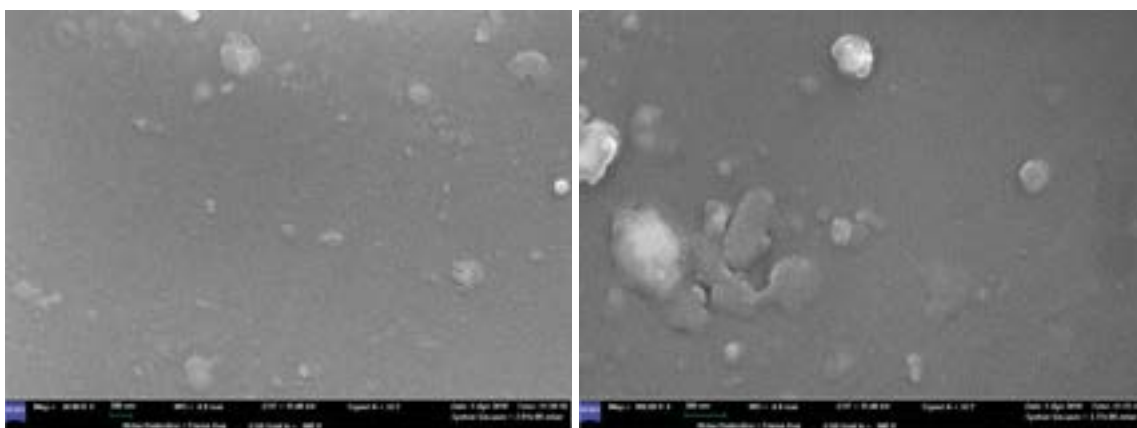


Figura 188 Micrografie SEM del disco Ghost Aligner tal quale. Ingrandimento 50000X e 100000X, rispettivamente

Come osservabile dalla Figura 189, i campioni di Ghost, dopo l'immersione in acqua a $T=37^{\circ}\text{C}$, presentano sulla superficie delle impurezze in quantità minore rispetto al campione tal quale.

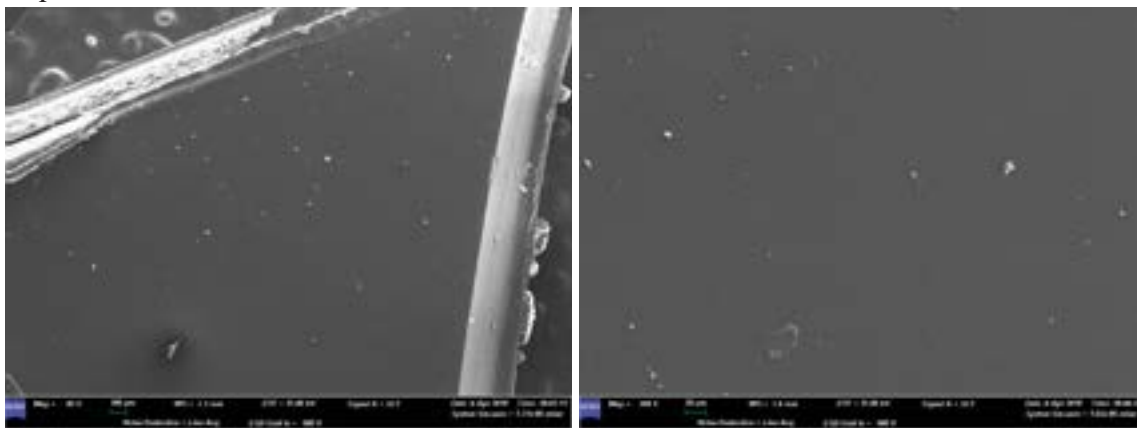


Figura 189 Micrografie SEM del disco Ghost Aligner dopo l'immersione in acqua deionizzata a 37°C per 14 giorni. Ingrandimento 80X e 500X, rispettivamente

Passando a ingrandimenti di 500X e 1000X, si mettono bene in evidenza i buchi presenti nel materiale, i depositi e le piccole bolle sulla superficie del campione. Ad ingrandimento di 1000X (Figura 190), sono molto evidenti i buchi presenti nel materiale che non derivano dalla manipolazione del campione, bensì dall'interazione dell'acqua con il campione. Probabilmente è proprio in quei punti che si è avuta la solubilizzazione del polimero in acqua durante il periodo di immersione.

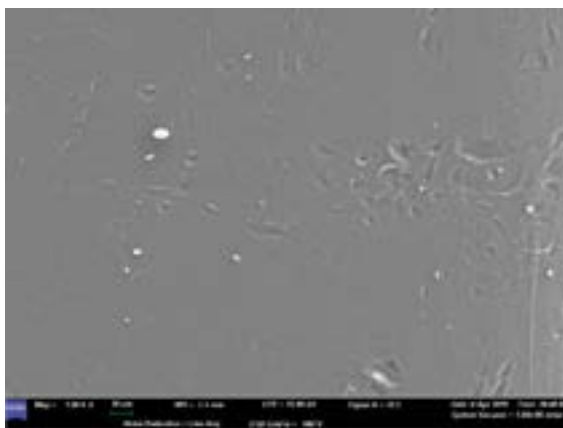


Figura 190 Micrografia SEM del disco Ghost Aligner dopo l'immersione in acqua deionizzata a 37°C per 14 giorni. Ingrandimento 1000X

La situazione è molto diversa se andiamo ad osservare la superficie del campione immerso in acqua a 70°C.

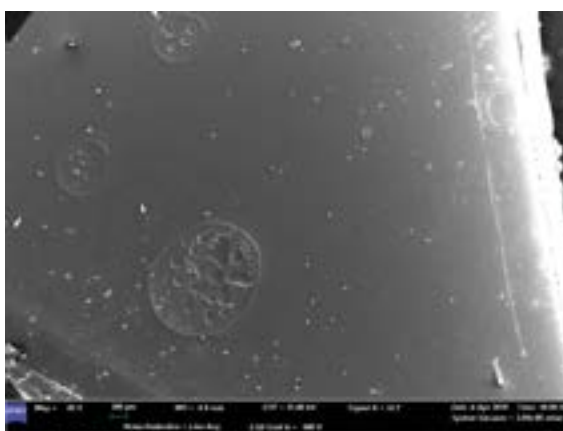


Figura 191 Micrografia SEM del disco Ghost Aligner dopo l'immersione in acqua deionizzata a 70°C per 14 giorni. Ingrandimento 80X

Ad ingrandimenti di 80X (Figura 191) si osserva la presenza di impurezze, di piccole bolle e di grandi vuoti sulla superficie del campione, quest'ultimi costituiti a loro volta da vuoti più piccoli. Questo fenomeno è probabilmente legato alla maggiore temperatura di esecuzione della prova, alla quale la degradazione del polimero è molto più marcata.

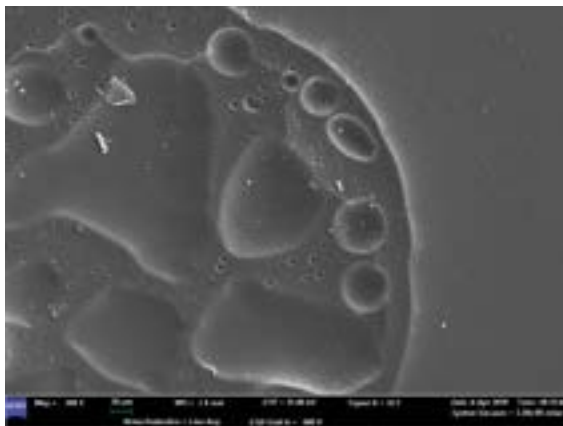


Figura 192 Micrografia SEM del disco Ghost Aligner dopo l'immersione in acqua deionizzata a 70°C per 14 giorni. Ingrandimento 500X

Nella Figura 192, è riportata la micrografia della superficie ad un ingrandimento di 500X, che permette di notare come i grandi vuoti sembrano a loro volta inglobare dei vuoti puntiformi più piccoli e ben distribuiti. Si notano, inoltre, all'esterno dei vuoti dei piccoli buchi dispersi sul materiale (Figura 193).

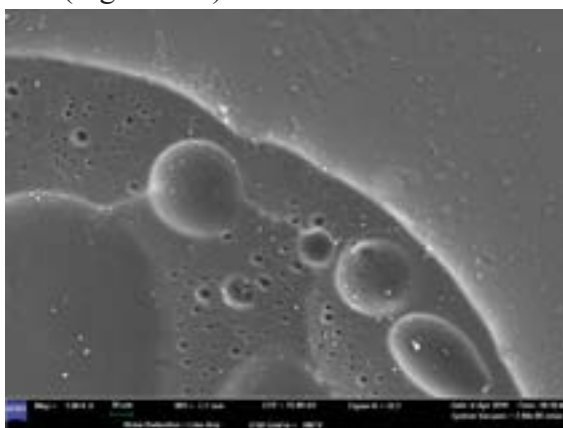


Figura 193 Micrografia SEM del disco Ghost Aligner dopo l'immersione in acqua deionizzata a 70°C per 14 giorni. Ingrandimento 1000X

- **Zendura tal quale, dopo l'immersione in acqua deionizzata a 37°C ed a 70°C**

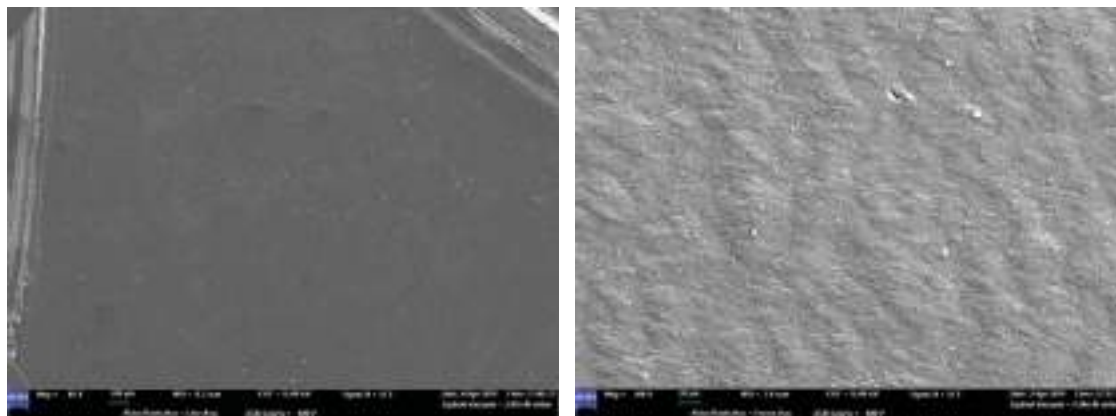


Figura 194 Micrografie SEM del disco Zendura tal quale. Ingrandimento 80X e 500X rispettivamente

Dagli ingrandimenti mostrati in Figura 194, si vede che i campioni Zendura presentano una superficie molto rugosa rispetto agli altri campioni. Ad ingrandimenti maggiori si osserva anche la presenza di piccoli buchi distribuiti in maniera omogenea sul campione osservato.

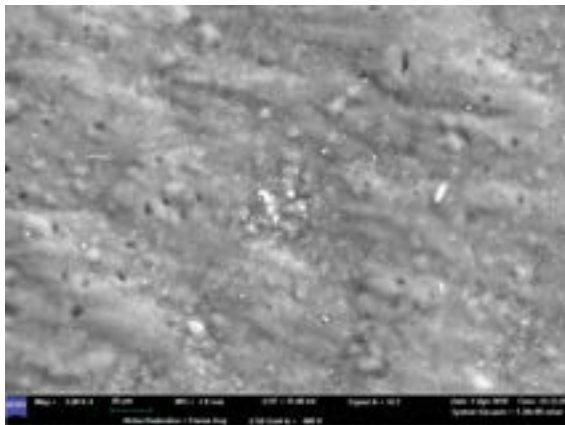


Figura 195 Micrografia SEM del disco Zendura tal quale. Ingrandimento 2000X

In Figura 195, si è ingrandita una zona del campione, che presentava un deposito molto riflettente sotto il fascio di elettroni. Sembra apparentemente esterno alla superficie del disco, ma passando ad un ingrandimento di 10000X (Figura 196) si è visto che questo era inglobato sulla superficie, probabilmente legato ai processi di lavorazione del polimero e/o alla presenza di una fase non omogenea con il polimero di base.

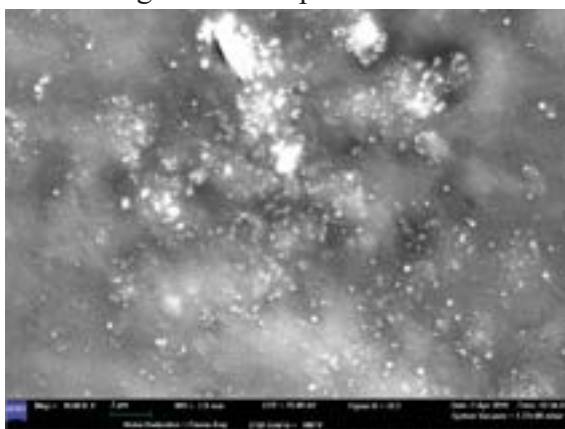


Figura 196 Micrografia SEM del disco Zendura tal quale. Ingrandimento 10000X

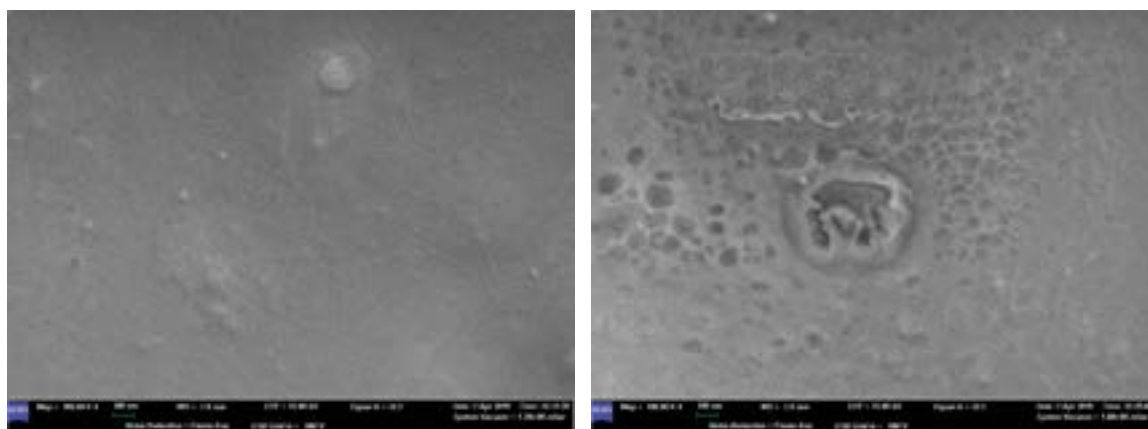


Figura 197 Micrografie SEM del disco Zendura tal quale. Ingrandimento 100000X

La Figura 197 mostra due micrografie ad un ingrandimento di 100000X fatte in due zone diverse del campione. Nella prima si riescono ad evidenziare le bolle presenti sulla superficie del campione, mentre nella seconda sono ben visibili una serie di buchi che caratterizzano la superficie del campione; entrambi contribuiscono alla rugosità complessiva della superficie.

Nella Figura 198 è possibile osservare i campioni Zendura dopo la prova di immersione in acqua a 37°C. La superficie è rugosa e molto sporca. Si evidenzia la presenza di impurezze alcune delle quali riconducibili a piccole bolle superficiali.

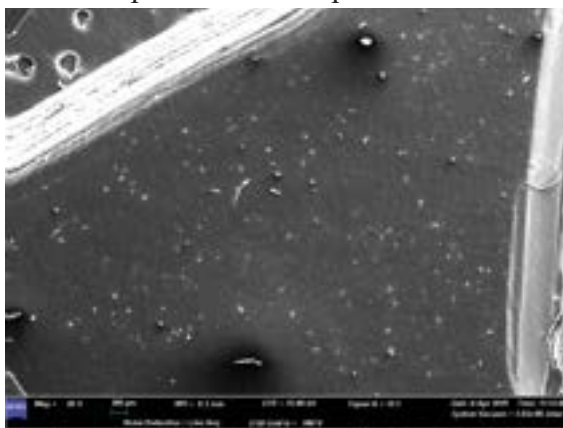


Figura 198 Micrografia SEM del disco Zendura dopo l'immersione in acqua deionizzata a 37°C per 14 giorni. Ingrandimento 80X

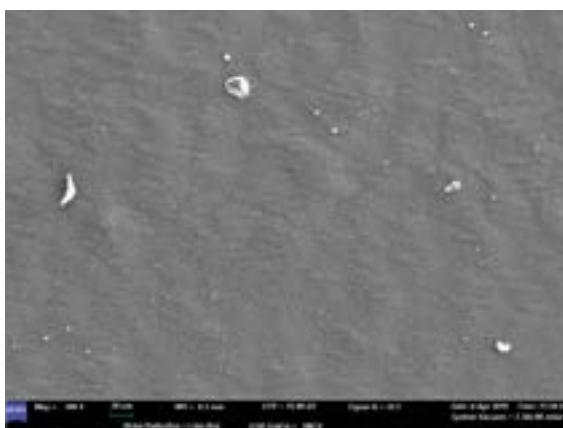


Figura 199 Micrografia SEM del disco Zendura dopo l'immersione in acqua deionizzata a 37°C per 14 giorni. Ingrandimento 500X

Passando ad un ingrandimento di 500X (Figura 199) si evidenzia sia la presenza di piccoli buchi sulla superficie del campione che di piccole bolle. I corpi bianchi sono dei corpi estranei presenti sul campione in quanto attratti elettrostaticamente dallo stesso.

Per i campioni immersi a 70°C, che non hanno mostrato alterazioni di colore e solo leggere piegature dopo l'immersione, la superficie è quella mostrata nella Figura 200.

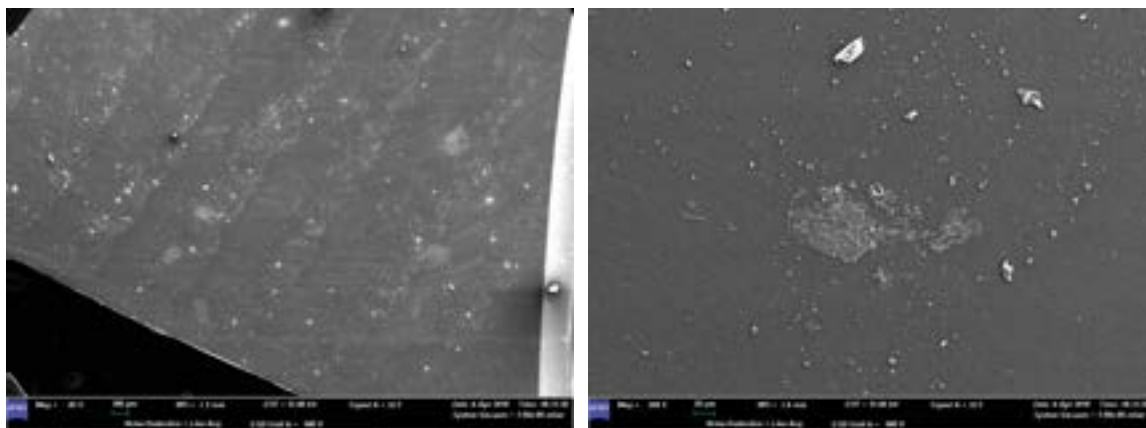


Figura 200 Micrografie SEM del disco Zendura dopo l'immersione in acqua deionizzata a 70°C per 14 giorni. Ingrandimento 80X e 500X, rispettivamente

In particolare, sulla superficie del campione Zendura si ha la presenza di depositi organizzati nello spazio in maniera orientata secondo linee parallele. Si è deciso di osservare ad ingrandimenti maggiori sia la zona in corrispondenza dei residui sia una zona lontana da questi. La micrografia ad ingrandimento 500X mostra proprio uno dei depositi superficiali. Si nota la presenza di cavità in corrispondenza di tali depositi e completamente assenti invece nelle regioni prive di accumuli. La cosa è resa ancora più visibile ad ingrandimento di 1000X, come riportato in Figura 201.

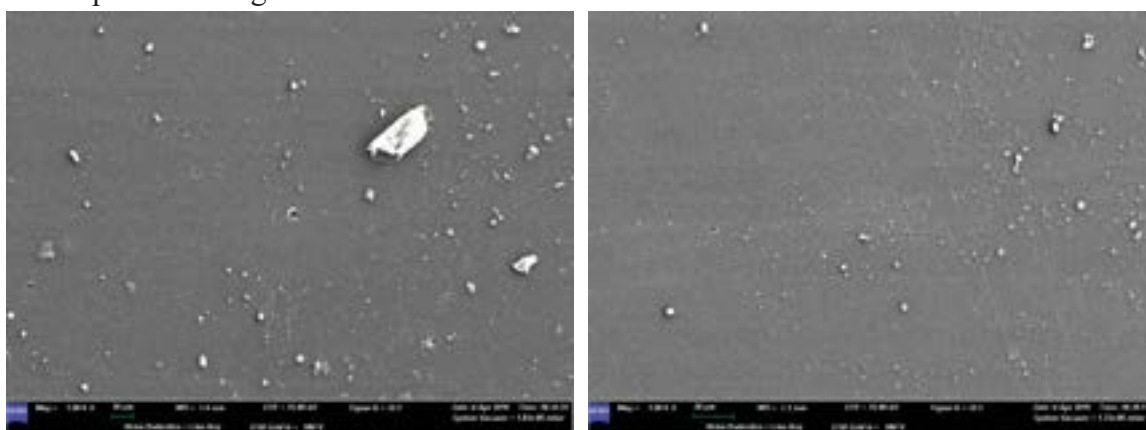


Figura 201 Micrografie SEM del disco Zendura dopo l'immersione in acqua deionizzata a 70°C per 14 giorni. Ingrandimento 1000X della zona in corrispondenza dei residui

Nella Figura 201 si è cercato di evidenziare la differenza tra le zone con e senza residui. La correlazione tra i residui e la presenza dei buchi è evidente dato che in assenza di residui questi fori sono completamente assenti (parte in alto a sinistra delle due micrografie).

In conclusione, dalle varie micrografie è emerso che il contatto del polimero con l'acqua altera la superficie dei campioni osservati. Tali variazioni sono più evidenti se la temperatura di immersione dei campioni è maggiore. Infatti, a 70°C appaiono bolle molto evidenti e più grandi rispetto al campione tal quale e/o immerso in acqua a 37°C per alcuni dei campioni osservati, mentre per altri si ha la formazione di vuoti solo in corrispondenza di depositi e aloni superficiali.

Bibliografia

- [1] G. Trovati et al., **Characterization of Polyurethane Resins by FTIR, TGA and XRD**, Journal of Applied Polymer Science 2010, 115, 263-268
- [2] C.-L. Liu et al., **Colour stabilities of three types of orthodontic clear aligners exposed to staining agents**, International Journal of Oral Science 2016, 8, 246-253
- [3] Chengtao Yu, Qing Xie, Yongzhong Bao, Guorong Shan and Pengju Pan, **Crystalline and Spherulitic Morphology of Polymers Crystallized in Confined Systems**, Crystals 2017, 7, 147
- [4] E. Pirzadeh, A. Zadhoush, M. Haghghat, **Hydrolytic and Thermal Degradation of PET Fibers and PET Granule: The Effects of Crystallization, Temperature, and Humidity**, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 106, 1544–1549 (2007)
- [5] Ning ZHANG, Yuxing BAI, Xuejia DING and Yu ZHANG, **Preparation and characterization of thermoplastic materials for invisible orthodontics**, Dental Materials Journal 2011; 30(6): 954–959
- [6] Tingting Chen, Guodong Jiang, Guoyu Li, Zhipeng Wu and Jun Zhang, **Poly(ethylene glycol-co-1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate) random copolymers: effect of copolymer composition and microstructure on the thermal properties and crystallization behaviour**, RSC Adv., 2015, 5, 60570–60580
- [7] Alline Birra Nolasco Fernandes, Antonio Carlos Oliveira Ruellas, Marcus Vinicius Almeida Araujo, Eduardo Franzotti Sant'Anna and Carlos Nelson Elias, **Assessment of exogenous pigmentation in colourless elastic ligatures**, Journal of Orthodontics, Vol. 41, 2014, 147–151
- [8] Anca Axante, Cristina Teodora Preoteasa, Alexandra Dumitrescu, **color variation assessment of esthetic braces**, Romanian Journal of Oral Rehabilitation, Vol. 6, No. 4, October - December 2014
- [9] A. Boubakri, K. Elleuch, N. Guermazi, H.F. Ayedi, **Investigations on hygrothermal aging of thermoplastic polyurethane material**, Materials and Design 30 (2009) 3958–3965
- [10] Roberta Condo', Luca Pazzini, Loredana Cerroni, Guido Pasquantonio, Giuseppina Lagana', Alessandro Pecora, Valentina Mussi, Antonio Rinaldi, Barbara Mecheri, Silvia Licoccia And Luca Maiolo, **Mechanical properties of “two generations” of teeth aligners: Change analysis during oral permanence**, Dental Materials Journal 2018
- [11] Luca Lombardo, Angela Arreghini, Roberta Maccarrone, Anna Bianchi, Santo Scalia and Giuseppe Siciliani, **Optical properties of orthodontic aligners—spectrophotometry analysis of three types before and after aging**, Progress in Orthodontics (2015) 16:41
- [12] Graziella Trovati, Edgar Ap Sanches, Salvador Claro Neto, Yvonne P. Mascarenhas, Gilberto O. Chierice, **Characterization of Polyurethane Resins by FTIR, TGA, and XRD**, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 115, 263–268 (2010)
- [13] John Coates, Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers (Ed.) Copyright Ó John Wiley & Sons Ltd
- [14] Tingting Chen, Jun Zhang and Hongjun You, **Photodegradation behavior and mechanism of poly(ethylene glycol-co-1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate) (PETG) random copolymers: correlation with copolymer composition**, RSC Adv., 2016, 6, 102778–102790
- [15] **Dentistry- Base polymers, BS EN ISO 20795-2:2013**

Capitolo 4

Analisi di caratterizzazione di allineatori nuovi

4.1 Introduzione

In questo capitolo si riportano le analisi di caratterizzazione chimico-fisica degli allineatori delle diverse marche, ottenuti dopo il processo di termoformatura dei dischi.

Si hanno a disposizione 5 allineatori per ciascuna marca (Erkodur, Essix Plastic, Ghost Aligner e Zendura) che sono stati opportunamente suddivisi tra le varie analisi di caratterizzazione. In particolare, le tecniche analitiche utilizzate per la caratterizzazione sono state le medesime utilizzate per i dischi, ovvero:

- 1 allineatore per ciascuna marca, definito *allineatore A*, è destinato alla caratterizzazione preliminare del polimero ed è stato sottoposto ad analisi XRD, FTIR-ATR, spettroscopia UV-visibile, SEM;
- 2 allineatori sono usati per verificare la stabilità dimensionale del campione, e sono stati quindi sottoposti alle prove di assorbimento di acqua;
- 2 allineatori sono usati per studiare la stabilità colorimetrica, e pertanto sono stati sottoposti alle prove di immersione in soluzioni coloranti per 14 giorni.

4.2 Diffrazione a raggi X (XRD)

La macchina utilizzata per la prova è la medesima utilizzata per la caratterizzazione XRD dei dischi. Per effettuare l'analisi, il campione è ottenuto rimuovendo una porzione dell'allineatore A, ovvero si è analizzato il primo incisivo centrale che viene posizionato su opportuno portacampione e collocato all'interno del diffrattometro.



Figura 202 Posizionamento del campione per analisi al diffrattometro a raggi X

L'analisi XRD per ciascun campione è condotta nel range angolare 2θ da 5° a 70° , con step size 0.026° e time per step pari a 400s.

L'elaborazione dello spettro XRD è stata effettuata utilizzando il software *Profile Fit HighScorePlus* e i dati sono stati elaborati mediante *OriginPro*.

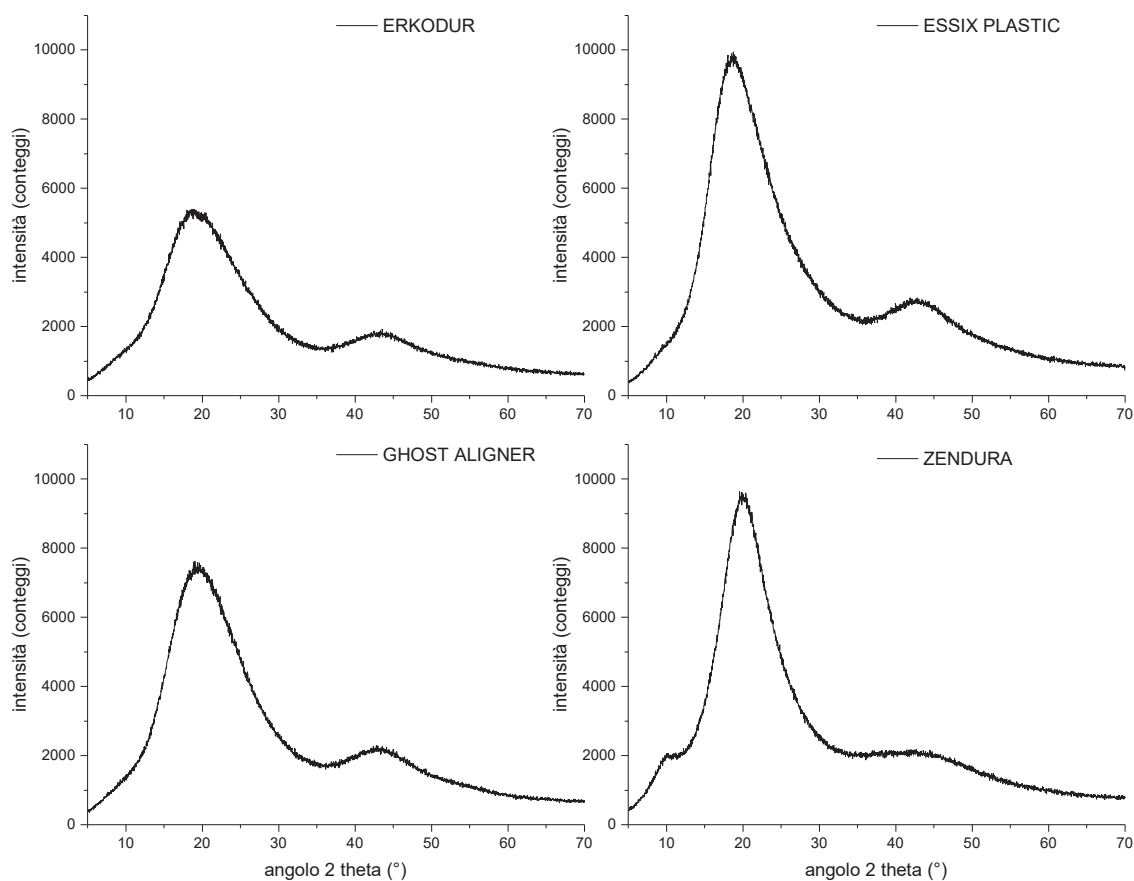


Figura 203 Pattern XRD dei materiali studiati

Come si può osservare nelle Figure 203 e 204, i campioni Erkodur, Essix Plastic e Ghost Aligner presentano pattern di diffrazione simili a quelli ottenuti nell'analisi dei dischi. Nello specifico, tutti e tre i campioni presentano due campane amorse rispettivamente a $2\theta=19^\circ$ e $2\theta=43^\circ$, riconducibili, in base al confronto con le schede standard presenti nel database dello strumento, alla scheda di riferimento del PET (ICDD #00-060-1509). Questo risultato, in accordo con quanto già riscontrato dall'analisi XRD dei dischi, testimonia che il polimero di base è il PET con aggiunta di piccole percentuali di glicoli. Per quanto riguarda i campioni Zendura, invece, si evidenzia la presenza di 3 campane amorse a 2θ di circa 8° , 19° e 43° . Come già evidenziato per i dischi, il pattern XRD dell'allineatore Zendura corrisponde a quello del poliuretano soft, come riportato in studi di letteratura.

Dalla valutazione della larghezza a metà altezza **FWHM**, riportata in Tabella 63, si ha la conferma che i campioni presentano cristallinità diverse. In particolare, i campioni Essix dopo la termoformatura presentano una maggiore percentuale di cristallinità rispetto ai campioni Ghost Aligner ed Erkodur, come testimoniato dalla minore ampiezza del picco a metà altezza. Seguono poi, in ordine di intensità decrescente del picco principale, il campione Ghost Aligner ed Erkodur. Per quanto riguarda il campione Zendura, esso presenta rispetto a tutti gli altri campioni studiati, sia nel caso del disco prima della termoformatura che dell'allineatore, il più basso valore della larghezza a metà altezza **FWHM**, a testimonianza del maggior grado di cristallinità.

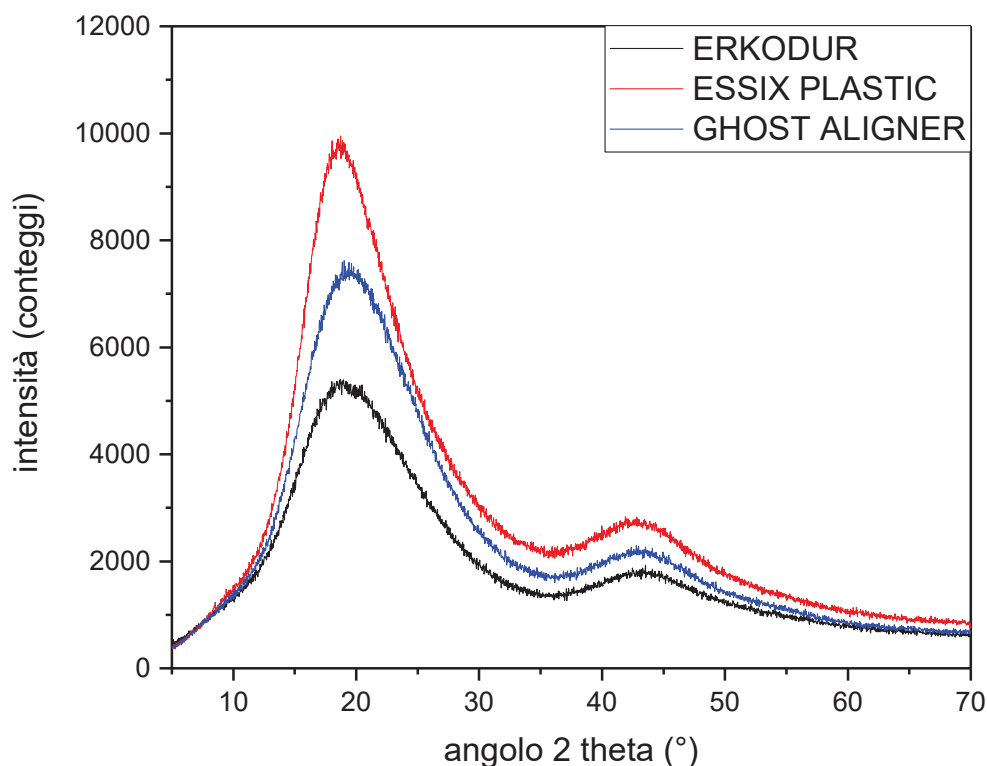


Figura 204 Pattern XRD dei campioni di PETG

	Erkodur	Essix Plastic	Ghost Aligner	Zendura
FWHM (2θ)	11,315°	9,188°	10,345°	7,727°

Tabella 63 Valori della larghezza a metà altezza dei campioni

4.3 Spettroscopia ad infrarossi (FTIR-ATR)

La prova è condotta utilizzando lo spettrometro *FTIR-ATR NEXUS, Thermo Nicolet*. Il campo di indagine interessa l'intervallo di lunghezze d'onda $4000\text{ cm}^{-1} - 500\text{ cm}^{-1}$, con una risoluzione di 2 cm^{-1} .

La misura viene effettuata sull'incisivo centrale intero dell'allineatore A, dopo aver rimosso la parte linguale compresa tra canino e canino, in modo tale da esporre una sola parete al fascio IR.



Figura 205 Posizionamento del campione all'interno dello spettrometro IR

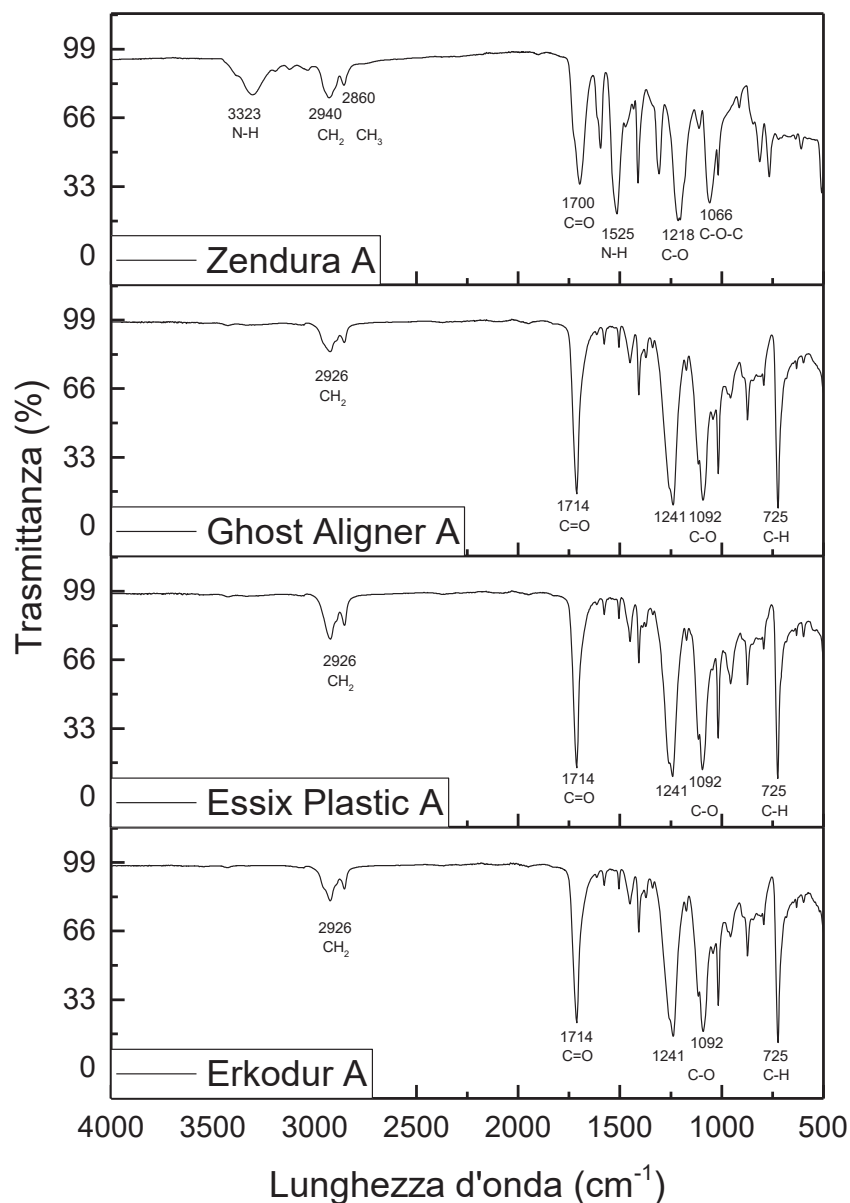


Figura 206 Spettri FTIR-ATR degli allineatori Erkodur, Essix Plastic, Ghost Aligner e Zendura tal quali

La Figura 206 mostra gli spetti FTIR-ATR degli allineatori studiati.

In accordo con quanto riportato in letteratura ^[1], lo spettro ottenuto per il campione Zendura ci conferma che si tratta di un materiale a base di poliuretano, le cui principali bande di assorbimento si trovano a:

- 3323 cm⁻¹ attribuibile allo stretching del legame NH (Ammidi);
- 2940 cm⁻¹ e 2860 cm⁻¹ attribuibili rispettivamente allo stretching dei legami singoli CH₂ e CH₃;
- 1700 cm⁻¹ attribuibile allo stretching del doppio legame C=O(Ammidi);
- 1525 cm⁻¹ attribuibile al bending del legame N-H (Ammidi);
- 1218 cm⁻¹ attribuibile allo stretching del legame C-O;
- 1066 cm⁻¹ attribuibile al legame C-O-C (polietere).

Per quanto riguarda invece gli spettri FTIR-ATR ottenuti per i campioni Erkodur, Essix Plastic e Ghost Aligner, questi risultano sovrapponibili tra loro e confermano che tali allineatori sono essenzialmente a base di PETG. Le principali bande individuabili risultano:

- 2926 cm^{-1} attribuibile allo stretching del legame C-H₂;
- 1714 cm^{-1} attribuibile allo stretching del gruppo carbonilico C=O;
- 1241 cm^{-1} e 1092 cm^{-1} attribuibili allo stretching del legame C-O;
- 725 cm^{-1} attribuibile allo stretching del legame C-H.

I dati ottenuti confermano, anche per gli allineatori così come già riscontrato per i dischi preformati, i risultati ottenuti mediante diffrazione a raggi X.

4.4 Spettrofotometria UV-visibile

È molto importante valutare le proprietà ottiche degli allineatori in quanto, una volta posti all'interno della bocca, devono rispondere in maniera ottimale alla richiesta estetica per la quale sono progettati, ovvero la trasparenza.

Per la prova di spettrofotometria UV-visibile, che ci permette di valutare appunto la trasparenza dei campioni, si è rimossa dall'allineatore A la parte linguale compresa nella regione canino-canino, in modo tale da sottoporre al fascio della luce incidente una sola delle due pareti che racchiudono il dente (Figura 207a)).

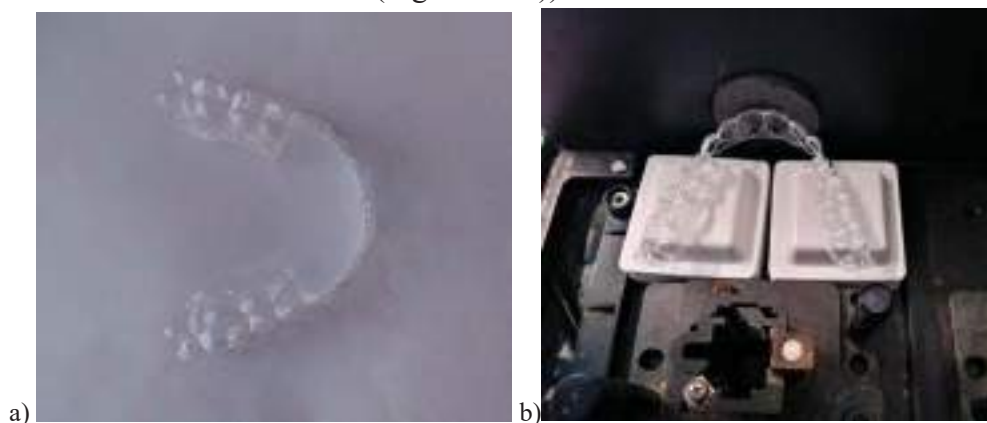


Figura 207 Allineatore A preparato per la spettroscopia UV-visibile. b) Posizionamento del campione all'interno dello spettrofotometro UV-visibile

La misura è effettuata con uno spettrofotometro *Lambda 2 Perkin-Elmer ultravioletto/visibile*. La valutazione dell'assorbanza per tutti i campioni è eseguita indagando lo spettro di lunghezze d'onda da 300 nm a 900 nm, con un passo di 10 nm.

Durante la prova, è molto importante mantenere lo stesso posizionamento dei campioni poiché, essendo la superficie irregolare, basta uno spostamento infinitesimale per avere una grande variazione in termini di assorbanza. Pertanto, si è realizzato un apposito appoggio, mostrato in Figura 207b), che permette di collocare i vari allineatori alla stessa distanza dal fascio incidente e nella stessa posizione durante ogni misura.

La Tabella 64 riporta i valori dell'assorbanza per i 4 allineatori A.

Lunghezza d'onda λ (nm)	ERKODUR	ESSIX PLASTIC	ZENDURA	GHOST ALIGNER
300	3,095	1,262	1,502	3,400
310	2,994	1,236	1,105	3,391
320	1,005	0,665	0,950	1,132
330	0,575	0,555	0,898	0,666
340	0,506	0,531	0,784	0,610
350	0,508	0,512	0,684	0,589
360	0,482	0,516	0,644	0,571
370	0,441	0,514	0,618	0,521
380	0,410	0,490	0,595	0,501
390	0,437	0,491	0,603	0,506
400	0,434	0,481	0,602	0,506
410	0,436	0,494	0,593	0,497
420	0,431	0,482	0,582	0,483
430	0,426	0,485	0,579	0,469
440	0,419	0,490	0,578	0,469
450	0,414	0,483	0,577	0,469
460	0,418	0,486	0,575	0,468
470	0,420	0,487	0,580	0,469
480	0,418	0,482	0,561	0,469
490	0,422	0,488	0,561	0,466
500	0,421	0,489	0,561	0,463
510	0,424	0,486	0,564	0,475
520	0,411	0,489	0,563	0,462
530	0,421	0,487	0,563	0,466
540	0,419	0,485	0,559	0,453
550	0,417	0,489	0,569	0,472
560	0,416	0,486	0,565	0,464
570	0,420	0,464	0,549	0,444
580	0,414	0,452	0,552	0,445
590	0,419	0,457	0,546	0,446
600	0,412	0,460	0,545	0,446
610	0,414	0,466	0,548	0,441
620	0,419	0,461	0,544	0,443
630	0,417	0,460	0,549	0,439
640	0,418	0,462	0,547	0,442
650	0,421	0,462	0,537	0,436
660	0,411	0,457	0,536	0,444
670	0,415	0,453	0,536	0,439
680	0,412	0,457	0,532	0,435
690	0,405	0,452	0,530	0,432
700	0,406	0,457	0,529	0,433
710	0,406	0,459	0,527	0,433
720	0,416	0,453	0,528	0,433
730	0,409	0,456	0,528	0,443
740	0,410	0,457	0,527	0,433
750	0,414	0,454	0,525	0,426
760	0,409	0,456	0,524	0,435
770	0,420	0,448	0,525	0,432
780	0,415	0,451	0,525	0,435
790	0,419	0,451	0,518	0,436
800	0,423	0,450	0,521	0,431
810	0,425	0,454	0,522	0,432
820	0,406	0,452	0,520	0,426
830	0,419	0,449	0,525	0,431
840	0,418	0,450	0,519	0,426
850	0,411	0,448	0,517	0,430
860	0,427	0,452	0,521	0,422
870	0,422	0,449	0,513	0,423
880	0,426	0,452	0,515	0,426
890	0,412	0,474	0,549	0,421
900	0,411	0,441	0,497	0,413

Tabella 64 Valori dell'assorbanza per le 4 marche studiate

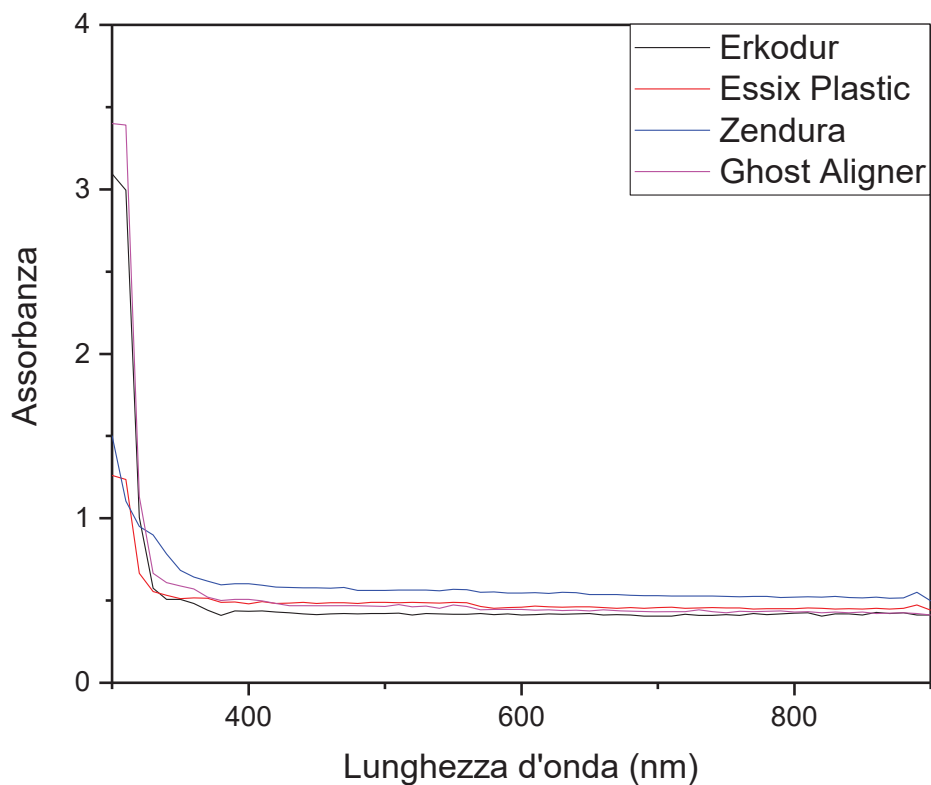


Figura 208 Assorbanza in funzione della lunghezza d'onda per gli allineatori A

La Figura 208 mostra le curve dell'assorbanza per i diversi materiali studiati. Per tutti gli allineatori si evidenziano andamenti simili con diminuzione dell'assorbanza all'aumentare della lunghezza d'onda. Si può osservare che le migliori proprietà ottiche sono presentate dai campioni Erkodur, seguiti da Essix Plastic e Ghost Aligner, i quali mostrano valori di assorbanza confrontabili a partire da una lunghezza d'onda pari a $\approx 400\text{nm}$. L'allineatore Zendura presenta lo stesso andamento della curva dell'assorbanza rispetto agli altri 3, tuttavia con valori leggermente maggiori.

4.5 Analisi della variazione di colore a seguito dell'immersione in soluzioni coloranti (caffè, vino, nicotina, saliva artificiale)

La stabilità colorimetrica, che deve essere mantenuta per tutta la durata del trattamento, è un requisito fondamentale per gli allineatori. Per eseguire la prova di stabilità colorimetrica sono stati presi 2 allineatori di ciascuna marca, successivamente divisi in due parti uguali, dai quali è stata rimossa la superficie labiale del primo incisivo centrale. Sui campioni così ottenuti, prima dell'immersione in soluzioni coloranti, sono effettuate analisi di spettroscopia UV-visibile per valutare l'assorbanza, e, con l'ausilio di un colorimetro, vengono valutati i parametri colorimetrici degli allineatori tal quali. Questi parametri sono valutati nuovamente sia dopo 7 che dopo 14 giorni di immersione dei campioni in soluzioni coloranti a $T=37^{\circ}\text{C}$.

Le soluzioni coloranti impiegate, le medesime usate per i dischi, sono:

- Saliva artificiale Oral Balance: si ottiene una soluzione diluendo il gel con acqua distillata in rapporto 1:4. Nel nostro caso si sono diluiti 120 ml di gel in 480 ml di acqua deionizzata;
- Vino Rosso non diluito;
- Caffè solubile: per preparare la soluzione si uniscono 3 g di polvere di caffè a 100 ml di acqua deionizzata bollente. Nella nostra prova sono stati usati 12 g di polvere in 400 ml di acqua deionizzata;
- Nicotina: la soluzione è ottenuta lasciando in infusione all'interno dell'acqua i mozziconi di sigaretta; il tutto è stato poi filtrato con un setaccio $40\ \mu\text{m}$, al fine di evitare la presenza di particelle solide.
- Saliva + caffè: la soluzione è ottenuta unendo la saliva artificiale, opportunamente preparata, al caffè in rapporto 1:1. Nello specifico 50 ml di caffè sono stati uniti a 50 ml di saliva artificiale preparata come sopra.

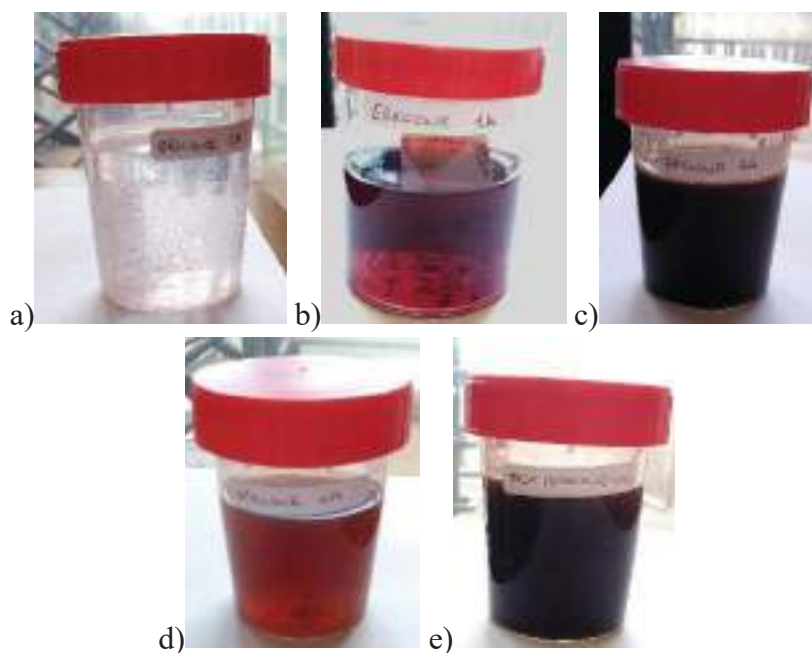


Figura 209 Soluzioni coloranti di immersione: *a* Saliva artificiale; *b* Vino rosso; *c* Caffè; *d* Nicotina; *e* Saliva+Caffè

Il numero totale dei campioni utilizzati in questa prova è 17, 4 per ciascuna marca più un allineatore Erkodur, definito TEST, il quale è stato immerso in una soluzione saliva-caffè.

Campione	Soluzione colorante	Peso iniziale (g)	Peso dopo immersione (g)
Erkodur 1A	Vino	0,7053	0,7076
Essix Plastic 1B		0,9568	0,9592
Ghost Aligner 1D		0,8143	0,8162
Zendura 1C		0,8060	0,8125
Erkodur 2A	Saliva	0,7548	0,7587
Essix Plastic 2B		0,8786	0,8789
Ghost Aligner 2D		0,6847	0,6850
Zendura 2C		0,8144	0,8228
Erkodur 3A	Caffè	0,6910	0,6928
Essix Plastic 3B		0,8623	0,862
Ghost Aligner 3D		0,7209	0,7210
Zendura 3C		0,8277	0,8316
Erkodur 4A	Nicotina	0,7661	0,7663
Essix Plastic 4B		0,9401	0,9399
Ghost Aligner 4D		0,7648	0,7647
Zendura 4C		0,8413	0,8451
TEST	Saliva + Caffè	0,6088	0,6092

Tabella 65 Schematizzazione dei campioni nelle rispettive soluzioni coloranti con le relative variazioni in peso

Per poter valutare correttamente i parametri colorimetrici, si è “simulata artificialmente” la presenza di un dente dietro il primo incisivo di ciascun campione ponendo della plastilina “Dido” color avorio, come riportato in Figura 210 a). Il Dido è stato continuamente cambiato ad ogni misura per evitare influenze legate ad alterazioni di colore della plastilina stessa.

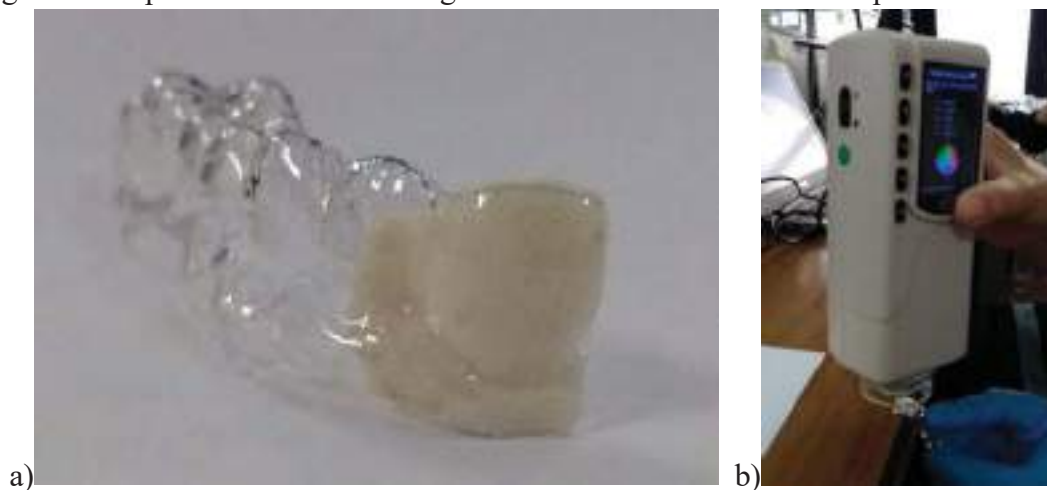


Figura 210 a) “ricostruzione artificiale” di un dente posizionato dietro l’allineatore; b) Colorimetro usato per la misura

I parametri colorimetrici valutati sono:

- L*: rappresenta la luminosità del campione (+ luminoso, - scuro);
- a*: rappresenta le variazioni di colore dal rosso (-) al verde (+);
- b*: indica la scala di colori dal giallo (-) al blu (+).

La variazione totale di colore si calcola come:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

Dove:

ΔL^* , Δa^* , Δb^* sono le differenze di colore prima e dopo l'immersione. Nello specifico è la differenza tra i parametri valutati a 7 e 14 giorni, rispetto ai campioni tal quali. Questa variazione totale di colore è convertita in unità NBS, del sistema Nation Bureau of Standard, per descrivere il livello percettibile per la variazione di colore secondo l'equazione:

$$NBS = 0.92 * \Delta E^*$$

National bureau of standards units	Descriptions of colour changes
0.0-0.5	Trace: extremely slight change
0.5-1.5	Slight: slight change
1.5-3.0	Noticeable: perceivable
3.0-6.0	Appreciable: marked change
6.0-12.0	Much: extremely marked change
12.0 or more	Very much: change to other colour

Tabella 66 Classificazione National bureau degli standard

Secondo la classificazione NBS, Tabella 66, la percezione della variazione di colore visibile ad occhio nudo, si ha per valori NBS compresi nell'intervallo 1.5-3.0.

Prima di ogni misura i campioni, estratti dalle soluzioni coloranti, vengono lavati con acqua deionizzata ponendoli all'interno di un bagno ad ultrasuoni per 5 minuti.

In Tabella 67 sono riportati i valori numerici della variazione totale di colore e delle unità NBS per ciascun campione immerso nelle diverse soluzioni coloranti, mentre in Figura 211 sono graficati i valori con l'ausilio del software Origin Pro.

Campione	Soluzione colorante	ΔE^* 7 giorni	NBS 7 giorni	ΔE^* 14 giorni	NBS 14 giorni
Erkodur 1A	Vino	2,53	2,33	2,78	2,56
Essix Plastic 1B		1,64	1,50	3,51	3,23
Ghost Aligner 1D		2,89	2,66	3,46	3,19
Zendura 1C		1,79	1,65	2,50	2,30
Erkodur 2A	Saliva	2,78	2,56	2,71	2,49
Essix Plastic 2B		1,77	1,63	1,34	1,23
Ghost Aligner 2D		3,55	3,26	3,20	2,94
Zendura 2C		1,50	1,38	1,59	1,46
Erkodur 3A	Caffè	2,66	2,44	2,88	2,65
Essix Plastic 3B		1,65	1,52	2,16	1,98
Ghost Aligner 3D		2,56	2,35	3,63	3,34
Zendura 3C		2,57	2,36	3,07	2,83
Erkodur 4A	Nicotina	2,24	2,06	2,27	2,09
Essix Plastic 4B		1,67	1,54	1,78	1,64
Ghost Aligner 4D		0,60	0,55	0,48	0,44
Zendura 4C		1,14	1,05	1,24	1,14
TEST	Caffè+Saliva	0,95	0,87	1,05	0,96

Tabella 67 Valori della variazione totale di colore ΔE^* e valori NBS

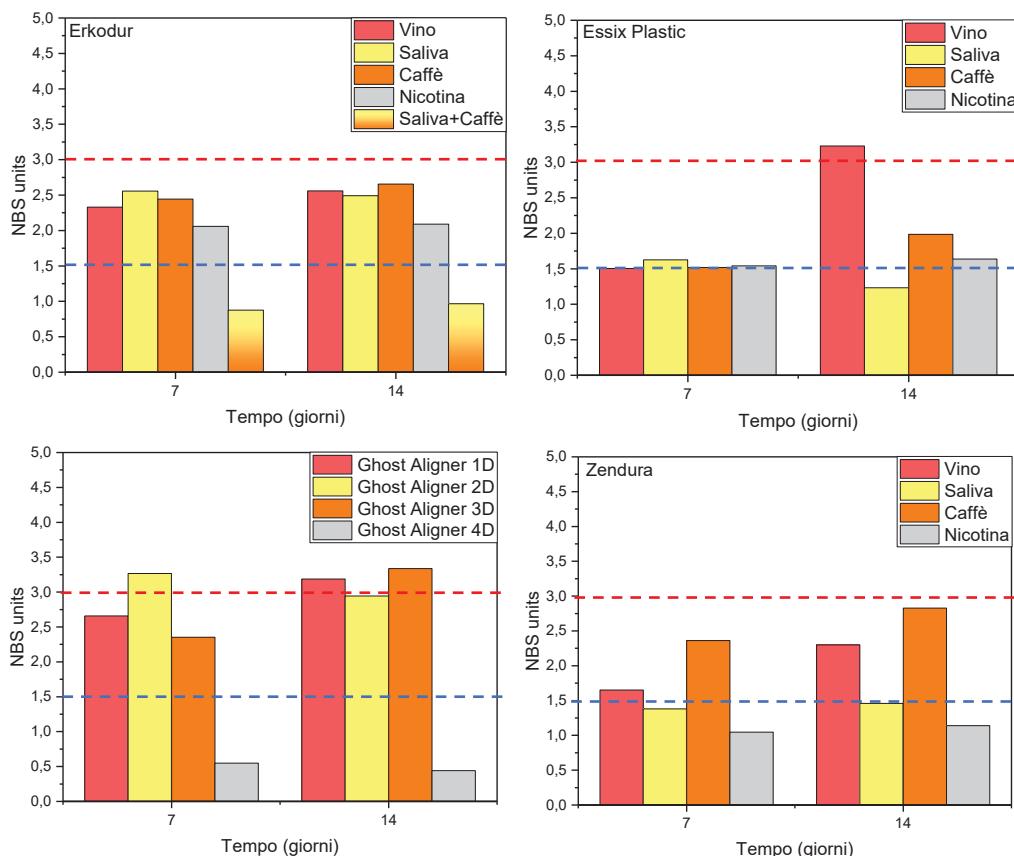


Figura 211 Unità NBS degli allineatori nelle diverse soluzioni coloranti

Per quanto riguarda la saliva artificiale e la nicotina si registrano valori NBS costanti o con piccole variazioni, tra 7 e 14 giorni di immersione. In questo caso, i valori NBS sono compresi nei range 0.5-1.5 per l'immersione nella soluzione con nicotina, e 1.5-3.0 per la saliva, a sottolineare rispettivamente una variazione di colore molto leggera nel caso della nicotina e percepibile all'ispezione visiva nell'immersione in saliva artificiale.

Per i campioni immersi nel vino e nel caffè si assiste ad un aumento del valore NBS tra 7 e 14 giorni di immersione. Alla fine del periodo di prova i valori NBS si trovano tutti nei range 1.5-3.0 e 3.0-6.0 che indicano rispettivamente variazioni di colore percepibili e marcate. In particolare, le variazioni di colore più marcate sono riscontrate per i campioni Ghost Aligner ed Essix Plastic immersi nel vino, e per l'allineatore Ghost Aligner immerso nel caffè. Di seguito si riportano alcune immagini dei campioni dopo la prova di stabilità colorimetrica.

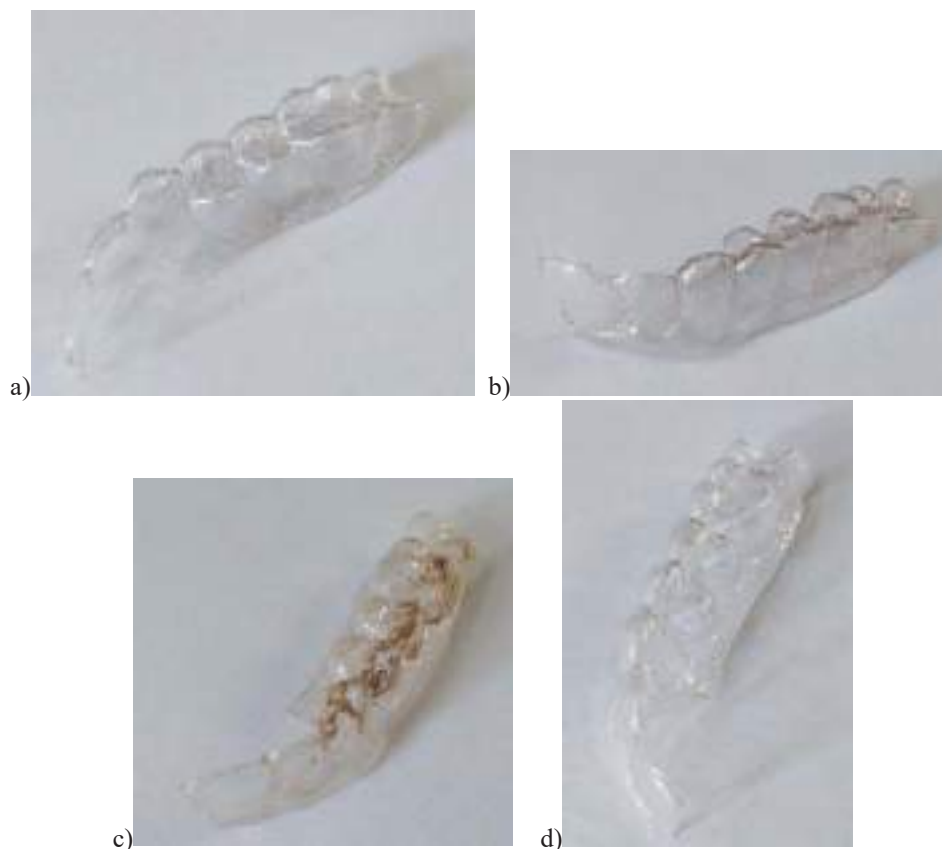


Figura 212 Campioni dopo l'immersione in soluzioni coloranti a 37°C per 14 giorni; **a** Saliva artificiale; **b** Vino rosso; **c** Caffè; **d** Nicotina

In Figura 212 sono mostrati i campioni dopo la prova. Come si osserva gli allineatori immersi nella saliva artificiale e nella nicotina mantengono la tipica trasparenza degli allineatori, con variazioni di colore impercettibile all'ispezione visiva. I campioni immersi nel vino, invece, appaiono di colore rosa mentre quelli immersi nel caffè mostrano non solo una colorazione marrone ma anche la presenza di depositi superficiali.

Dopo l'immersione in soluzioni coloranti, viene nuovamente ripetuta la spettroscopia UV-visibile su ciascun allineatore per valutare la variazione della trasparenza in termini di assorbanza. Anche in questo caso, per poter eseguire in maniera univoca le misure è stato creato un sistema ad hoc per posizionare sempre allo stesso modo gli allineatori sia tra una misura e l'altra sia dopo il periodo di immersione di 14 giorni (Figura 213).



Figura 213 Posizionamento del campione all'interno dello spettrofotometro UV-visibile

I valori dell'assorbanza riportati sono il valore medio di 3 misure effettuate per ciascun campione ad ogni valore della lunghezza d'onda, ognuno accompagnato dalla deviazione standard corrispondente.

Lunghezza d'onda (nm)	Erkodur 1A Vino	
	Prima dell'immersione	Dopo l'immersione
350	0,359 ± 0,001	0,404 ± 0,004
400	0,284 ± 0,002	0,337 ± 0,003
450	0,264 ± 0,002	0,320 ± 0,002
500	0,259 ± 0,001	0,305 ± 0,003
550	0,258 ± 0,001	0,300 ± 0,001
600	0,259 ± 0,004	0,297 ± 0,002
650	0,261 ± 0,002	0,288 ± 0,003
700	0,263 ± 0,002	0,276 ± 0,002
750	0,260 ± 0,003	0,270 ± 0,002

Tabella 68 Valori dell'assorbanza ± deviazione standard per il campione Erkodur immerso nel vino

Lunghezza d'onda (nm)	Essix Plastic 1B Vino	
	Prima dell'immersione	Dopo l'immersione
350	0,279 ± 0,000	0,461 ± 0,005
400	0,255 ± 0,001	0,409 ± 0,005
450	0,238 ± 0,001	0,372 ± 0,002
500	0,234 ± 0,001	0,368 ± 0,002
550	0,232 ± 0,001	0,365 ± 0,001
600	0,227 ± 0,001	0,347 ± 0,001
650	0,225 ± 0,002	0,339 ± 0,001
700	0,222 ± 0,001	0,324 ± 0,001
750	0,220 ± 0,001	0,317 ± 0,001

Tabella 69 Valori dell'assorbanza ± deviazione standard per il campione Essix Plastic immerso nel vino

Lunghezza d'onda (nm)	Ghost Aligner 1D Vino	
	Prima dell'immersione	Dopo l'immersione
350	0,248 ± 0,003	0,389 ± 0,001
400	0,180 ± 0,002	0,317 ± 0,001
450	0,171 ± 0,001	0,298 ± 0,002
500	0,166 ± 0,002	0,288 ± 0,001
550	0,162 ± 0,001	0,288 ± 0,001
600	0,162 ± 0,001	0,276 ± 0,001
650	0,161 ± 0,001	0,270 ± 0,001
700	0,158 ± 0,001	0,260 ± 0,001
750	0,158 ± 0,002	0,256 ± 0,001

Tabella 70 Valori dell'assorbanza ± deviazione standard per il campione Ghost Aligner immerso nel vino

Lunghezza d'onda (nm)	Zendura 1C Vino	
	Prima dell'immersione	Dopo l'immersione
350	0,420 ± 0,003	0,466 ± 0,001
400	0,377 ± 0,001	0,396 ± 0,003
450	0,341 ± 0,001	0,378 ± 0,001
500	0,335 ± 0,003	0,368 ± 0,003
550	0,332 ± 0,003	0,363 ± 0,003
600	0,333 ± 0,001	0,353 ± 0,005
650	0,326 ± 0,003	0,347 ± 0,002
700	0,322 ± 0,002	0,339 ± 0,002
750	0,322 ± 0,002	0,336 ± 0,002

Tabella 71 Valori dell'assorbanza ± deviazione standard per il campione Zendura immerso nel vino

Le Figure 214 - 218 mostrano le curve dell'assorbanza per i campioni immersi nelle diverse soluzioni coloranti. Prima dell'immersione, si osserva il classico andamento delle curve dell'assorbanza, già osservato per i dischi, con diminuzione dell'assorbanza stessa all'aumentare della lunghezza d'onda. Dopo l'immersione si assiste ad un aumento dei valori dell'assorbanza per tutti i campioni, con variazioni più o meno significative in relazione al binomio polimero-sostanza colorante.

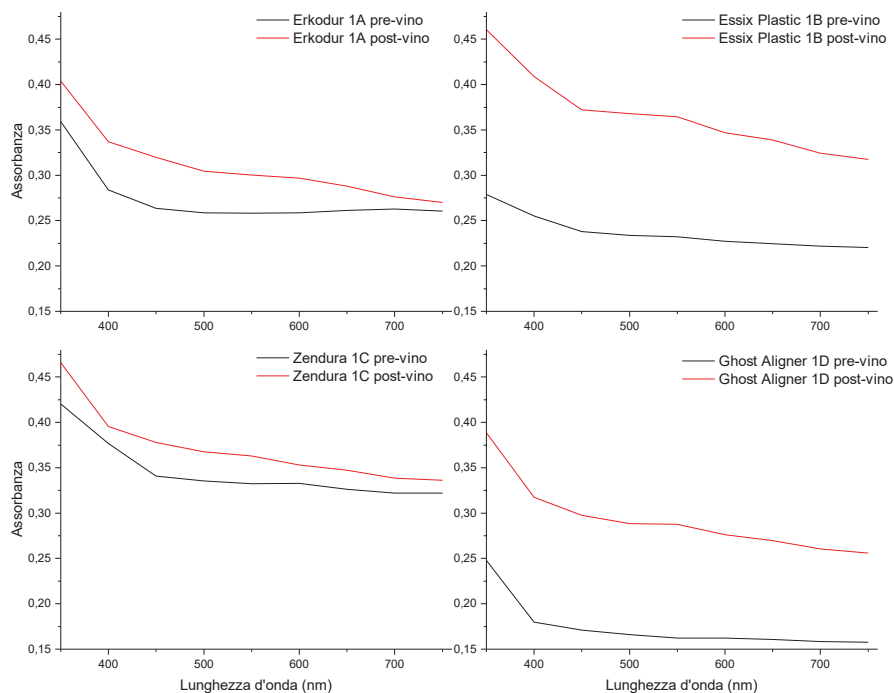


Figura 214 Curve dell'assorbanza prima dell'immersione (curva nera) e dopo l'immersione (curva rossa) dei campioni nel vino

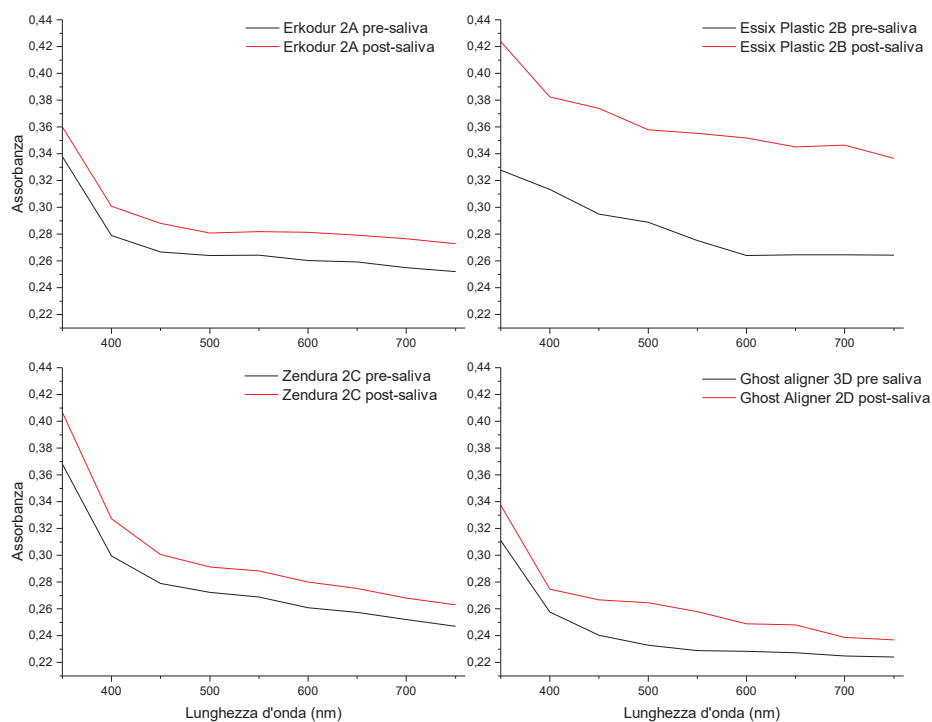


Figura 215 Curve dell'assorbanza prima dell'immersione (curva nera) e dopo l'immersione (curva rossa) dei campioni studiati nella saliva

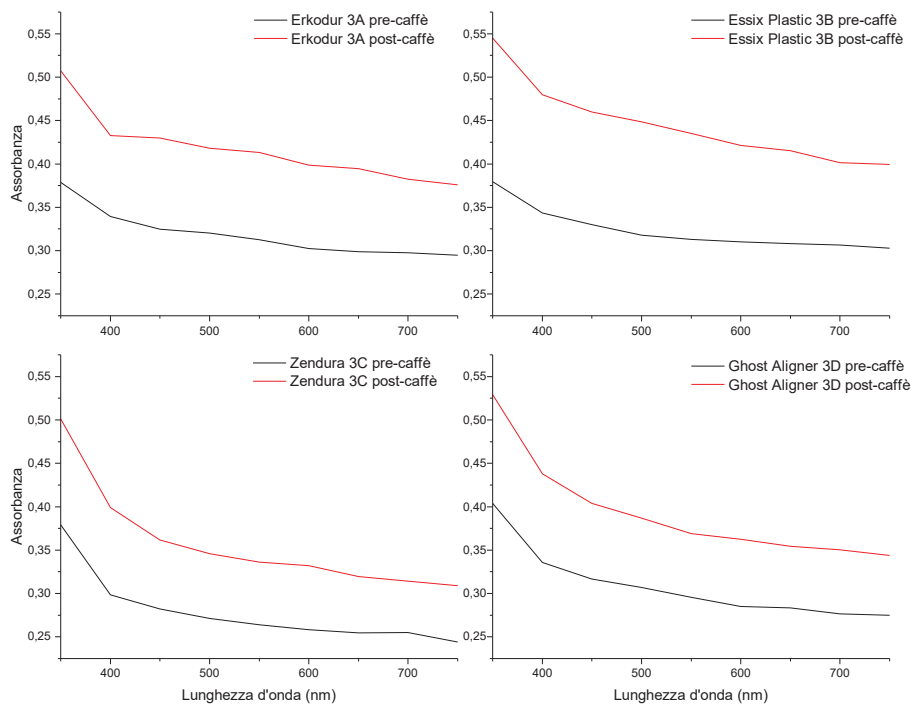


Figura 216 Curve dell'assorbanza prima dell'immersione (curva nera) e dopo l'immersione (curva rossa) dei campioni studiati nel caffè

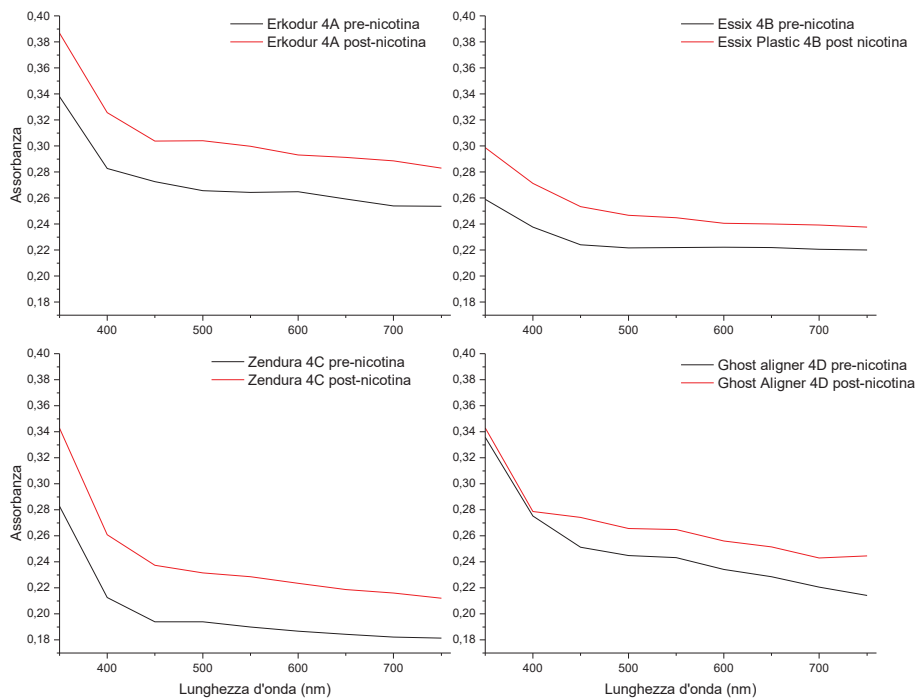


Figura 217 Curve dell'assorbanza prima dell'immersione (curva nera) e dopo l'immersione (curva rossa) dei campioni studiati nella nicotina

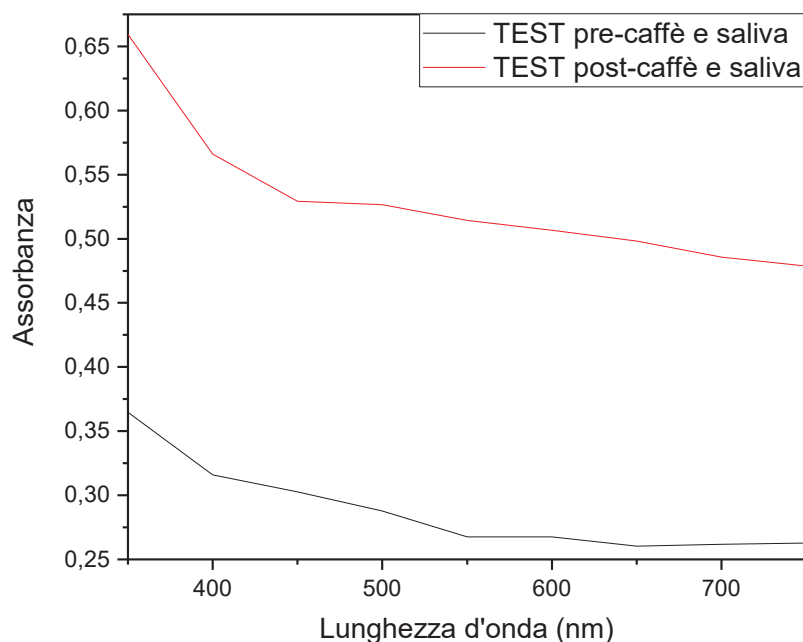


Figura 218 Curve dell'assorbanza prima dell'immersione (curva nera) e dopo l'immersione (curva rossa) dei campioni studiati nella soluzione saliva + caffè

Una cosa interessante da sottolineare è come, tra i vari allineatori tal quali, non si può definire a priori quello più trasparente poiché lo spessore non è costante lungo la superficie dentale e, di conseguenza, le proprietà ottiche di un allineatore cambiano sia tra le due metà di campione considerate che tra allineatore ed allineatore.

Di seguito si riporta un confronto tra gli allineatori Erkodur immersi nella soluzione di saliva + caffè, nella soluzione con solo caffè, e in quella con solo saliva (Figura 219).

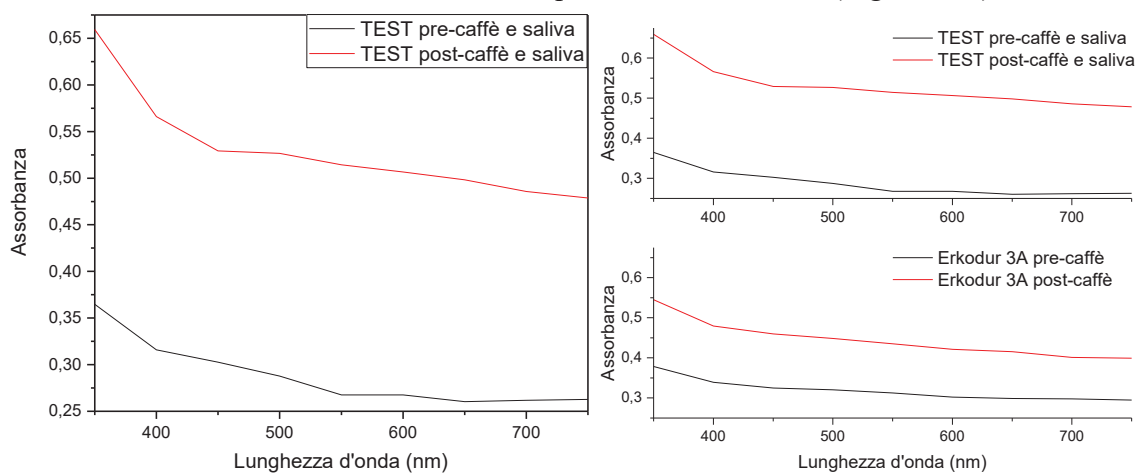


Figura 219 Curve dell'assorbanza prima dell'immersione (curva nera) e dopo l'immersione (curva rossa) dei campioni studiati nelle soluzioni di saliva + caffè, caffè e saliva

Le curve presentano andamenti simili sia prima che dopo l'immersione. Tuttavia, dopo l'immersione, pur osservando un aumento dell'assorbanza per tutti i campioni, la variazione più grande si ha per il campione immerso nella soluzione di saliva + caffè, ad indicare come la saliva, seppur trasparente all'ispezione visiva, sia molto influente sulle proprietà ottiche dell'allineatore stesso.

In seguito all'immersione nelle soluzioni coloranti, sui campioni è stata ripetuta la spettroscopia infrarossa FTIR-ATR. Nonostante la scelta di soluzioni coloranti molto

diverse, i risultati ottenuti con l'analisi FTIR non evidenziano differenze tra gli spettri di assorbimento, come è possibile notare dalle Figure successive.

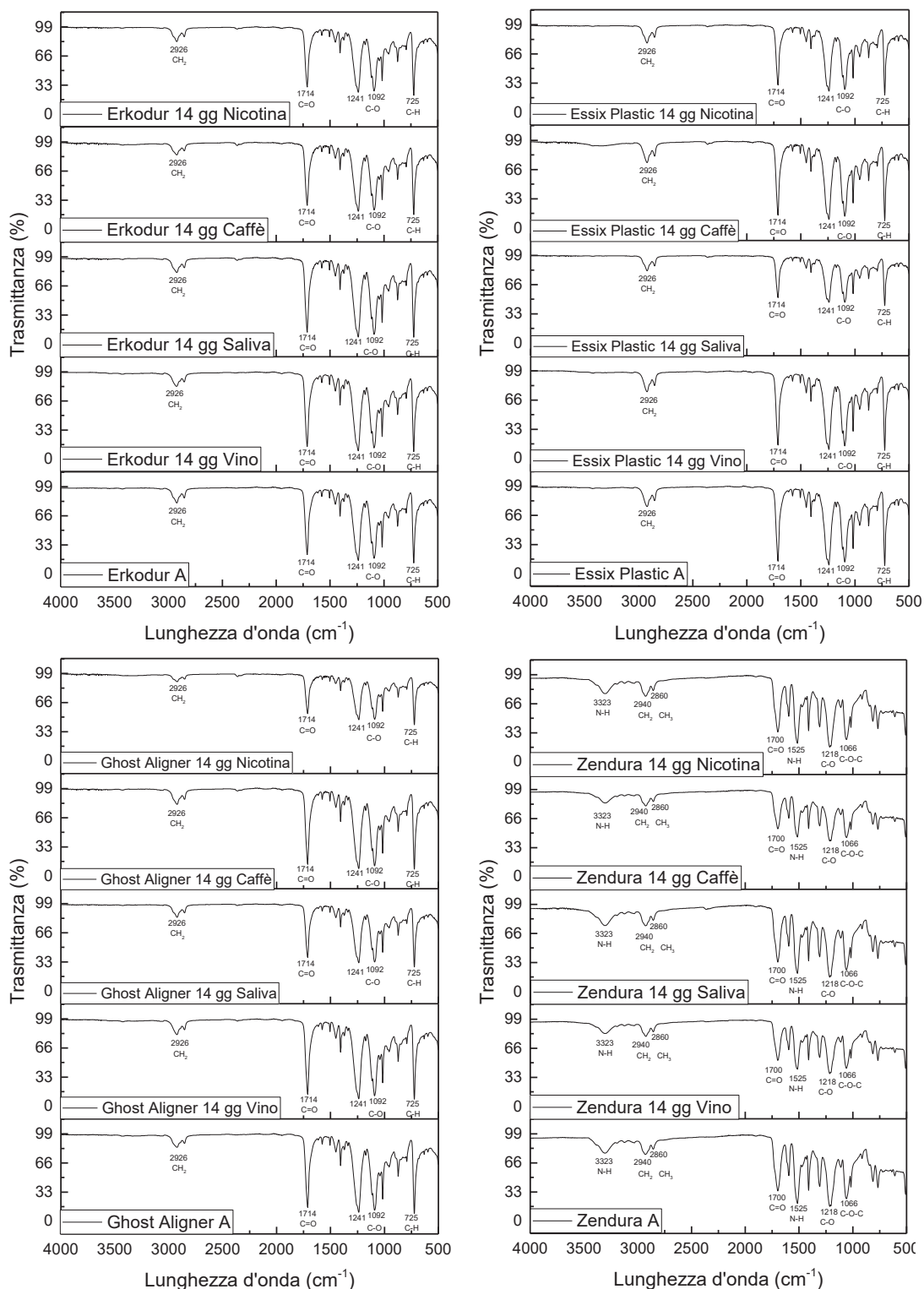


Figura 220 Spettri FTIR-ATR dei campioni dopo l'immersione nelle diverse soluzioni coloranti

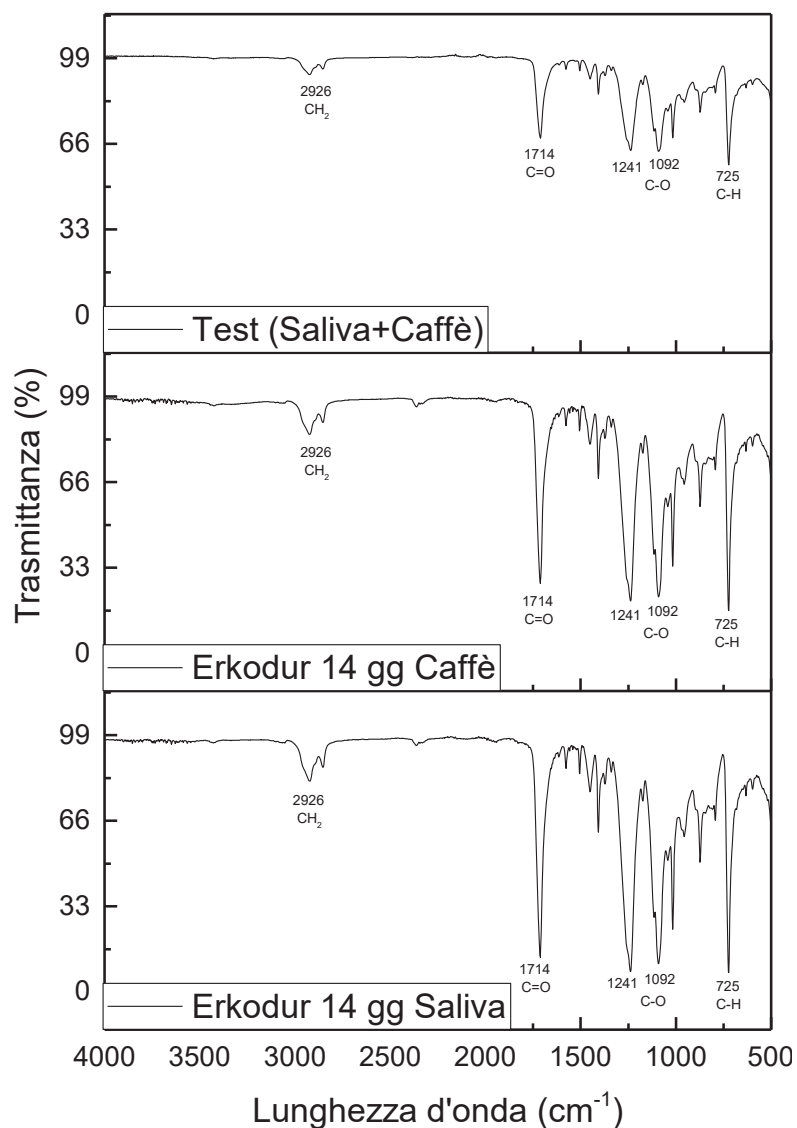


Figura 221 Confronto degli spettri FTIR-ATR dei campioni Erkodur immersi nella soluzione di solo caffè, solo saliva e di saliva+caffè

Tutti gli spettri FTIR-ATR sono simili tra loro indipendentemente dalla soluzione colorante in cui i campioni sono immersi, e non presentano alterazioni rispetto al campione tal quale. Nonostante ci siano variazioni di colore importante a livello visivo e colorimetrico, non si registrano bande di assorbimento caratteristiche delle soluzioni di immersione usate. Le uniche differenze presentate da alcuni campioni sono date dalla comparsa di un rumore iniziale attribuibile alla banda di assorbimento del gruppo OH dell'acqua (stretching) e una piccola banda di assorbimento intorno a 2300 cm⁻¹ attribuibile probabilmente alla CO₂ adsorbita.

4.6 Prova di assorbimento di acqua

Le prove di assorbimento di acqua, così come riportato nel Capitolo 3 per i dischi preformati, sono condotte in accordo con quanto previsto dalla *ISO standard 20795-2 (2013)*.

In questo caso, la prova è condotta immergendo 2 allineatori per ciascuna marca all'interno di acqua deionizzata alla temperatura di 37°C al fine di simulare le condizioni del cavo orale. Di seguito si riportano le immagini rappresentative della procedura per la preparazione del campione.



Figura 222 Nella figura di sinistra si ha il posizionamento dei campioni all'interno del primo essiccatore alla temperatura di 37°C; nella figura di sinistra, destra si osservano i campioni all'interno del secondo essiccatore a 20°C

Dopo il raggiungimento del peso costante, gli allineatori sono immersi in acqua deionizzata e mantenuti alla temperatura di 37°C all'interno di un bagno termostato.



Figura 223 Bagno termostato per il mantenimento della temperatura costante a 37°C durante la prova di assorbimento di acqua

Come già effettuato per i dischi, si calcolano la quantità di acqua assorbita e la solubilità in acqua, ottenute come media di due campioni per ogni marca ed espresse in $\mu\text{g}/\text{mm}^3$. Il test è superato quando i valori dell'assorbimento di acqua e della solubilità in acqua sono

rispettivamente inferiori a $32 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ e $5 \mu\text{g}/\text{mm}^3$. Di seguito si riportano i grafici dell'assorbimento di acqua, ottenuti in termini di valore medio.

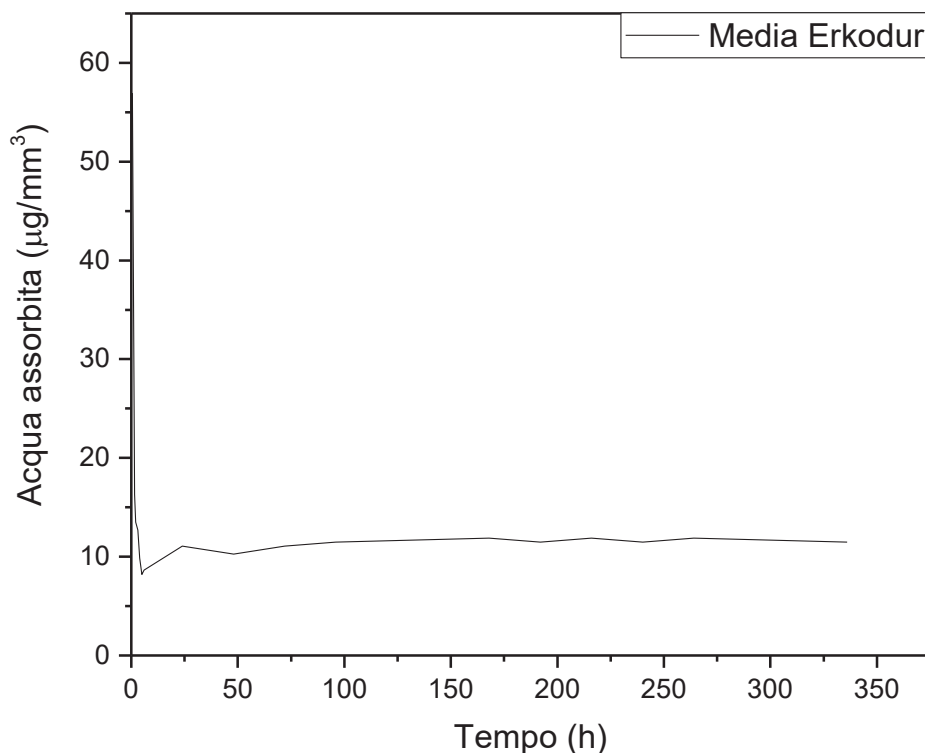


Figura 224 Andamento medio della curva dell'acqua assorbita dagli allineatori Erkodur in funzione del tempo di prova a 37°C

Dalla Figura 224 si può osservare la curva di assorbimento d'acqua riferita agli allineatori Erkodur. Dopo un transitorio iniziale, la curva si assesta su un valore quasi costante con solo un piccolo aumento della quantità di acqua assorbita in funzione del tempo. I campioni si portano quasi subito all'equilibrio raggiungendo un plateau, in corrispondenza del quale la quantità massima di acqua assorbita è pari a $11,5 \mu\text{g}/\text{mm}^3$. Il transitorio iniziale è legato al gradiente di temperatura che gli allineatori subiscono: passano infatti dalla temperatura di laboratorio di circa 20°C alla temperatura di 37°C , con successiva variazione di peso: a $T=20^\circ\text{C}$, infatti, il peso dei campioni è maggiore rispetto a quello misurato una volta raggiunti i 37°C .

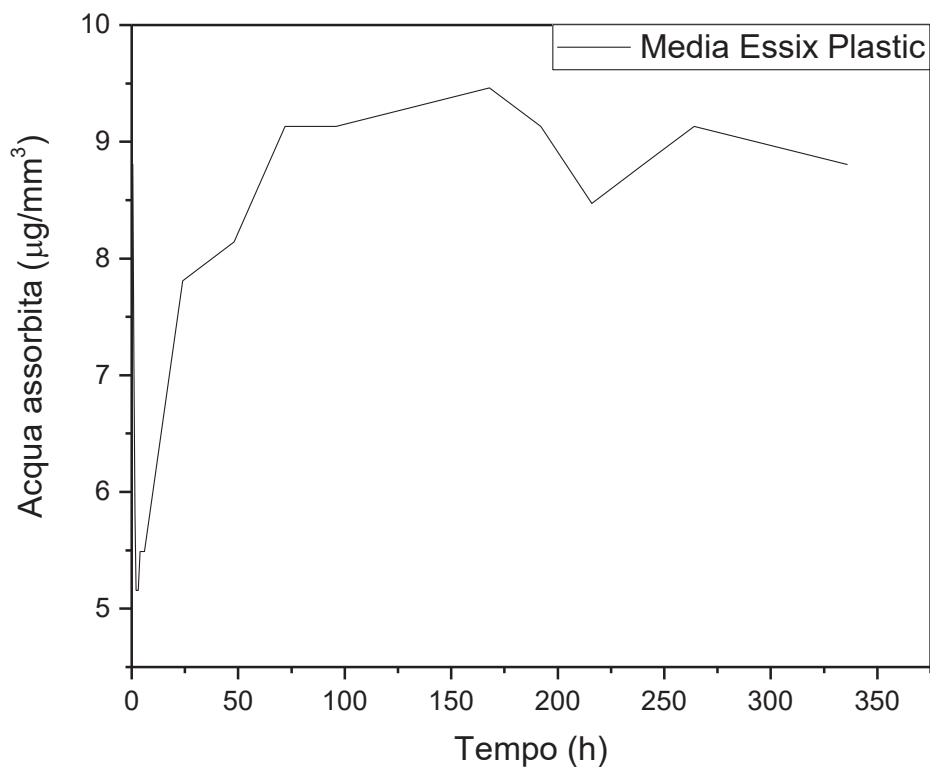


Figura 225 Andamento medio della curva dell'acqua assorbita dagli allineatori Essix Plastic in funzione del tempo di prova a 37°C

Come si può osservare dalla Figura 225, anche per i campioni Essix Plastic si ha la presenza di un transitorio, sempre dovuto alla variazione di temperatura alla quale gli allineatori sono sottoposti per raggiungere le condizioni di prova. La curva assume poi un andamento di tipo iperbolico con delle leggere fluttuazioni probabilmente legate al fatto che il campione è difficile da tamponare in maniera ottimale per rimuovere tutta l'acqua. Tuttavia, rispetto agli allineatori Erkodur, qui si ha un minore assorbimento di acqua; infatti arrivati alle condizioni di equilibrio, ovvero in corrispondenza del plateau, la quantità massima di acqua assorbita è pari a $9 \mu\text{g}/\text{mm}^3$. Questo è probabilmente legato ad una minore porosità dell'allineatore Essix rispetto ad Erkodur.

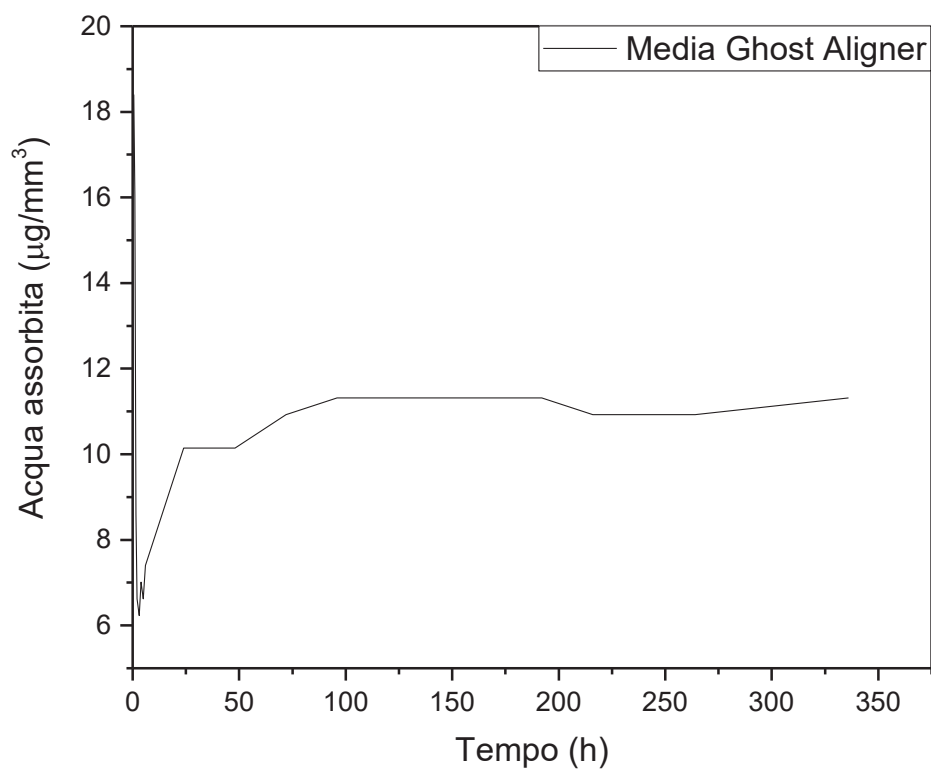


Figura 226 Andamento medio della curva dell'acqua assorbita dagli allineatori Ghost Aligner in funzione del tempo di prova a 37°C

Dalla Figura 226, nei campioni Ghost Aligner si evidenzia, alla fine del transitorio iniziale sempre legato alle variazioni di temperatura, un andamento iperbolico simile a quello presentato dai campioni Essix Plastic. Si raggiunge un plateau in corrispondenza di un valore di acqua assorbita pari a $11,3 \mu\text{g}/\text{mm}^3$, confrontabile con quello raggiunto per gli allineatori Erkodur.

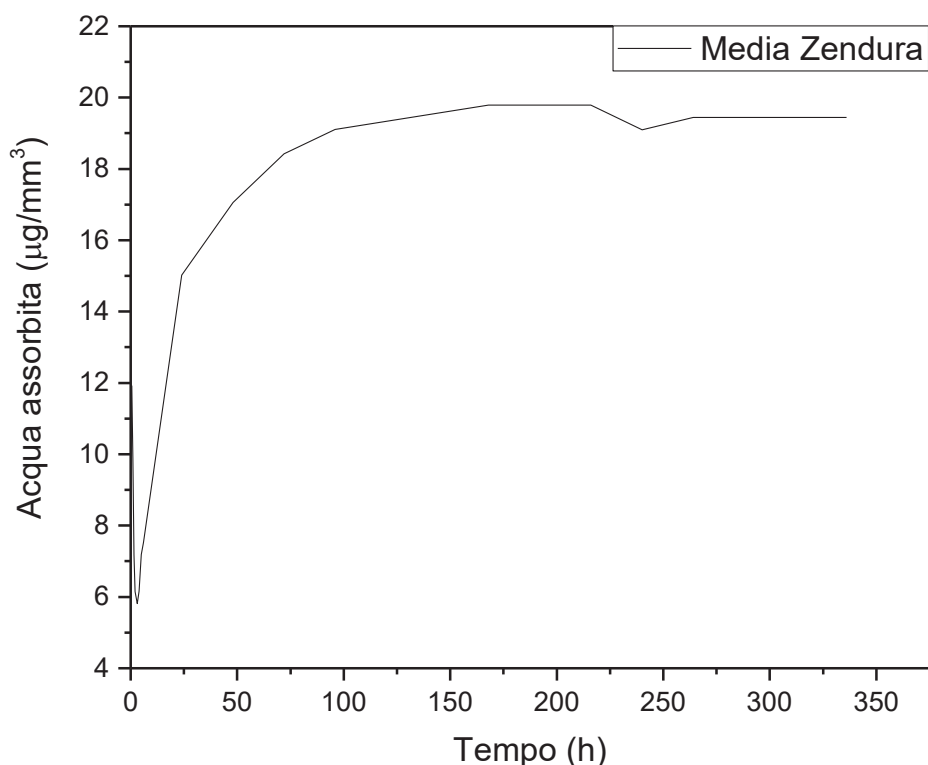


Figura 227 Andamento medio della curva dell'acqua assorbita dagli allineatori Zendura in funzione del tempo di prova a 37°C

In Figura 227 è mostrata la curva di assorbimento di acqua degli allineatori Zendura. Dopo il transitorio iniziale, la curva segue un andamento di tipo iperbolico ed è ben evidente la presenza di un plateau legato al raggiungimento dell'equilibrio tra materiale ed acqua assorbita. Il valore massimo dell'acqua assorbita da questi allineatori è pari a $19,4 \mu\text{g}/\text{mm}^3$, valore molto maggiore rispetto a quello registrato per le altre marche. Questo ci permette di dire che, probabilmente, il poliuretano che costituisce gli allineatori Zendura, ha una minore stabilità dimensionale rispetto al PETG, favorendo un maggiore ingresso di acqua all'interno del polimero, che causa un fenomeno di swelling e successiva plastificazione del polimero stesso.

Per avere un confronto diretto tra tutti e 4 i materiali si riportano le curve di assorbimento di acqua in un unico grafico (Figura 228).

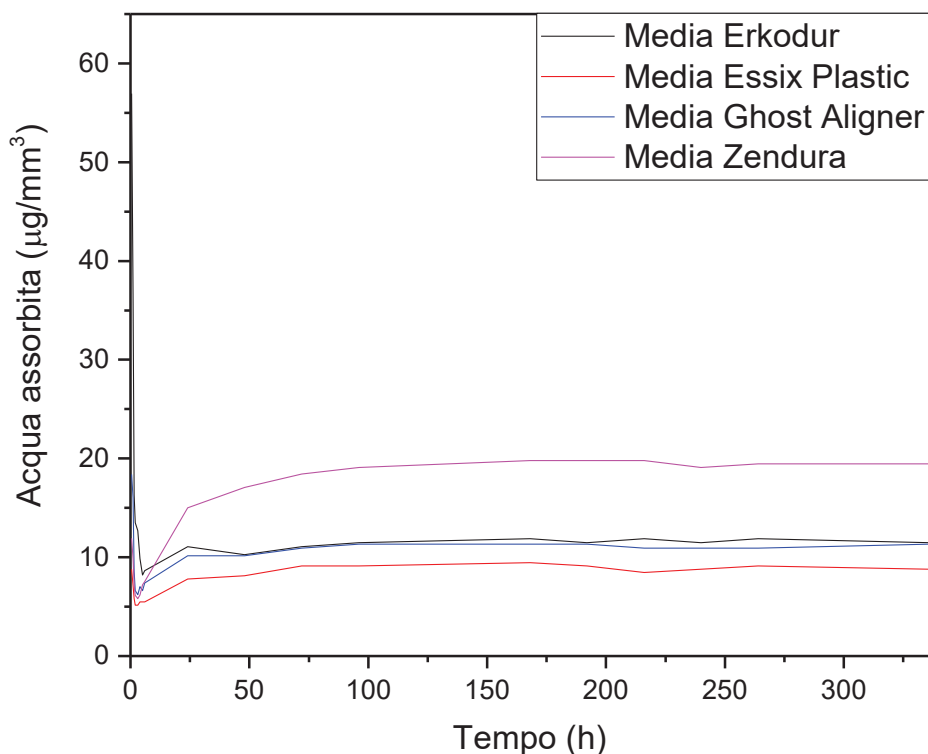


Figura 228 Andamento medio della curva dell'acqua assorbita dagli allineatori Zendura in funzione del tempo di prova a 37°C

Dalla Figura è possibile osservare come, dopo il transitorio iniziale presente per tutti i campioni in maniera più o meno evidente, le curve hanno tutte un andamento simile di tipo iperbolico. Gli allineatori che assorbono meno acqua sono gli Essix Plastic, seguiti poi dagli allineatori Erkodur e Ghost Aligner, che mostrano lo stesso comportamento in termini di assorbimento di acqua. Gli allineatori Zendura, invece, mostrano la massima quantità di acqua assorbita rispetto alle altre marche considerate.

In accordo con la normativa di riferimento, il test è comunque superato per tutti gli allineatori poiché la quantità di acqua assorbita è inferiore a $32 \mu\text{g}/\text{mm}^3$. Riportiamo di seguito i valori di solubilità in acqua, per i diversi allineatori.

Solubilità in acqua $\mu\text{g}/\text{mm}^3$		
Erkodur 1° serie	Erkodur 2° serie	Media
-	-0,318	-0,159

Tabella 72 Solubilità in acqua degli allineatori Erkodur

Solubilità in acqua $\mu\text{g}/\text{mm}^3$		
Essix Plastic 1° serie	Essix Plastic 2°serie	Media
0,133	0,723	0,428

Tabella 73 Solubilità in acqua degli allineatori Essix Plastic

Solubilità in acqua $\mu\text{g}/\text{mm}^3$		
Ghost Aligner 1° serie	Ghost Aligner 2°serie	Media
1,250	0,314	0,782

Tabella 74 Solubilità in acqua dei campioni Ghost Aligner

Solubilità in acqua $\mu\text{g}/\text{mm}^3$		
Zendura 1° serie	Zendura 2°serie	Media
0,138	0,134	0,136

Tabella 75 Solubilità in acqua dei campioni Zendura

Dalle Tabelle 72-75 è possibile notare come i campioni Erkodur non mostrano solubilizzazione, ma uno dei due allineatori ha ancora dell'acqua all'interno intrappolata nella struttura polimerica. Gli altri allineatori mostrano una solubilità crescente passando da Zendura, a Essix Plastic fino a Ghost Aligner. Anche qui vale quanto detto per i dischi riguardo la solubilità calcolata da normativa che è, in realtà, più che una solubilità vera e propria, una variazione in peso. Per tutti i campioni, ad eccezione di Erkodur, dopo la prova di assorbimento d'acqua si assiste ad un aumento di peso (solubilità positiva) che può essere spiegata in termini di solubilizzazione del polimero compensata dall'ingresso dell'acqua nel polimero stesso. Nel caso del campione Erkodur, invece, si assiste ad una diminuzione di peso (ovvero solubilità negativa) al termine della prova, ad indicare probabilmente che l'ingresso di acqua nel polimero è maggiore rispetto alla perdita di massa polimerica effettiva.

Così come effettuato per i dischi preformati, anche per gli allineatori si è scelto uno dei campioni Erkodur e si è effettuata l'analisi FTIR-ATR di confronto prima e dopo l'immersione in acqua; gli spettri ottenuti sono riportati in Figura 229.

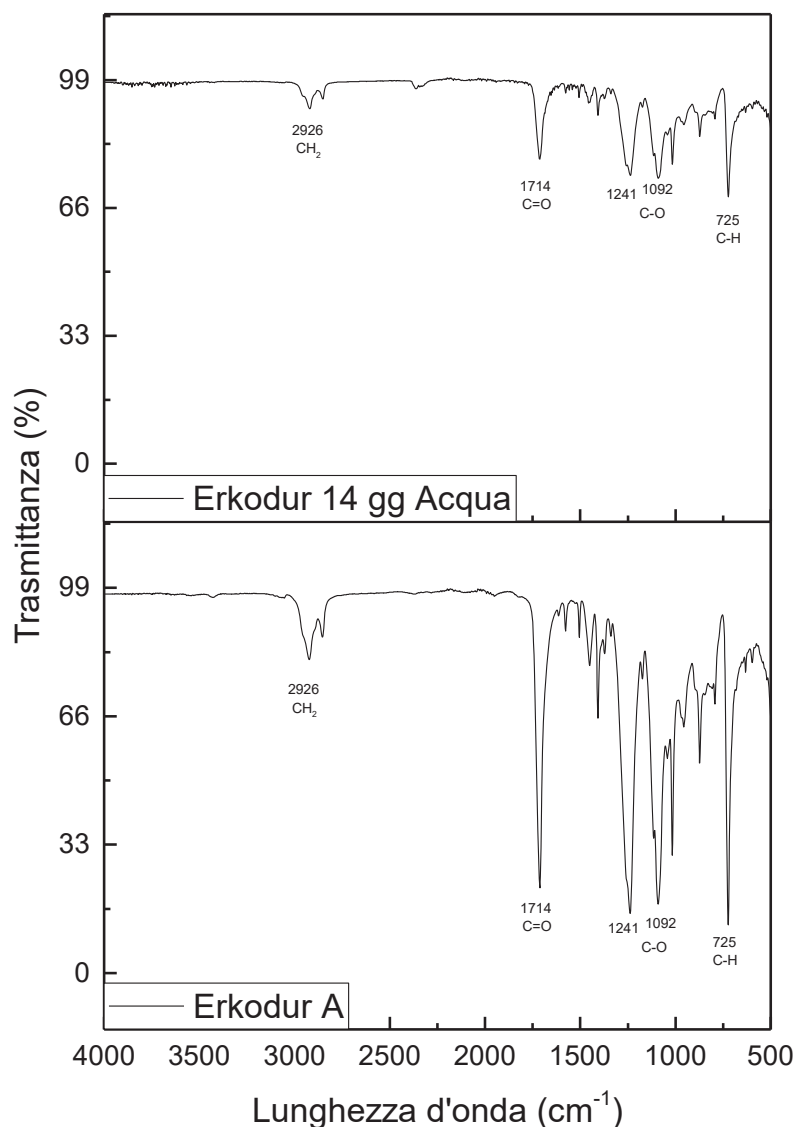


Figura 229 Confronto degli spettri FTIR-ATR dei campioni Erkodur tal quale e del campione dopo immersione in acqua deionizzata a 37°C per 14 giorni

Confrontando lo spettro dopo l'immersione con quello ottenuto per il campione tal quale, nell'allineatore immerso in acqua si osserva la presenza di un rumore iniziale in corrispondenza delle bande di assorbimento dei moti di stretching del gruppo OH dell'acqua. Si ha inoltre un'altra banda di assorbimento intorno a 2300 cm^{-1} attribuibile probabilmente alla CO_2 adsorbita. Nelle restanti bande non si notano differenze sostanziali prima e dopo l'immersione.

4.7 Microscopia elettronica a scansione (SEM-EDX)

Mediante l'analisi SEM si è indagata la superficie degli allineatori dopo l'immersione in acqua e nelle diverse soluzioni coloranti, per individuare l'eventuale presenza di alterazioni superficiali. I campioni osservati sono, per tutti gli allineatori, i secondi incisivi; prima dell'analisi, i campioni sono stati metallizzati con un film di cromo e successivamente osservati al microscopio elettronico a scansione SEM-FEG.



Figura 230 A sinistra si osservano due campioni presi dagli allineatori uno metallizzato (a sinistra) e uno senza metallizzazione (a destra); a destra i porta-campione in dettaglio con sopra i campioni metallizzati con Cromo

Gli ingrandimenti con i quali sono state indagate le superfici di ogni campione sono, come per i dischi tal quali, rispettivamente 80x e 500x. In alcuni casi sono stati scelti ingrandimenti maggiori in corrispondenza di particolari dettagli da evidenziare.

- **Allineatore Erkodur tal quale, dopo l'immersione in acqua deionizzata a 37°C e dopo immersione in soluzioni coloranti**

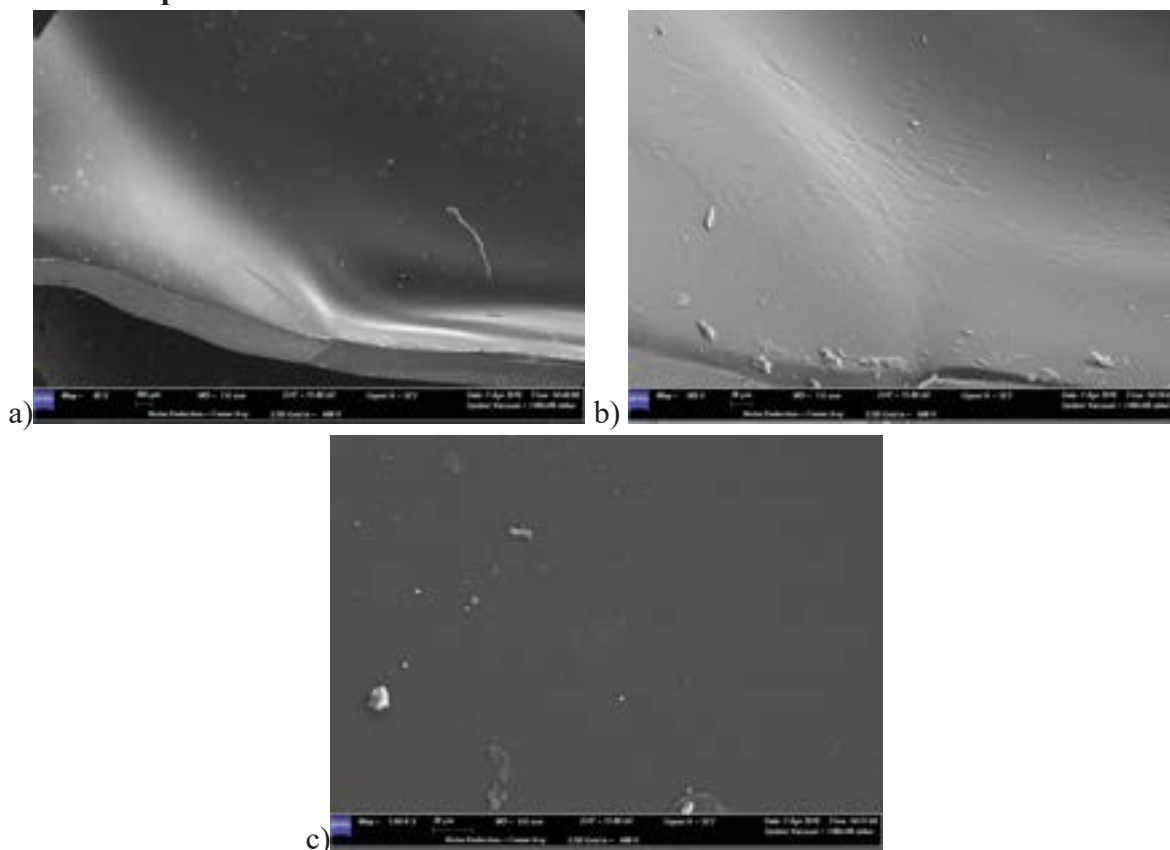


Figura 231 Micrografie SEM dell'allineatore Erkodur tal quale. Ingrandimento 80X, 500X e 1000X, rispettivamente

Dalla Figura 231 si vede che la superficie dell'allineatore Erkodur tal quale è ricca di impurezze, tra le quali è possibile distinguere bolle di morfologia sferica e qualche piccolo deposito superficiale. Passando all'ingrandimento maggiore, si osservano le grinze superficiali dovute probabilmente alla deformazione meccanica del materiale durante la fase di formatura. Sono sempre evidenti i depositi superficiali e qualche residuo legato probabilmente al taglio effettuato per sezionare il dente in questione. Indagando una regione diversa del campione ad un ingrandimento maggiore, ovvero 1000X (Figura 231 c)), si è evidenziata la presenza di depositi cristallini che potrebbero indicare una certa cristallinità del polimero o potrebbero essere attribuiti a dei residui di lavorazione.

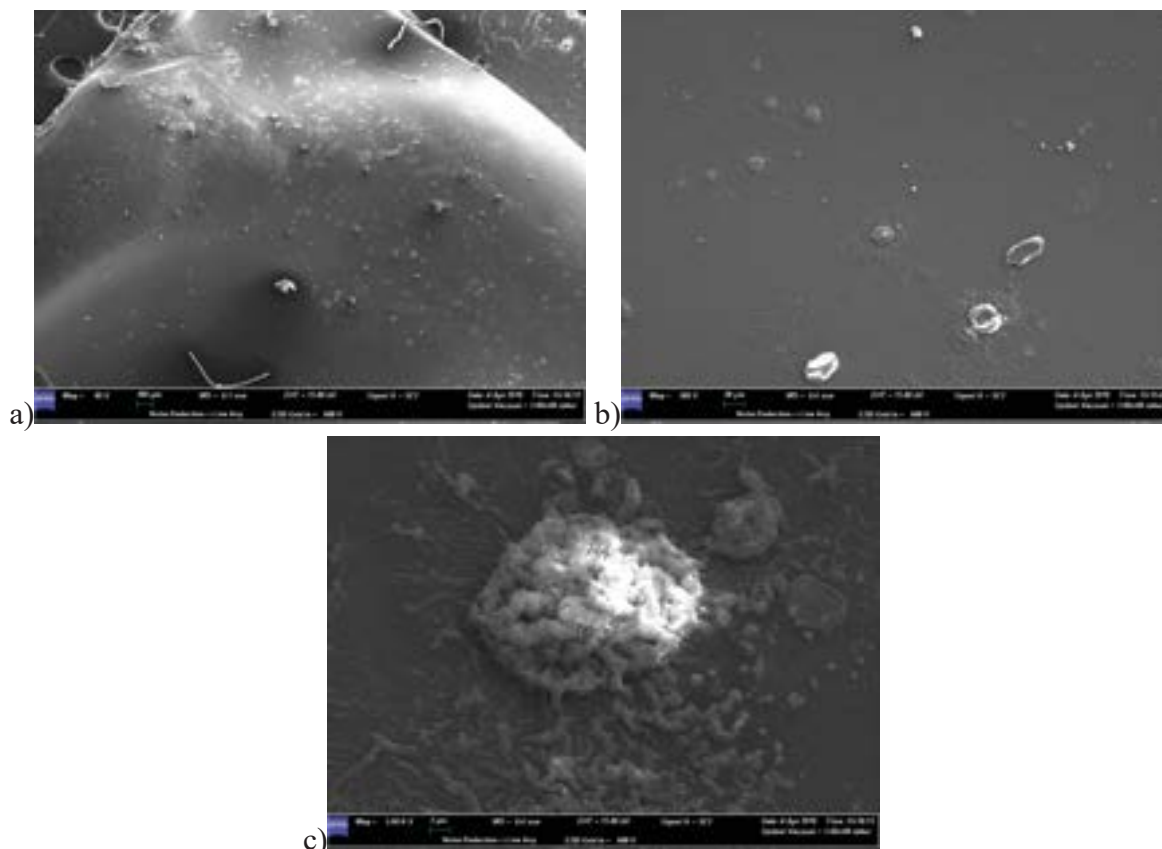


Figura 232 Micrografie SEM dell'allineatore Erkodur dopo l'immersione in acqua deionizzata a 37°C per 14 giorni. Ingrandimento 80X, 500X e 5000X, rispettivamente

Dopo l'immersione in acqua deionizzata si osserva una maggiore presenza di impurezze superficiali con la formazione di bolle e depositi localizzati soprattutto nelle zone di deformazione meccanica (Figura 232). Tali depositi, ancora più evidenti ad ingrandimenti maggiori, sono in realtà di duplice natura: alcuni aggregati sono di natura cristallina e possono essere dovuti a residui di lavorazione oppure essere qualche cristallo del polimero in questione, altri aggregati, di natura non cristallina, possono probabilmente essere spiegati come una crescita microbica generatasi durante l'immersione dei campioni in acqua deionizzata, in quanto la morfologia è ben diversa da tutti i depositi superficiali osservati fino ad ora.

In Figura 233 è presentata la superficie del campione dopo l'immersione nel vino a 37°C, per 14 giorni. Si evidenzia la presenza di bolle, riscontrate anche nel materiale tal quale, e di piccoli depositi uniformemente distribuiti che, sotto il fascio di elettroni incidente, tendono a diventare molto lucenti. Come riportato in letteratura ^[2], questi depositi sono riconducibili al vino che entra nel materiale polimerico creando una fase non omogenea dispersa all'interno del polimero.

Ad ingrandimenti maggiori, si evidenziano le bolle presenti nel materiale, dei depositi superficiali cristallini (evidenziati dalla freccia) ed altri piccoli depositi dispersi attribuibili al vino. La riga presente è probabilmente un graffio superficiale presente sul campione ma non visibile ad occhio nudo.

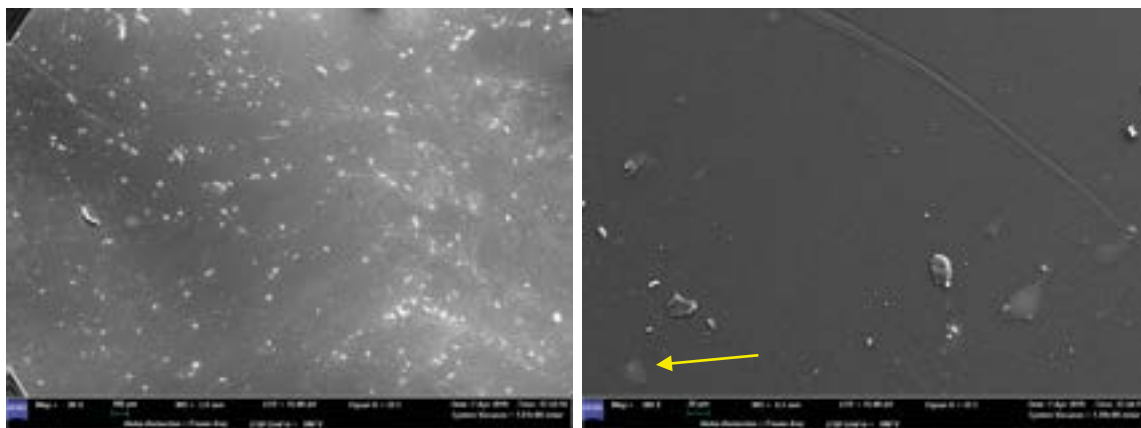


Figura 233 Micrografie SEM dell'allineatore Erkodur dopo l'immersione nel vino a 37°C per 14 giorni. Ingrandimento 80X e 500X, rispettivamente

L'interazione del campione con la saliva porta a delle micrografie molto diverse da quelle viste fino ad ora, come mostrato dalla Figura 234.

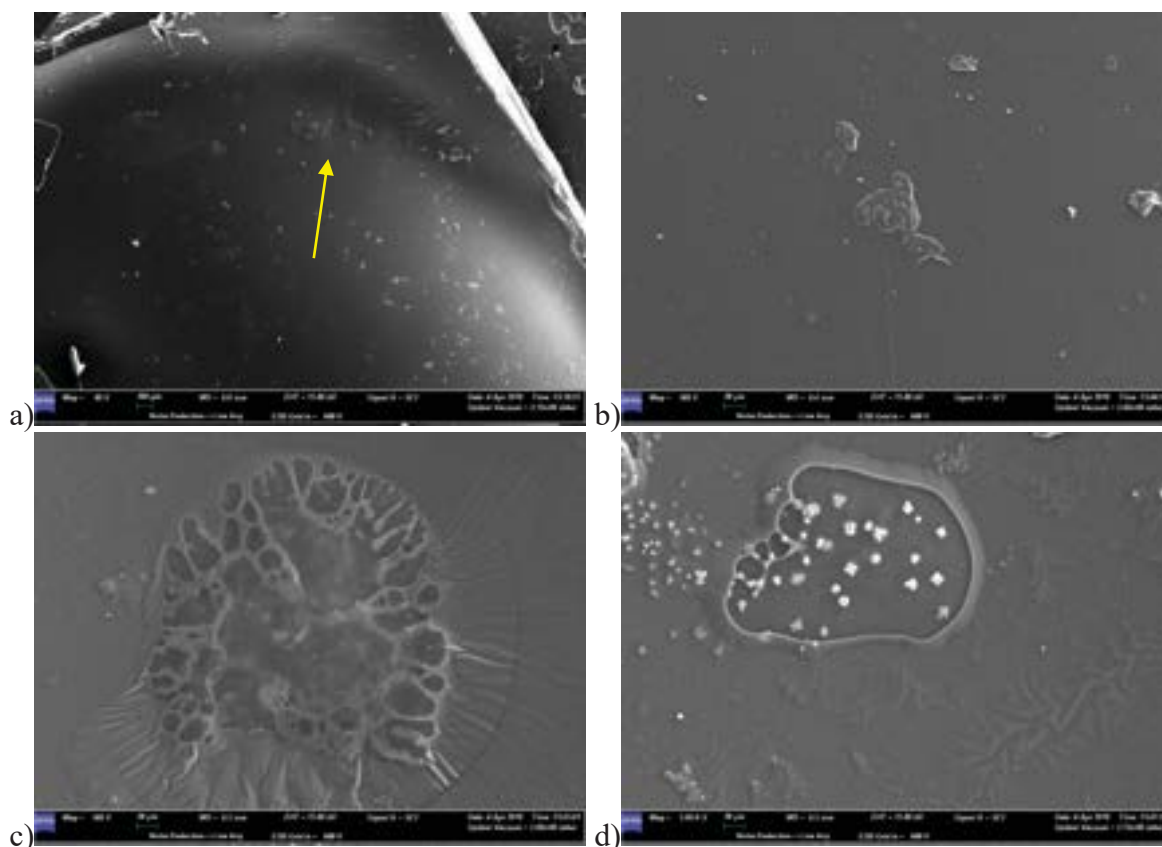


Figura 234 Micrografie SEM del campione immerso nella saliva artificiale per 14 giorni a 37°C. Ingrandimento 80X (a) ,500X (b e c), 1000X (d)

La superficie del campione mostra notevoli impurezze, molte delle quali sono attribuibili a delle bolle. Nella parte evidenziata dalla freccia (Figura 234 a)), in corrispondenza della zona di maggiore deformazione meccanica, si evidenziano bolle più grandi rispetto a quelle viste fin'ora, che sono pertanto state osservate a maggiori ingrandimenti. In particolare, ad ingrandimenti di 500X, è possibile notare come sulla superficie del campione sono presenti sia impurezze esterne che particolari depositi cristallini presenti in numero non trascurabile (Figura 234 b)). Nella micrografia di Figura 234 c) è mostrata una bolla di saliva esplosa sotto al fascio di elettroni. Si può notare come la saliva crei un film sulla superficie del

campione, ad indicare una forte interazione tra campione e soluzione. Lo stesso fenomeno si è evidenziato spostando il fascio in un'altra zona del campione, come si evince dalla Figura 234 d), in cui si osserva il film di saliva che viene “scoppiato” con il passaggio degli elettroni. Il film di saliva che viene rimosso, lascia in evidenza la presenza di cristalli in crescita, precedentemente nascosti dallo stesso film. Questi depositi di cristalli in crescita possono probabilmente essere dovuti a qualche componente presente nella saliva.

In Figura 235 si osserva la superficie dell'allineatore dopo 14 giorni di immersione nel caffè. La superficie è ricca di impurezze e si osserva chiaramente la presenza di depositi di caffè (Figure 235 a) - b)). La presenza di evidenti depositi di caffè e, più in generale, l'interazione tra sostanze coloranti e polimero dipende sia dai gruppi funzionali caratteristici del polimero, che reagiscono in maniera più o meno forte con l'acqua presente nelle soluzioni di immersione, sia dalla morfologia della superficie ovvero dalla rugosità del campione che potrebbe accelerare l'assorbimento di pigmenti.

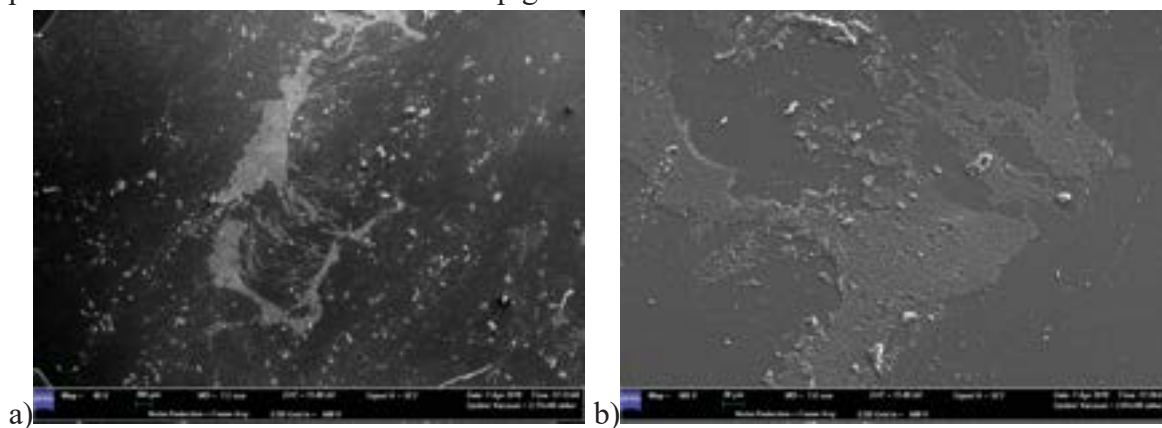


Figura 235 Micrografie SEM dell'allineatore Erkodur dopo l'immersione nel caffè a 37°C per 14 giorni. Ingrandimento 80X e 500X, rispettivamente

La superficie del campione immerso nella nicotina mostra molte impurezze, alcune assimilabili a bolle, ed è molto simile alla superficie del campione tal quale (Figura 236).

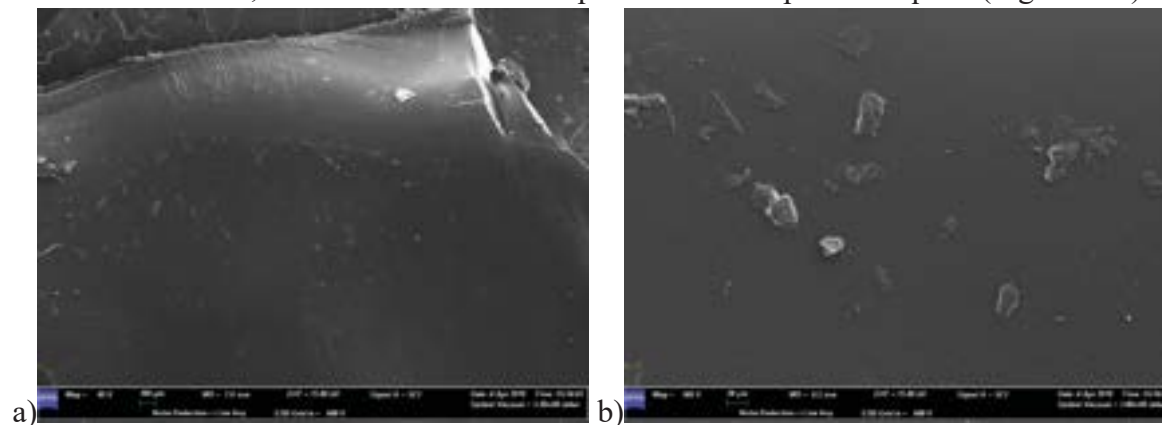


Figura 236 Micrografie SEM dell'allineatore Erkodur dopo l'immersione nella nicotina a 37°C per 14 giorni. Ingrandimento 80X e 500X, rispettivamente

Ad ingrandimento 500X, si nota la presenza di depositi superficiali, di natura cristallina e non. In particolare, le forme dei depositi non cristallini sono diverse tra loro: si hanno dei depositi superficiali simili a piccoli “fogli” e altri più tondeggianti. Nelle zone prive di depositi la superficie si presenta essenzialmente liscia (Figura 236 b)).

In Figura 237 a) - b), si riportano le micrografie, osservate in due punti diversi, della superficie del campione immerso nella soluzione caffè+saliva. Le differenze rilevabili sono notevoli: nella prima immagine sono presenti molte impurezze mentre nella seconda la superficie sembra più liscia, ad eccezione di una zona finemente frastagliata. Ad ingrandimenti maggiori (Figura 237 c)) si osservano i depositi superficiali presenti, riconducibili al caffè; rispetto ai campioni immersi nelle soluzioni di solo caffè e di solo saliva, non si osservano tuttavia film di saliva ed i depositi sono presenti in minore quantità, forse per via della diluizione del caffè con la saliva effettuata in fase di preparazione della soluzione colorante stessa. Nella micrografia di Figura 237 d), invece, si osserva una superficie molto ricca di cavità con delle piccolissime impurezze sulla superficie.

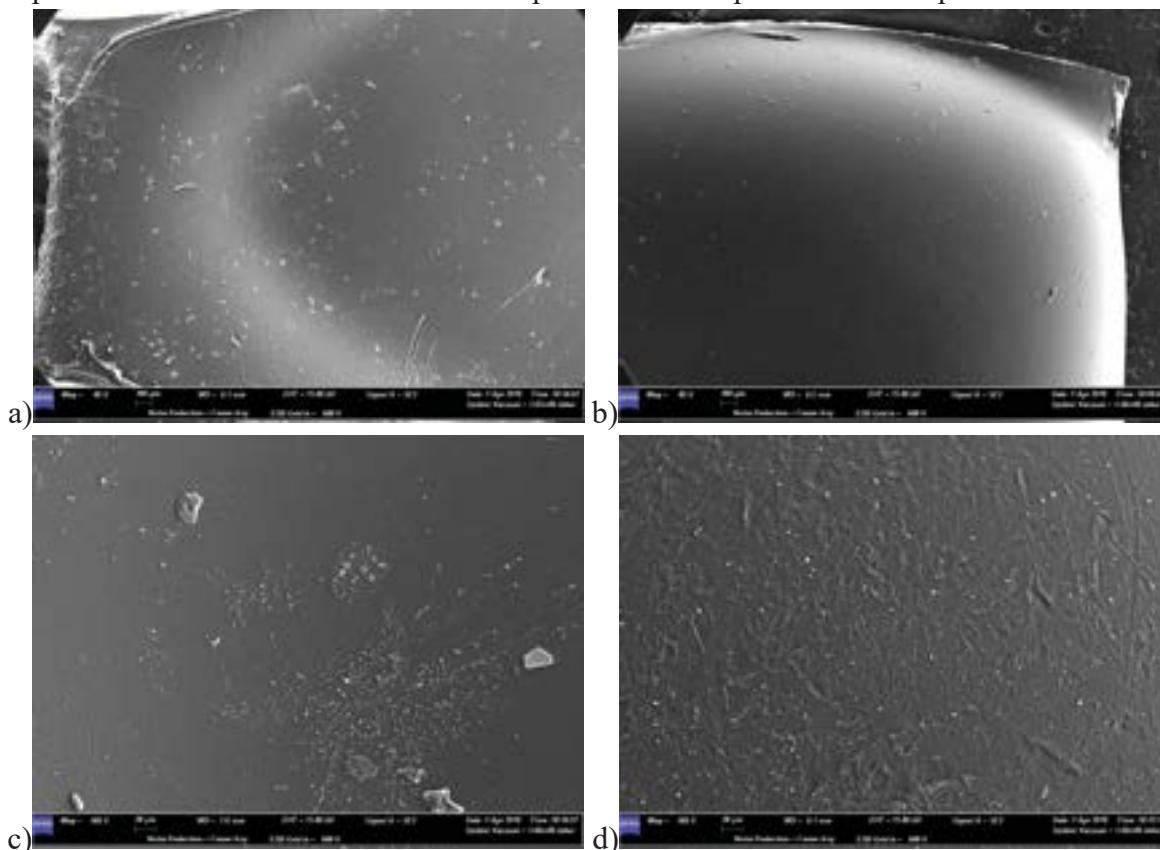


Figura 237 Micrografie SEM dell'allineatore Erkodur dopo l'immersione nella soluzione caffè+saliva a 37°C per 14 giorni. Ingrandimento 80X (a) e b)) e 500X (c) e d))

- **Allineatore Essix Plastic tal quale, dopo l'immersione in acqua deionizzata a 37°C e dopo immersione in soluzioni coloranti**

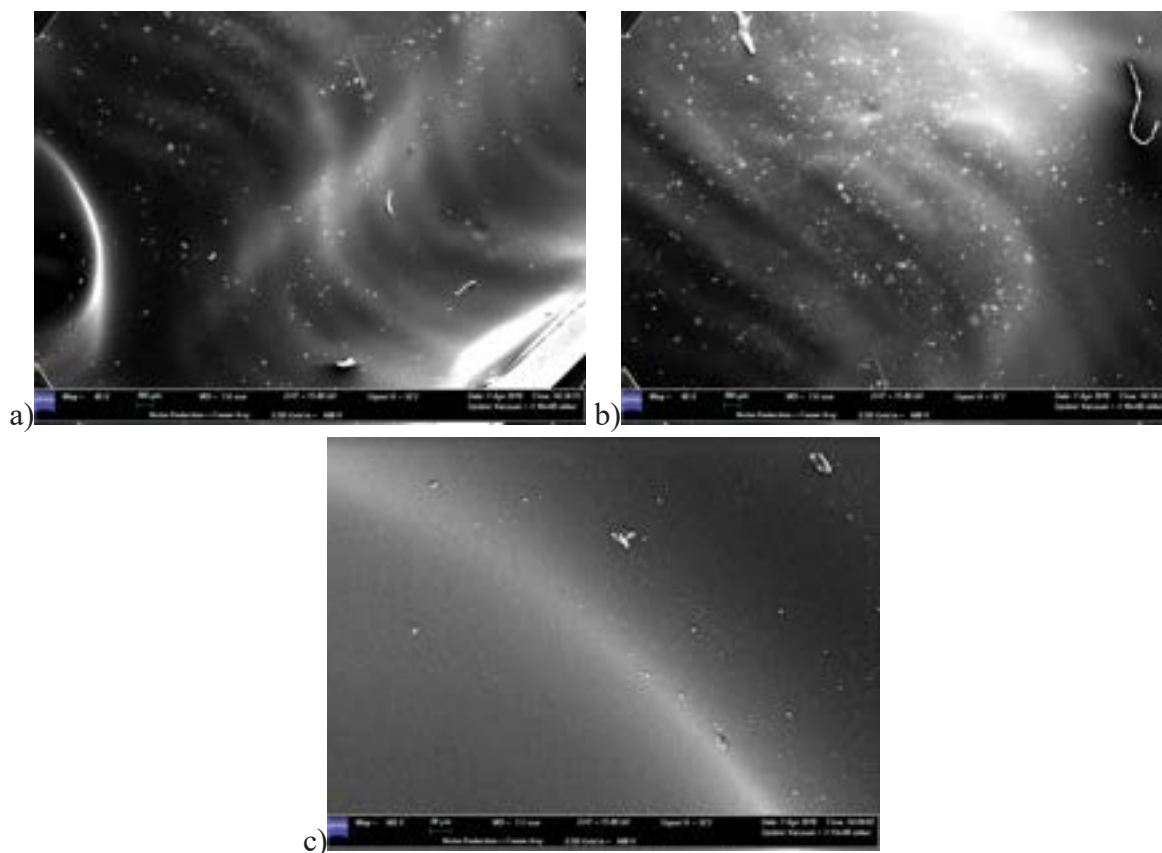


Figura 238 Micrografie SEM dell'allineatore Essix Plastic tal quale. Ingrandimento 80X (a, b) e 500X, (c)

In Figura 238 a) - b) si riportano due zone differenti del campione Essix. Si osservano delle ondulazioni dovute alla deformazione subita dal materiale durante la termoformatura. La superficie è ricca di impurezze, tra le quali sono riconoscibili piccole bolle, cavità e residui cristallini. A maggiori ingrandimenti (Figura 238 c)) si è esaminata la superficie dell'allineatore in una regione più piatta del campione. Anche qui si osserva la presenza di impurezze, maggiormente localizzate nella regione non planare.

La Figura 239 a) mostra la superficie del campione dopo l'immersione in acqua deionizzata a 37°C. Si evidenzia la presenza di notevoli quantità di impurezze, depositi e aloni che sono stati analizzati a maggiori ingrandimenti (Figura 239 b) - c)).

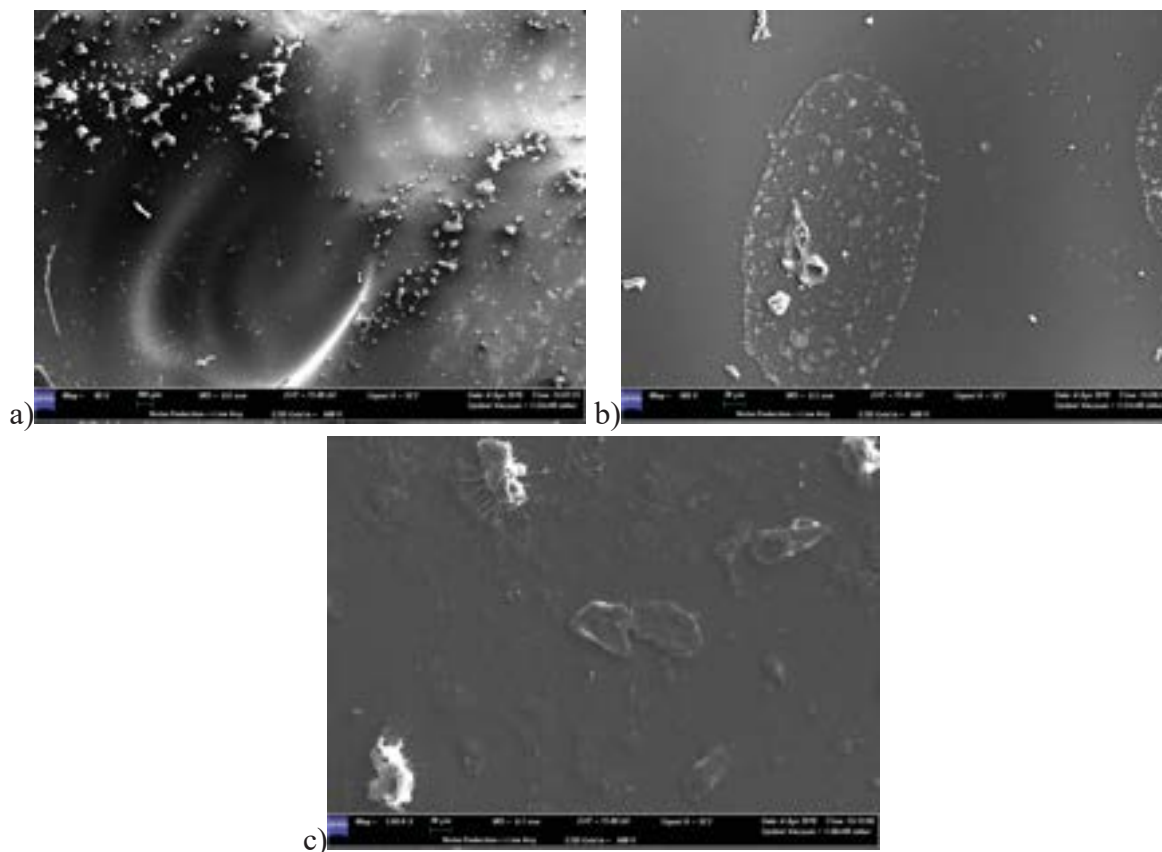


Figura 239 Micrografie SEM dell'allineatore Essix Plastic dopo l'immersione in acqua deionizzata a 37°C per 14 giorni. Ingrandimento 80X, 500X e 1000X, rispettivamente

L'alone che, ad ingrandimento 80X, sembrava cristallino è in realtà costituito da una serie di piccoli depositi di dimensioni diverse e di forma ovale. All'esterno di questi aloni, la superficie presenta altre forme di depositi superficiali e diverse impurezze esterne (Figura 239 b)). Ad un ingrandimento 1000x (Figura 239 c)) si evidenzia la presenza di depositi superficiali, di dimensioni diverse, e di crescite microbiche sulla superficie del campione. La superficie del campione Essix immerso nel vino è mostrata in Figura 240; si presenta prevalentemente liscia con una piccola quantità di impurezze. Ad ingrandimenti maggiori sono osservabili delle cavità di forma allungata probabilmente dovute alla manipolazione del campione. Si osservano inoltre delle piccole bolle interne al materiale, rimaste intrappolate nello stesso durante le fasi di lavorazione, e dei piccoli depositi superficiali esterni al materiale. Rispetto al campione tal quale, in questo allineatore dopo l'immersione in vino, sembra ridursi notevolmente il numero di impurezze presenti in superficie.

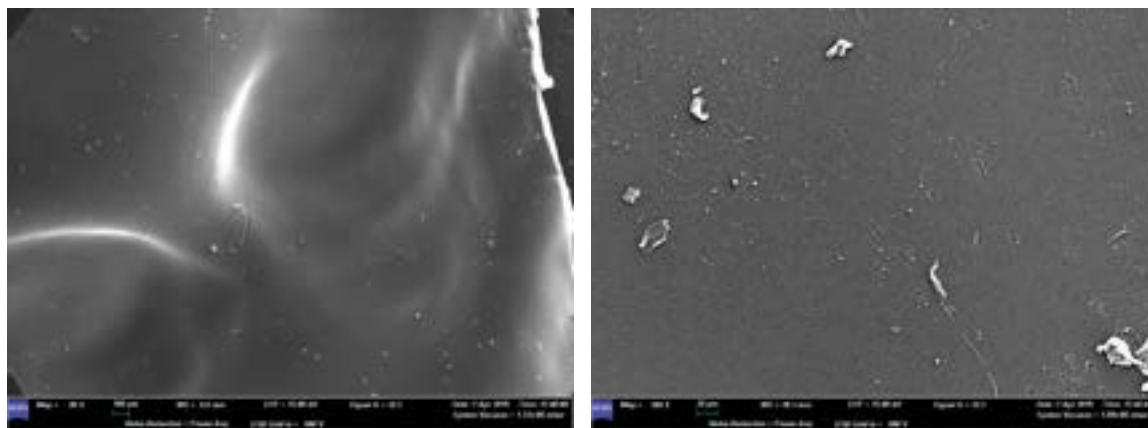


Figura 240 Micrografie SEM dell'allineatore Essix Plastic dopo l'immersione nel vino a 37°C per 14 giorni. Ingrandimento 80X e 500X, rispettivamente

In Figura 241 sono riportate le micrografie SEM del campione Essix immerso nella saliva. Da queste immagini è possibile osservare due regioni diverse del campione: una caratterizzata dalla presenza di cavità e depositi superficiali (Figura 241 a) - b)), l'altra caratterizzata dalla presenza di piccole bolle di saliva che tendono a scoppiare sotto il fascio di elettroni incidenti (Figura 241 c) - d)).

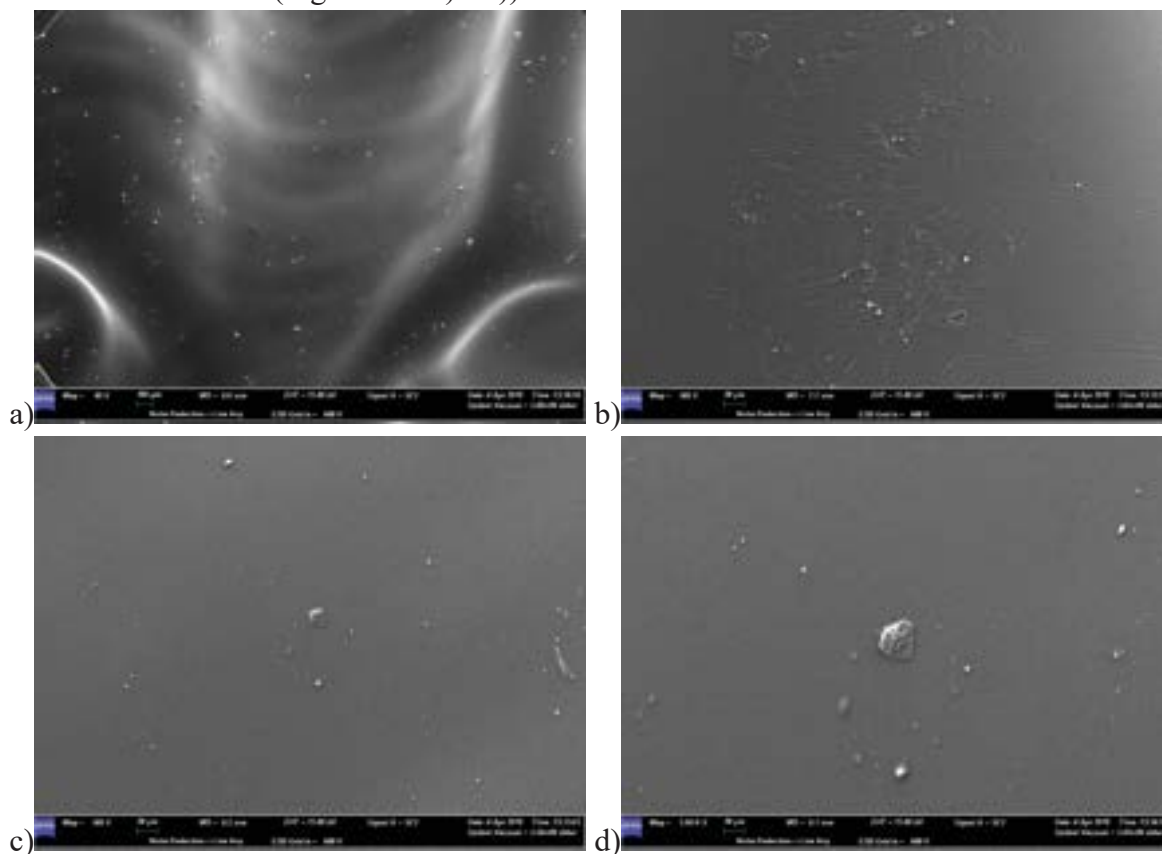


Figura 241 Micrografie SEM dell'allineatore Essix Plastic dopo l'immersione nella saliva artificiale a 37°C per 14 giorni. Ingrandimento 80X (a)), 500X (b) e c)) e 1000X (d))

La superficie del campione, dopo l'immersione nel caffè, appare liscia e senza particolari alterazioni superficiali, se non la presenza di piccole quantità di depositi attribuibili al caffè stesso (Figura 242).

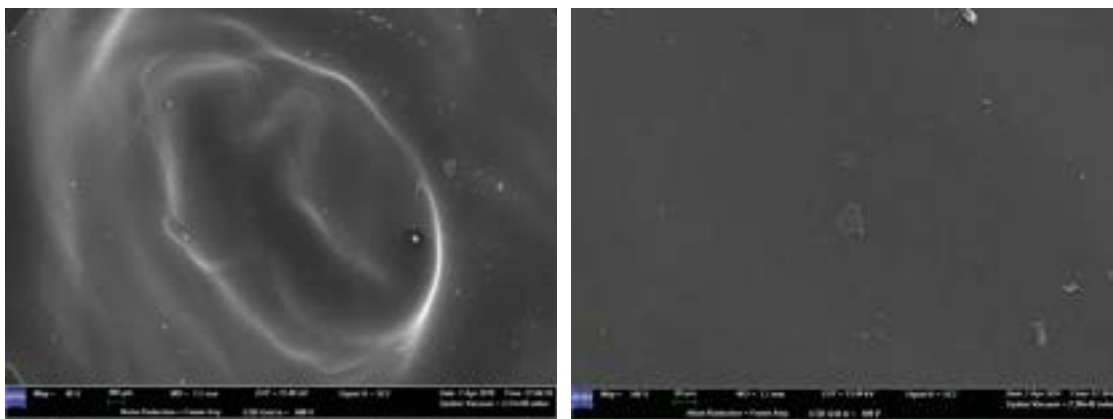


Figura 242 Micrografie SEM dell'allineatore Essix Plastic dopo l'immersione nel caffè a 37°C per 14 giorni. Ingrandimento 80X e 500X, rispettivamente

Dopo l'immersione nella nicotina (Figura 243) la superficie dell'allineatore appare caratterizzata dalla presenza di depositi superficiali di morfologie diverse, attribuibili in parte all'azione della nicotina stessa sull'allineatore, in parte alla formazione di crescite microbiche durante il periodo di immersione nella soluzione colorante.

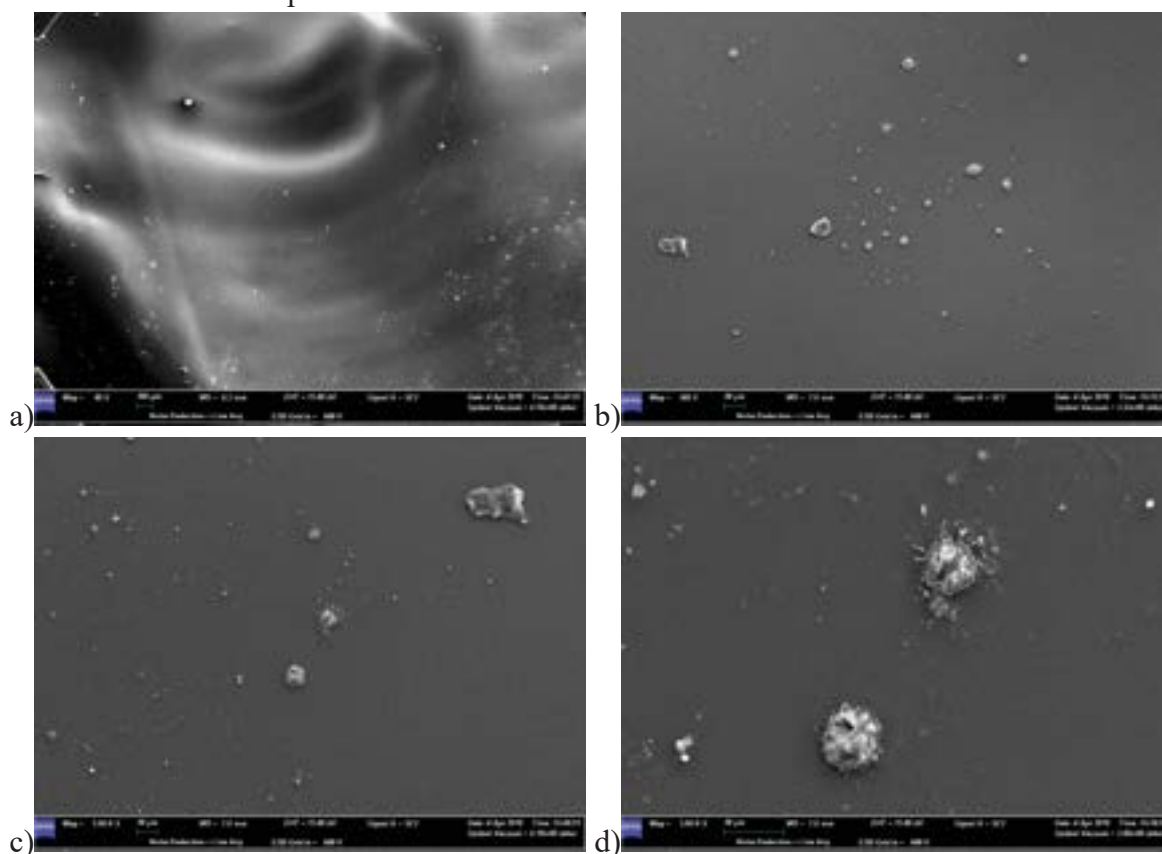


Figura 243 Micrografie SEM dell'allineatore Essix Plastic dopo l'immersione nella nicotina a 37°C per 14 giorni. Ingrandimento 80X (a), 500X (b), 1000X (c) e 3000X (d)

- **Allineatore Ghost Aligner tal quale, dopo l'immersione in acqua deionizzata a 37°C e dopo immersione in soluzioni coloranti**

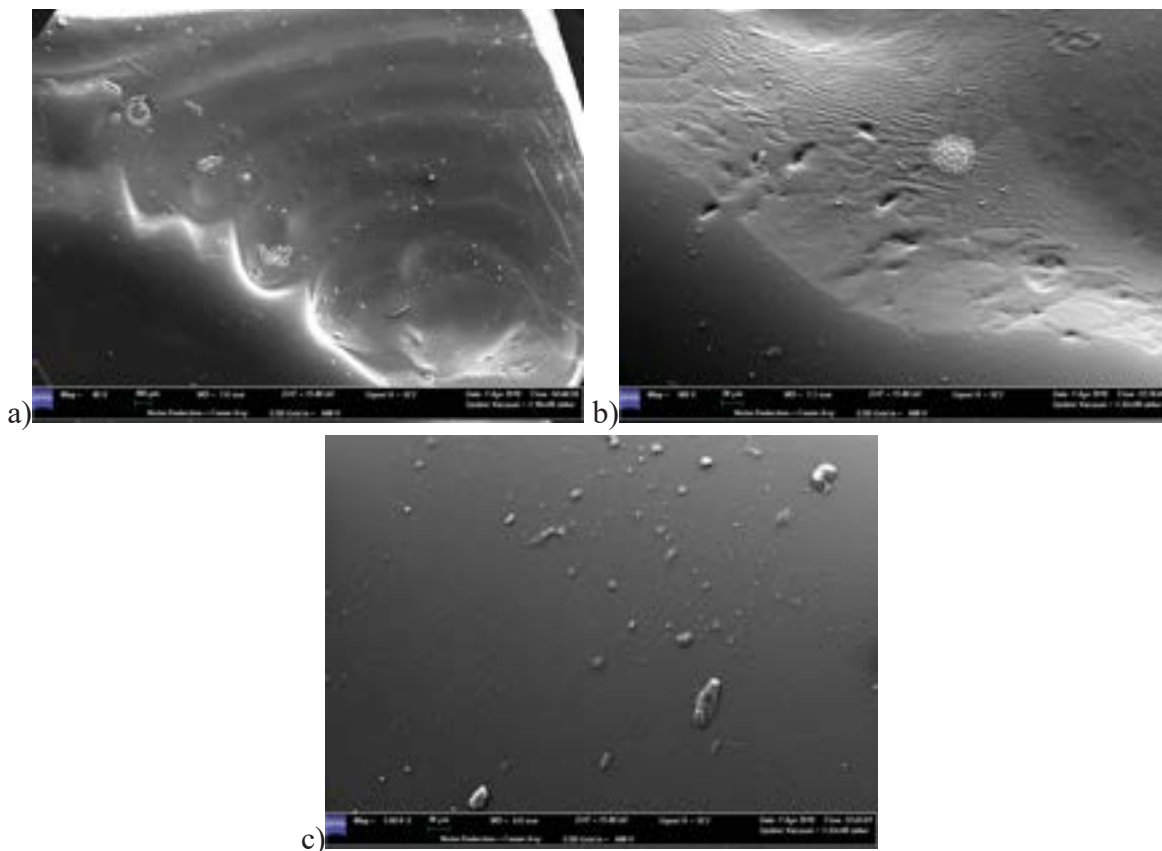


Figura 244 Micrografie SEM dell'allineatore Ghost Aligner tal quale. Ingrandimento 80X, 500X e 1000X, rispettivamente

La superficie del campione Ghost Aligner tal quale mostra delle ondulazioni legate alla deformazione del materiale durante la termoformatura. Si evidenzia la presenza di corpi estranei, depositati nelle cavità del materiale, e di bolle interne al materiale stesso (Figura 244 a)). Nella Figura 244 b) sono ben evidenti le cavità superficiali e la presenza di un deposito cristallino derivante o dai processi di lavorazione o attribuibile alla cristallinità del polimero stesso. L'aspetto rugoso del materiale può essere legato alla deformazione subita con la termoformatura. A maggiori ingrandimenti (Figura 244 c)) si possono osservare delle particolari bolle, nonché la presenza di impurezze superficiali probabilmente legate elettrostaticamente al campione.

La Figura 245 mostra la superficie del campione Ghost Aligner dopo l'immersione in acqua. È evidente la presenza di bolle sulla superficie, di depositi e cavità superficiali.

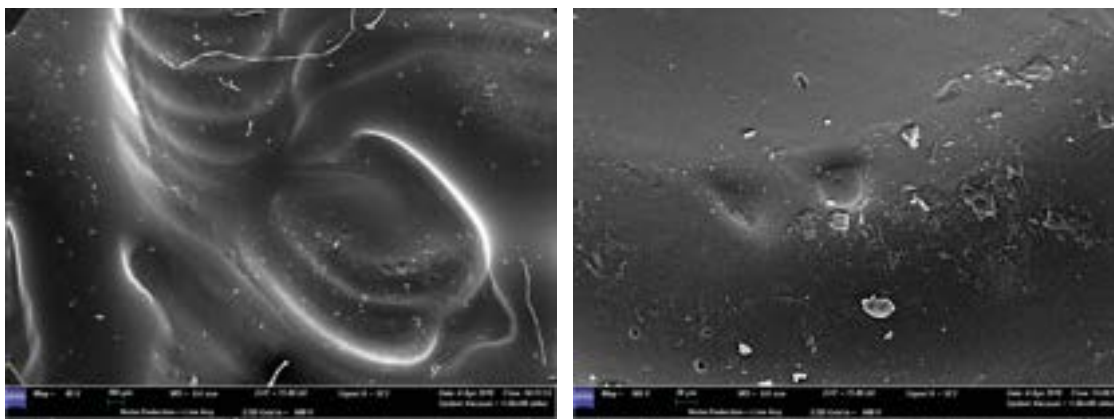


Figura 245 Micrografie SEM dell'allineatore Ghost Aligner dopo l'immersione in acqua deionizzata a 37°C per 14 giorni. Ingrandimento 80X e 500X, rispettivamente

Dopo l'immersione nel vino, Figura 246, la superficie mostra delle piccole fasi finemente disperse accompagnate da cavità e rugosità, quest'ultime più evidenti nell'ingrandimento 500X (Figura 246 b)).

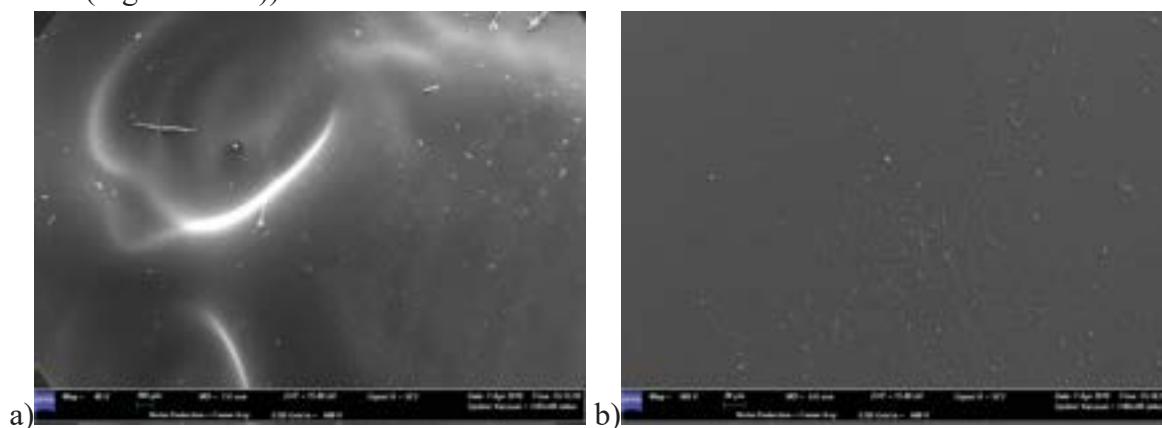


Figura 246 Micrografie SEM dell'allineatore Ghost Aligner dopo l'immersione nel vino a 37°C per 14 giorni. Ingrandimento 80X e 500X, rispettivamente

Nella Figura 247 è osservabile la superficie del campione immerso nella saliva. Si nota una grande quantità di impurezze insieme alla presenza di bolle nel materiale e di depositi. A maggiori ingrandimenti si osserva la presenza di cristalli sul polimero, attribuibili a lavorazioni del materiale o a cristallinità del polimero stesso, e di depositi superficiali (Figura 247 b)). Ripetendo lo stesso ingrandimento su una zona diversa e ingrandendo il particolare evidenziato, si nota la presenza di bolle di saliva di dimensione diversa, che scoppiano sotto il fascio di elettroni (Figura 247 c) - d)). La superficie nel complesso si presenta tuttavia liscia.

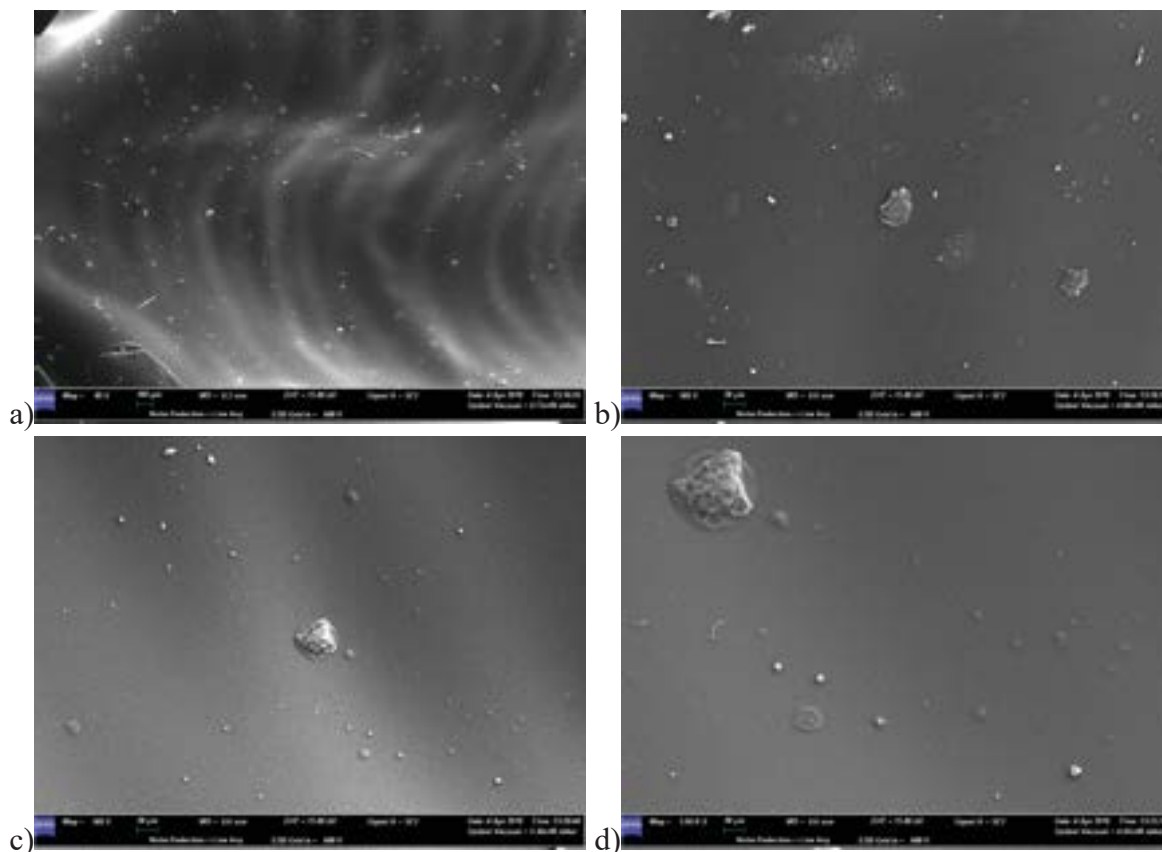


Figura 247 Micrografie SEM dell'allineatore Ghost Aligner dopo l'immersione nella saliva artificiale a 37°C per 14 giorni. Ingrandimento 80X (a), 500X (b) e c), 1000X (d)

La Figura 248 mostra la superficie del campione dopo l'immersione nel caffè. Si osserva la presenza di cavità e di depositi, meglio osservabili ad ingrandimento maggiore. Si può notare anche la classica curvatura dovuta alla deformazione meccanica durante la termoformatura per la realizzazione dell'allineatore.

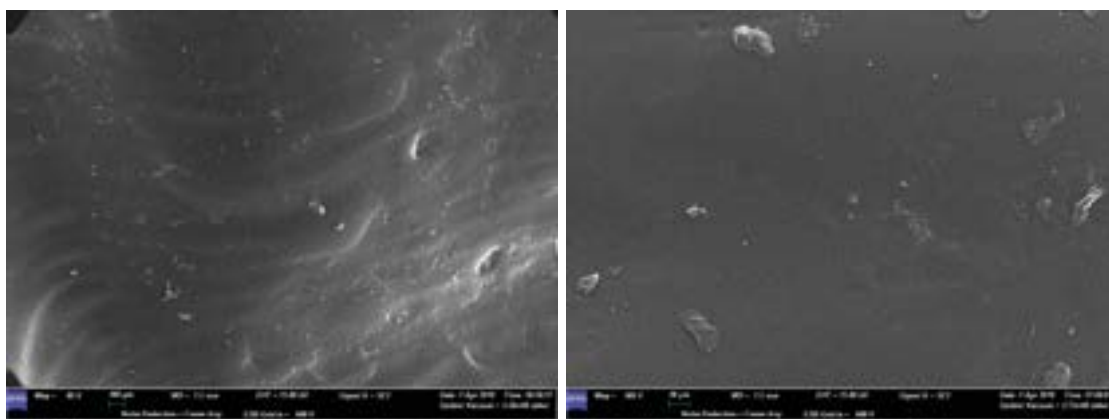


Figura 248 Micrografie SEM dell'allineatore Ghost Aligner dopo l'immersione nel caffè a 37°C per 14 giorni. Ingrandimento 80X e 500X, rispettivamente

La superficie del campione Ghost Aligner dopo l'immersione nella nicotina, mostrata in Figura 249, presenta delle cavità e delle impurezze. Ad ingrandimenti maggiori (Figura 249 b) - c) si osserva la presenza di buchi e di bolle interne al materiale.

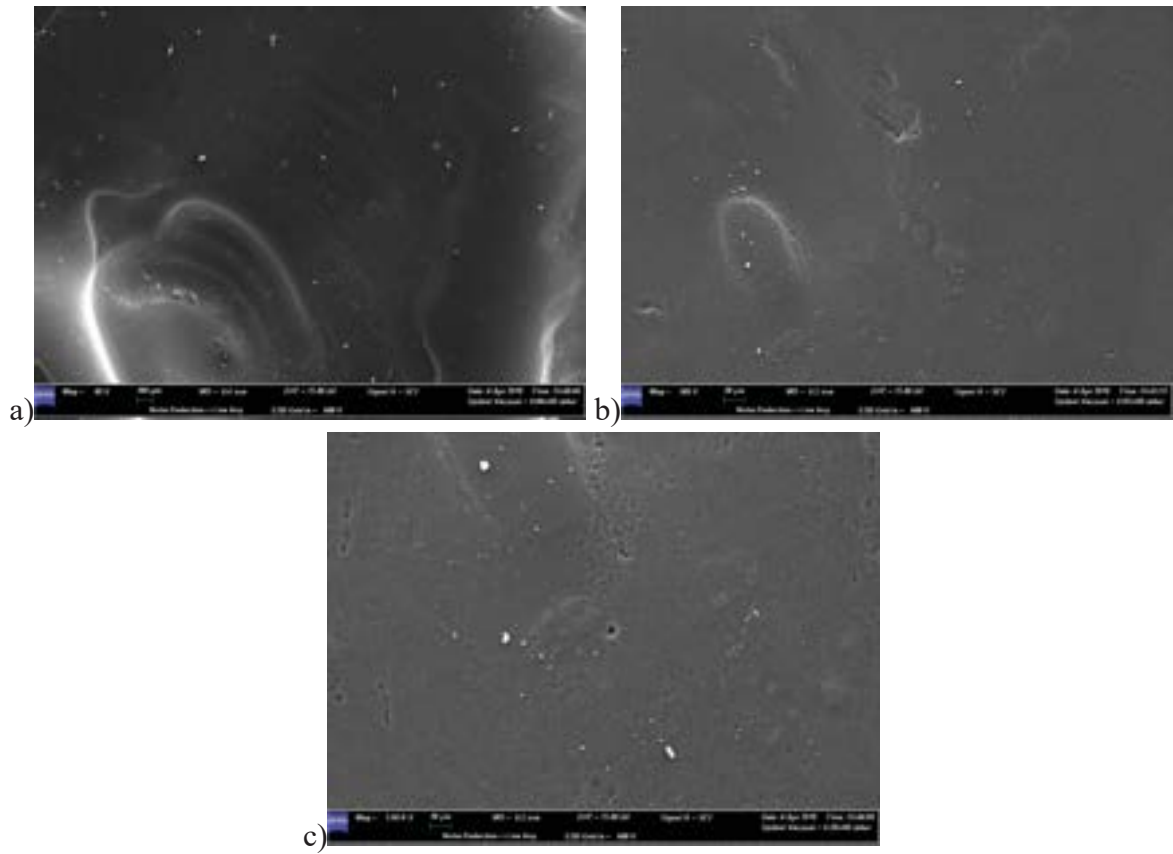


Figura 249 Micrografie SEM dell'allineatore Ghost Aligner dopo l'immersione nella nicotina a 37°C per 14 giorni. Ingrandimento 80X, 500X e 1000X, rispettivamente

- **Allineatore Zendura tal quale, dopo l'immersione in acqua deionizzata a 37°C e dopo immersione in soluzioni coloranti**

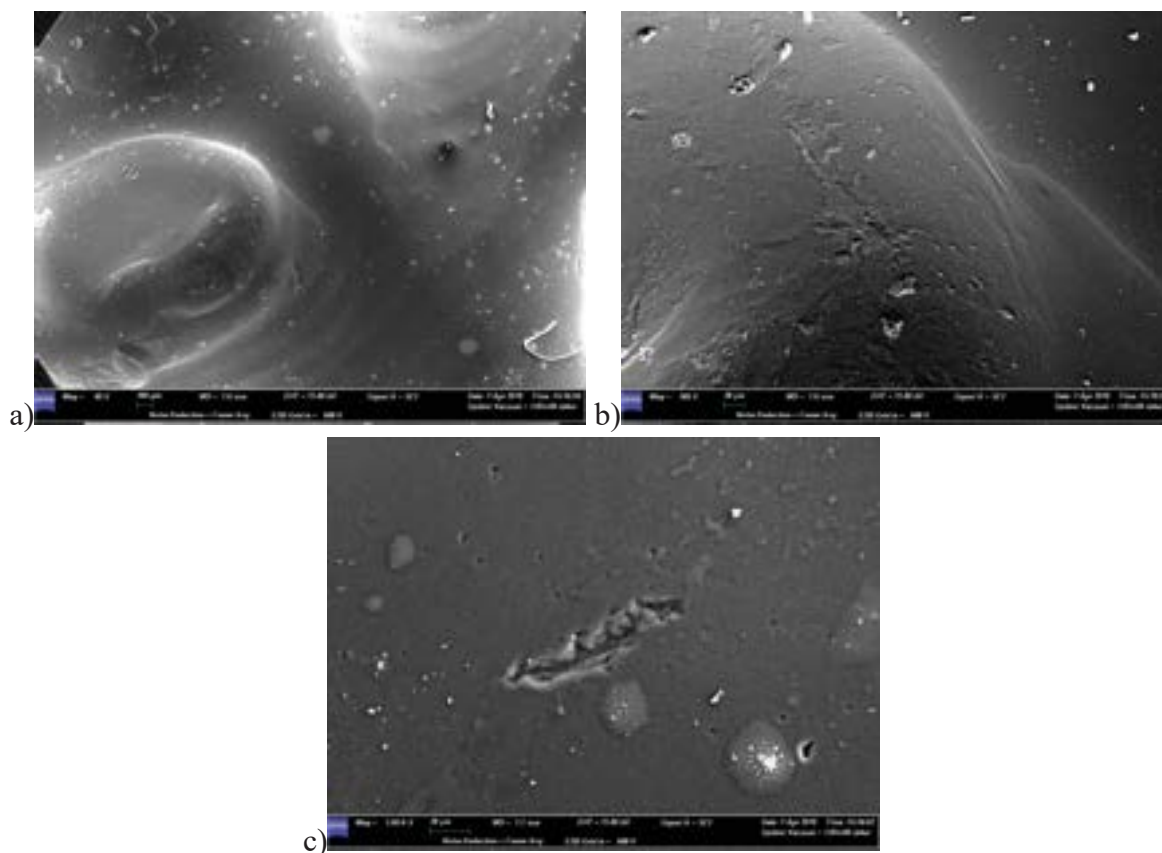


Figura 250 Micrografie SEM dell'allineatore Zendura tal quale. Ingrandimento 80X, 500X e 1000X, rispettivamente

La Figura 250 mostra la superficie del campione Zendura, osservato tal quale. Sono presenti molte impurezze, alcune bolle interne al materiale e delle cavità. Per osservare più in dettaglio la superficie, sono state acquisite immagini ad ingrandimenti 500X e 1000X, riportate in Figura 250 b) - c) da cui si evidenziano i depositi superficiali, le cavità e i buchi presenti nel materiale, nonché la presenza di fasi cristalline che, come detto in precedenza, possono essere attribuite alla cristallinità intrinseca del polimero o a residui di lavorazione. Dopo l'immersione in acqua, la superficie presenta un gran numero di impurezze; si evidenzia la presenza di aloni e di bolle di grandi dimensioni accompagnate da piccolissime bollicine disperse sulla superficie. Ad un ingrandimento maggiore si osservano le bolle ed i residui cristallini, accompagnati dalla presenza di piccoli buchi nel materiale (Figura 251).

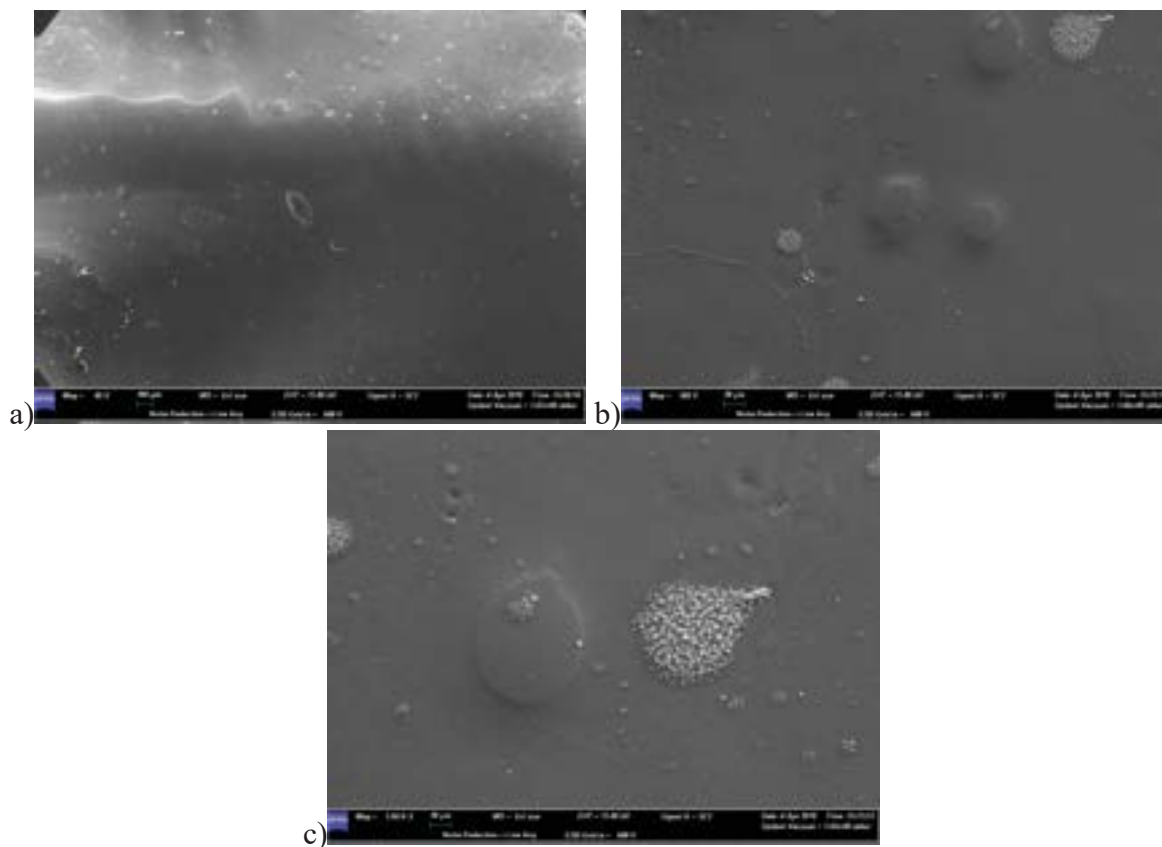


Figura 251 Micrografie SEM dell'allineatore Zendura dopo l'immersione in acqua deionizzata a 37°C per 14 giorni. Ingrandimento 80X, 500X e 1000X, rispettivamente

La Figura 252 mostra la superficie dei campioni Zendura dopo l'immersione de vino. Quello che si osserva è la presenza di cavità e di depositi che, a maggiori ingrandimenti, risultano essere costituiti da particelle esterne posizionate all'interno delle cavità presenti nel materiale. Oltre alle cavità più grandi si possono rilevare dei buchi puntiformi omogeneamente dispersi nel campione.

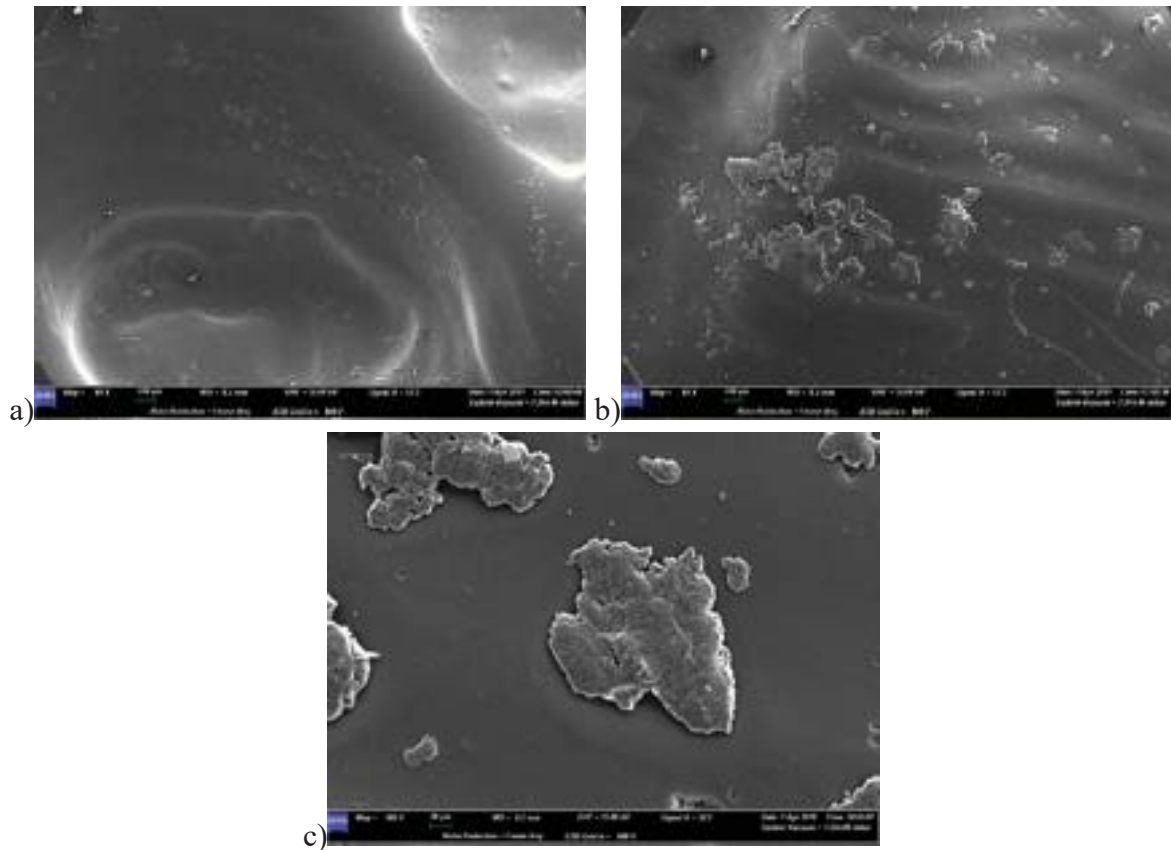


Figura 252 Micrografie SEM dell'allineatore Zendura dopo l'immersione nel vino a 37°C per 14 giorni. Ingrandimento 80X (a) e b)) e 500X (c))

La Figura 253 mostra la superficie dell'allineatore Zendura immerso nella saliva. Si osserva la presenza di impurezze superficiali, bolle e alcuni depositi. Ad ingrandimenti maggiori è possibile scorgere anche dei buchi e alcune bolle collocate al centro delle due micrografie; tali bolle sono da considerarsi interne al materiale e non attribuibili a residui di saliva in quanto, sotto al fascio di elettroni, non si ha lo scoppio delle bolle osservate.

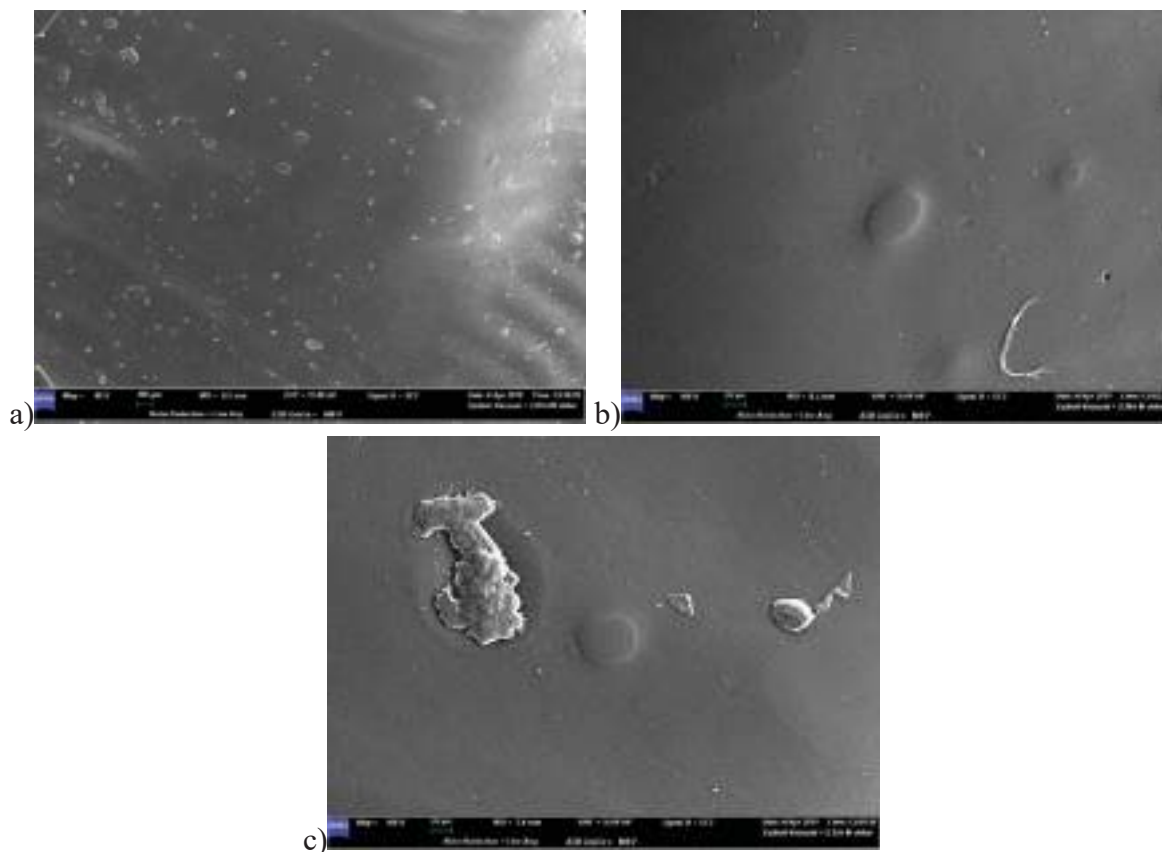


Figura 253 Micrografie SEM dell'allineatore Zendura dopo l'immersione nella saliva artificiale a 37°C per 14 giorni. Ingrandimento 80X (a) e 500X (b) e c)

La Figura 254 mostra come la superficie del campione Zendura, dopo l'immersione nel caffè, è ricca di impurezze, con alcuni depositi e bolle. Si evidenziano anche alcune superfici più "ondulate", probabilmente dovute alla deformazione meccanica del materiale durante la termoformatura. Ad ingrandimento 500X si osservano meglio i depositi, le cavità e le bolle presenti. Spostandoci in un'altra zona del campione, Figura 254 c), è stata trovata una grande quantità di depositi cristallini interni al materiale che sembrano essere attribuibili ad una cristallinità intrinseca del polimero.

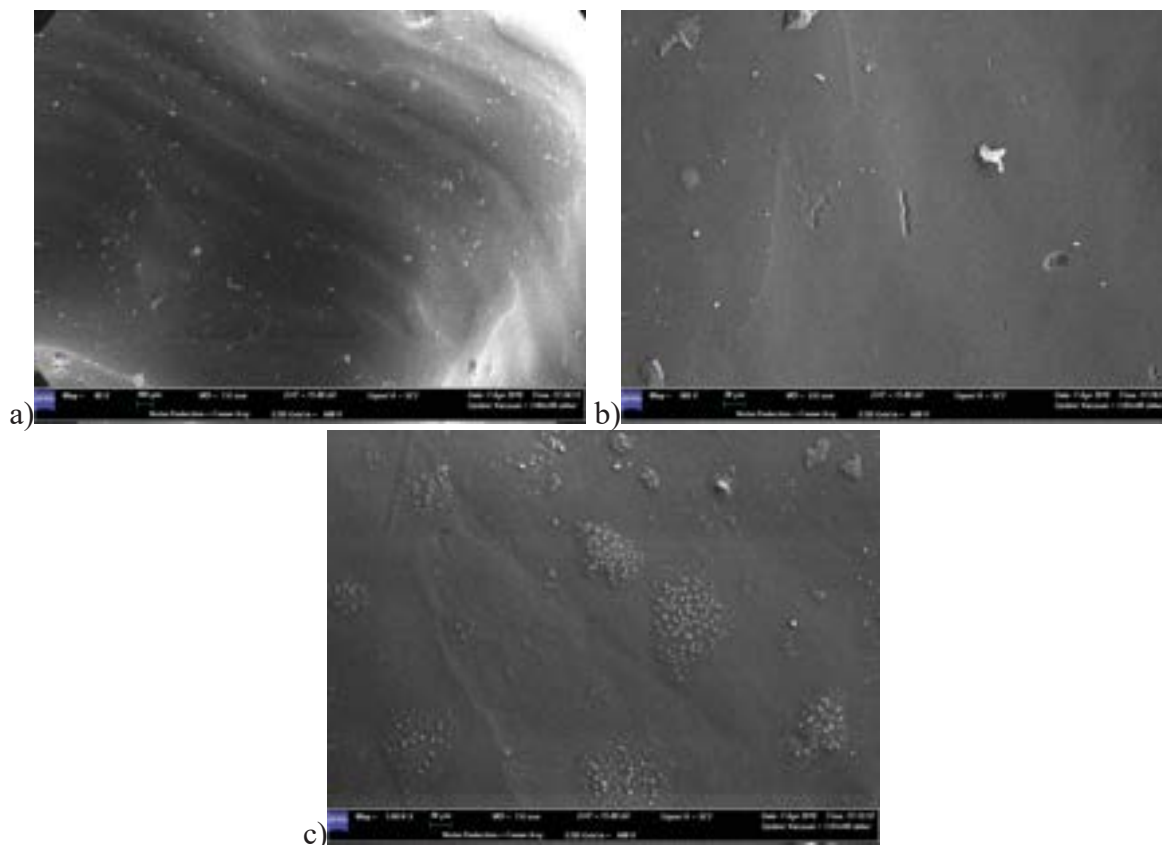


Figura 254 Micrografie SEM dell'allineatore Zendura dopo l'immersione nel caffè a 37°C per 14 giorni. Ingrandimento 80X, 500X e 1000X, rispettivamente

La Figura 255 mostra la superficie del campione Zendura dopo l'immersione nella nicotina; sono anche qui rilevabili una notevole quantità di impurezze e depositi, localizzati soprattutto nelle zone più "ondulate". Ad ingrandimenti maggiori si nota come tali depositi non sono solo quelli classici, osservati fin'ora, ma si notano delle particelle sferiche assimilabili probabilmente a crescite microbiche (Figura 255 b)). In particolare, si è effettuato un ingrandimento maggiore su tali ipotetiche crescite microbiche, che sembrano costituite da tante piccole unità sferiche associate tra loro a formare l'unità più grande (Figura 255 c)).

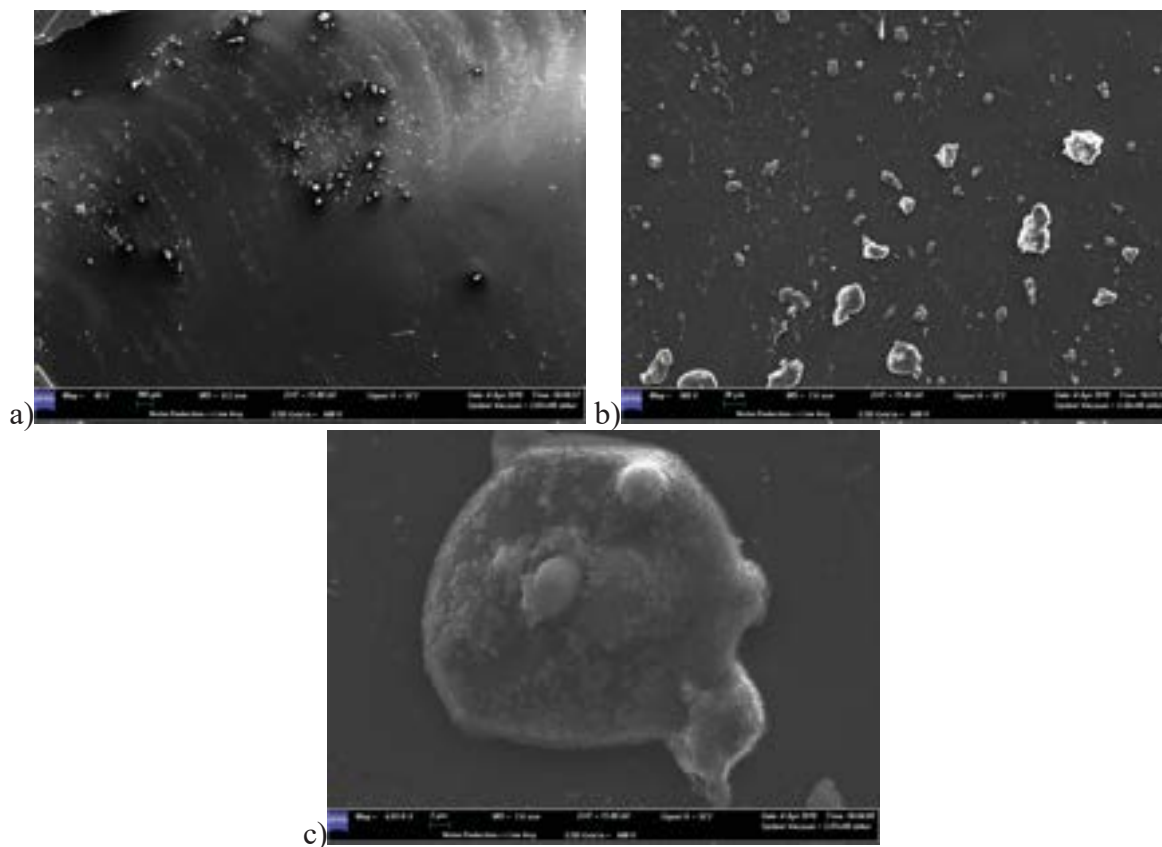


Figura 255 Micrografie SEM dell'allineatore Zendura dopo l'immersione nella nicotina a 37°C per 14 giorni. Ingrandimento 80X, 500X e 4950X, rispettivamente

Bibliografia

- [1] C.-L. Liu et al., **Colour stabilities of three types of orthodontic clear aligners exposed to staining agents**, *International Journal of Oral Science* 2016, 8, 246-253
- [2] S.-H. Hwang, **Thermal and mechanical properties of amorphous copolyester (PETG)/LCP blends**, *European Polymer Journal* 1999, 35, 1439-1443.
- [3] Chengtao Yu, Qing Xie, Yongzhong Bao, Guorong Shan and Pengju Pan, **Crystalline and Spherulitic Morphology of Polymers Crystallized in Confined Systems**, *Crystals* 2017, 7, 147
- [4] E. Pirzadeh, A. Zadhoush, M. Haghghat, **Hydrolytic and Thermal Degradation of PET Fibers and PET Granule: The Effects of Crystallization, Temperature, and Humidity**, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 106, 1544–1549 (2007)
- [5] Ning ZHANG, Yuxing BAI, Xuejia DING and Yu ZHANG, **Preparation and characterization of thermoplastic materials for invisible orthodontics**, *Dental Materials Journal* 2011; 30(6): 954–959
- [6] Tingting Chen, Guodong Jiang, Guoyu Li, Zhipeng Wu and Jun Zhang, **Poly(ethylene glycol-co-1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate) random copolymers: effect of copolymer composition and microstructure on the thermal properties and crystallization behaviour**, *RSC Adv.*, 2015, 5, 60570–60580
- [7] Alline Birra Nolasco Fernandes, Antonio Carlos Oliveira Ruellas, Marcus Vinicius Almeida Araujo, Eduardo Franzotti Sant'Anna and Carlos Nelson Elias, **Assessment of exogenous pigmentation in colourless elastic ligatures**, *Journal of Orthodontics*, Vol. 41, 2014, 147–151
- [8] Anca Axante, Cristina Teodora Preoteasa, Alexandra Dumitrescu, **color variation assessment of esthetic braces**, *Romanian Journal of Oral Rehabilitation*, Vol. 6, No. 4, October - December 2014
- [9] A. Boubakri, K. Elleuch, N. Guermazi, H.F. Ayedi, **Investigations on hygrothermal aging of thermoplastic polyurethane material**, *Materials and Design* 30 (2009) 3958–3965
- [10] Roberta Condo', Luca Pazzini, Loredana Cerroni, Guido Pasquantonio, Giuseppina Lagana', Alessandro Pecora, Valentina Mussi, Antonio Rinaldi, Barbara Mecheri, Silvia Licoccia And Luca Maiolo, **Mechanical properties of “two generations” of teeth aligners: Change analysis during oral permanence**, *Dental Materials Journal* 2018
- [11] Luca Lombardo, Angela Arreghini, Roberta Maccarrone, Anna Bianchi, Santo Scalia and Giuseppe Siciliani, **Optical properties of orthodontic aligners—spectrophotometry analysis of three types before and after aging**, *Progress in Orthodontics* (2015) 16:41
- [12] Graziella Trovati, Edgar Ap Sanches, Salvador Claro Neto, Yvonne P. Mascarenhas, Gilberto O. Chierice, **Characterization of Polyurethane Resins by FTIR, TGA, and XRD**, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 115, 263–268 (2010)
- [13] John Coates, *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers (Ed.) Copyright Ó John Wiley & Sons Ltd
- [14] Tingting Chen, Jun Zhang and Hongjun You, **Photodegradation behavior and mechanism of poly(ethylene glycol-co-1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate) (PETG) random copolymers: correlation with copolymer composition**, *RSC Adv.*, 2016, 6, 102778–102790
- [15] **Dentistry- Base polymers, BS EN ISO 20795-2:2013**

Capitolo 5

Discussione dei risultati

Tutte le analisi condotte sui materiali a nostra disposizione, sia sui dischi che sugli allineatori ottenuti a seguito delle operazioni di termoformatura, hanno permesso di evidenziare delle differenze non solo tra i materiali delle diverse marche ma anche tra diversi campioni della stessa marca o della stessa tipologia nominale di materiale.

In particolare, la diffrazione a raggi X ci ha permesso non solo di confermare che i due polimeri che costituiscono i dischi preformati sono il PETG (per i campioni Erkodur, Essix Plastic e Ghost Aligner) ed il PU (per il campione Zendura), ma anche di evidenziare come cambi il grado di cristallinità sia tra i campioni di PETG e di PU che tra i diversi campioni di PETG. In particolare, il grado di cristallinità di ciascun campione risulta influenzato dal processo di termoformatura a cui sono sottoposti i dischi per ottenere gli allineatori finali. Infatti, confrontando i grafici XRD riportati in Figura 256, riferiti sia ai dischi preformati che agli allineatori, è possibile notare come tutti gli spettri siano tra loro simili, in relazione al polimero di base. Quello che cambia negli spettri degli allineatori rispetto ai dischi, e quindi a seguito della termoformatura, è l'intensità del picco principale e il valore della larghezza a metà altezza, *FWHM*, come riportato in Tabella 76.

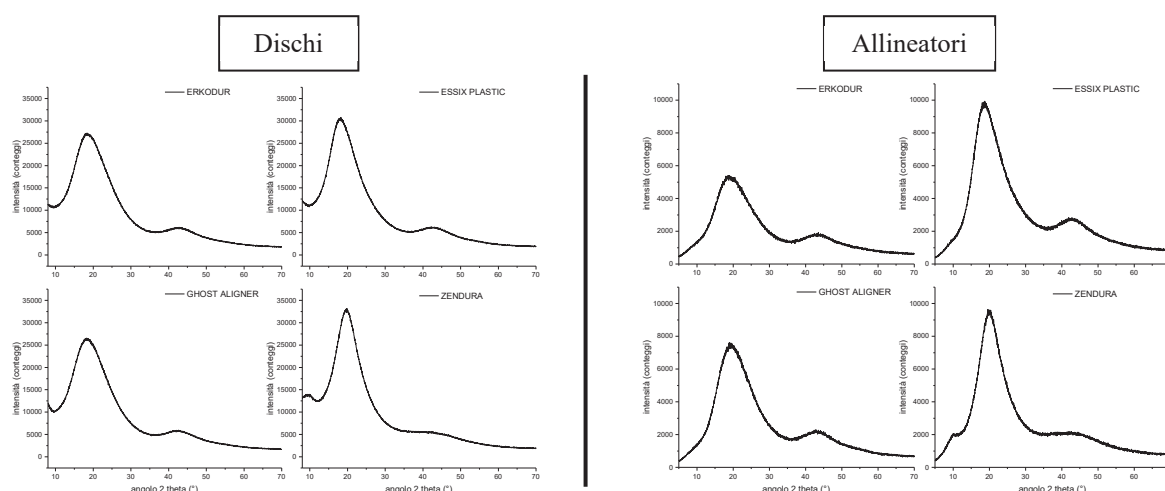


Figura 256 Pattern XRD dei dischi (a sinistra) e degli allineatori (a destra)

Campione	Erkodur	Essix Plastic	Ghost Aligner	Zendura
FWHM Dischi (2θ)	9.643°	8.148°	9.695°	6.313°
FWHM Allineatori (2θ)	11.315°	9.188°	10.345°	7.727°
Aumento Carattere amorfo	+15%	+11%	+6%	+18%

Tabella 76 Valore della larghezza a metà altezza *FWHM* per i dischi e gli allineatori. Valutazione dell'aumento di carattere amorfo dei campioni

Dall'analisi dei risultati ottenuti, possiamo dire che tra tutti i dischi il materiale più cristallino è Zendura, poiché caratterizzato da un minor valore di *FWHM*, seguito da Essix Plastic, Erkodur e Ghost Aligner. Dopo la termoformatura, ovvero negli allineatori, è possibile notare per tutte le marche un aumento del carattere amorfo variabile dal 6% per il campione Ghost Aligner, all'11% e 15% per Essix Plastic ed Erkodur rispettivamente, fino al 18% per il campione Zendura. Comunque, confrontando tutti gli allineatori tra loro, il campione Zendura rimane sempre il più cristallino, seguito da Essix Plastic, Ghost Aligner ed Erkodur.

Avere a seguito della termoformatura un aumento della percentuale di carattere amorfo può rappresentare un aspetto positivo, in quanto ad una minore cristallinità corrisponde una maggiore trasparenza, proprietà richiesta per l'uso degli allineatori in campo ortodontico. Dalla spettroscopia infrarossa FTIR-ATR, si è avuta conferma dei risultati ottenuti dalla diffrattometria a raggi X, circa la natura dei polimeri di base che caratterizzano i dischi delle diverse marche. A differenza di quanto osservato mediante XRD, tuttavia, a seguito della termoformatura non si osservano particolari variazioni negli spettri di assorbimento dei gruppi funzionali del polimero, che risultano infatti invariati nel confronto tra dischi ed allineatori, come si può osservare nella Figura 257.

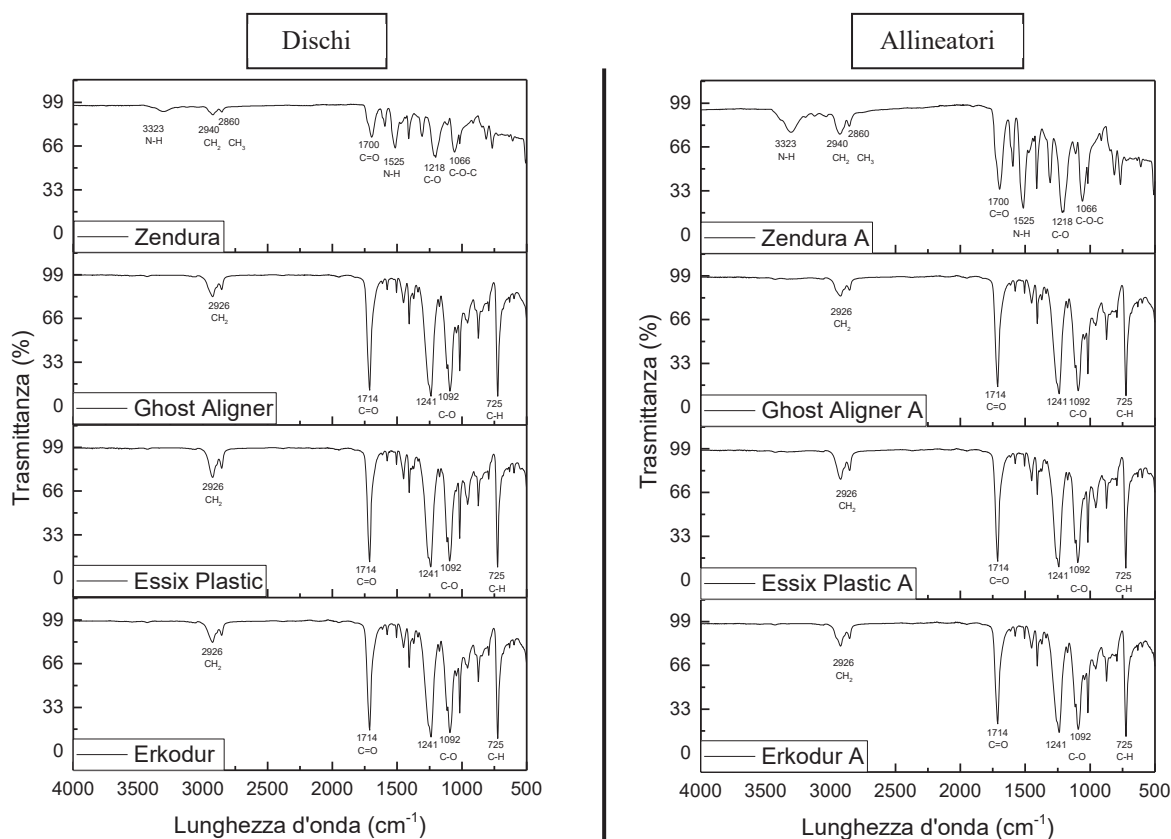


Figura 257 Spettri di assorbimento FTIR-ATR per i dischi (a sinistra) e gli allineatori (a destra)

Le proprietà ottiche di trasparenza, requisito fondamentale per l'impiego di un materiale polimerico in campo ortodontico, sono valutate per tutti i campioni mediante la spettrofotometria UV-visibile; in particolare, sono stati esaminati sia i dischi che gli allineatori, al fine di valutare le eventuali variazioni in termini di assorbanza, a seguito della termoformatura.

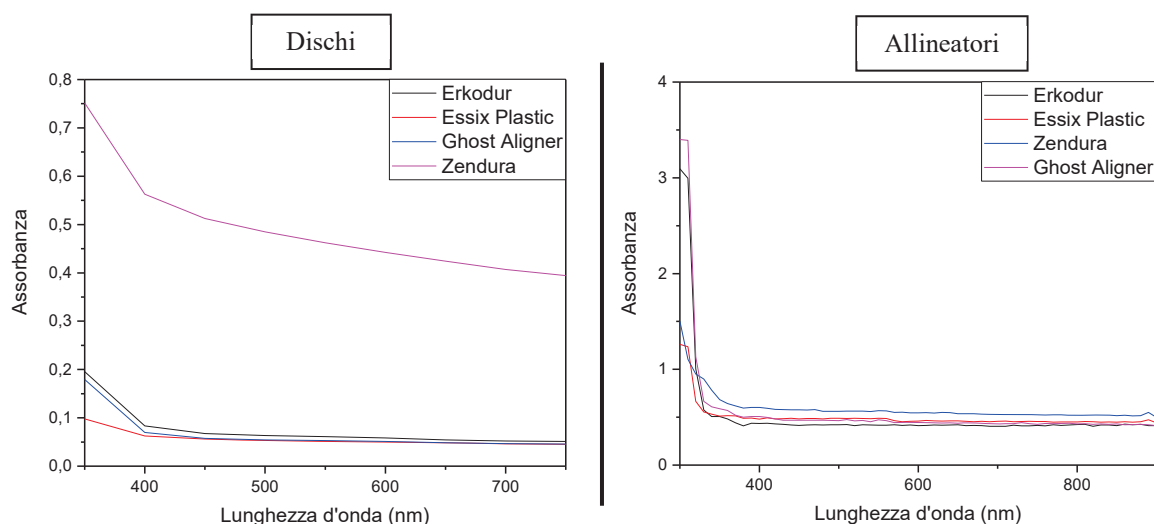


Figura 258 Curve dell'assorbanza per i dischi (a sinistra) e gli allineatori (a destra)

Dall'analisi dei risultati ottenuti (Figura 258) è possibile notare come la termoformatura influenza la trasparenza dei campioni. In particolare, dopo la termoformatura mentre i campioni di PETG mostrano valori confrontabili dell'assorbanza, il campione Zendura con la termoformatura diminuisce notevolmente la sua assorbanza, diventando trasparente e raggiungendo valori paragonabili ai restanti campioni a base di PETG. Per quanto riguarda i campioni Essix Plastic, Erkodur e Ghost Aligner, la trasparenza varia tra disco ed allineatore: infatti, per i dischi quello più trasparente è Essix Plastic, seguito da Ghost Aligner ed Erkodur, mentre per gli allineatori quello più trasparente è Erkodur, seguito da Essix e Ghost. A seguito della termoformatura, quindi, si assiste ad un'inversione del comportamento tra Erkodur ed Essix Plastic.

Anche la stabilità colorimetrica risulta influenzata dalla termoformatura. In accordo con i dati riportati in Figura 259, infatti, prima della termoformatura le alterazioni colorimetriche si registrano soprattutto a seguito dell'immersione dei dischi nelle soluzioni coloranti di vino e caffè. A seguito della termoformatura, invece, in tutti gli allineatori si osservano evidenti variazioni di colore, indipendentemente dalla soluzione colorante di immersione. Probabilmente, con la termoformatura si ottengono superfici migliori a livello di proprietà ottiche (ovvero di trasparenza) ma più sottili e meno lisce, generando così una maggiore interazione con i pigmenti coloranti che tendono a rimanere più facilmente adesi sulla superficie stessa.

Sono state valutate le proprietà ottiche prima e dopo le immersioni nelle soluzioni coloranti, sia per i dischi che per gli allineatori (Figura 260). Secondo quanto precedentemente riportato in Figura 258, già per i materiali tal quali, a seguito della termoformatura, i valori dell'assorbanza risultavano più alti. Questa tendenza si riscontra anche dopo l'immersione nelle soluzioni coloranti, poiché le variazioni nell'assorbanza che si registrano sono molto più evidenti per gli allineatori che per i dischi.

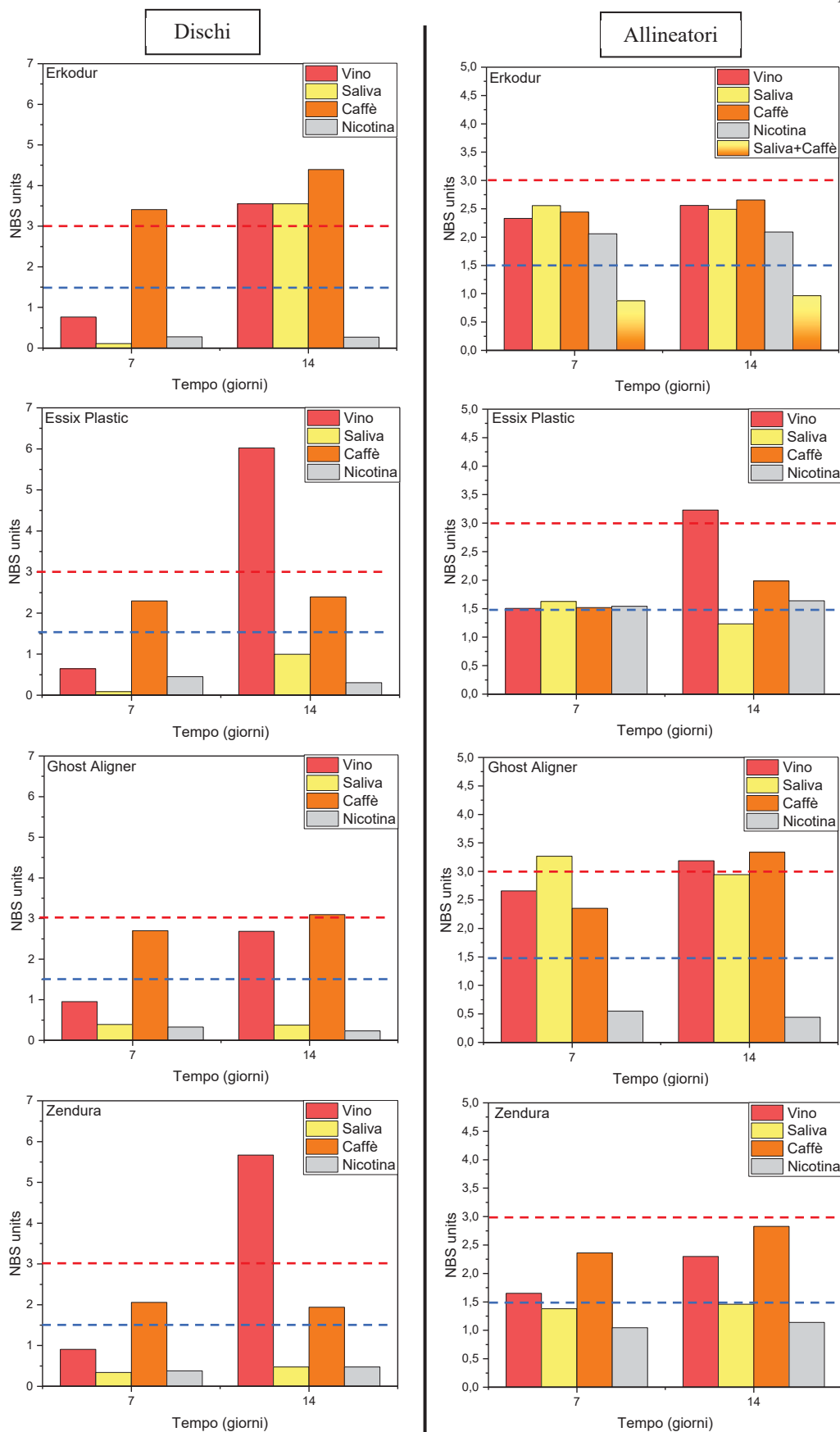


Figura 259 Unità NBS dei dischi (a sinistra) e degli allineatori (a destra) nelle diverse soluzioni coloranti

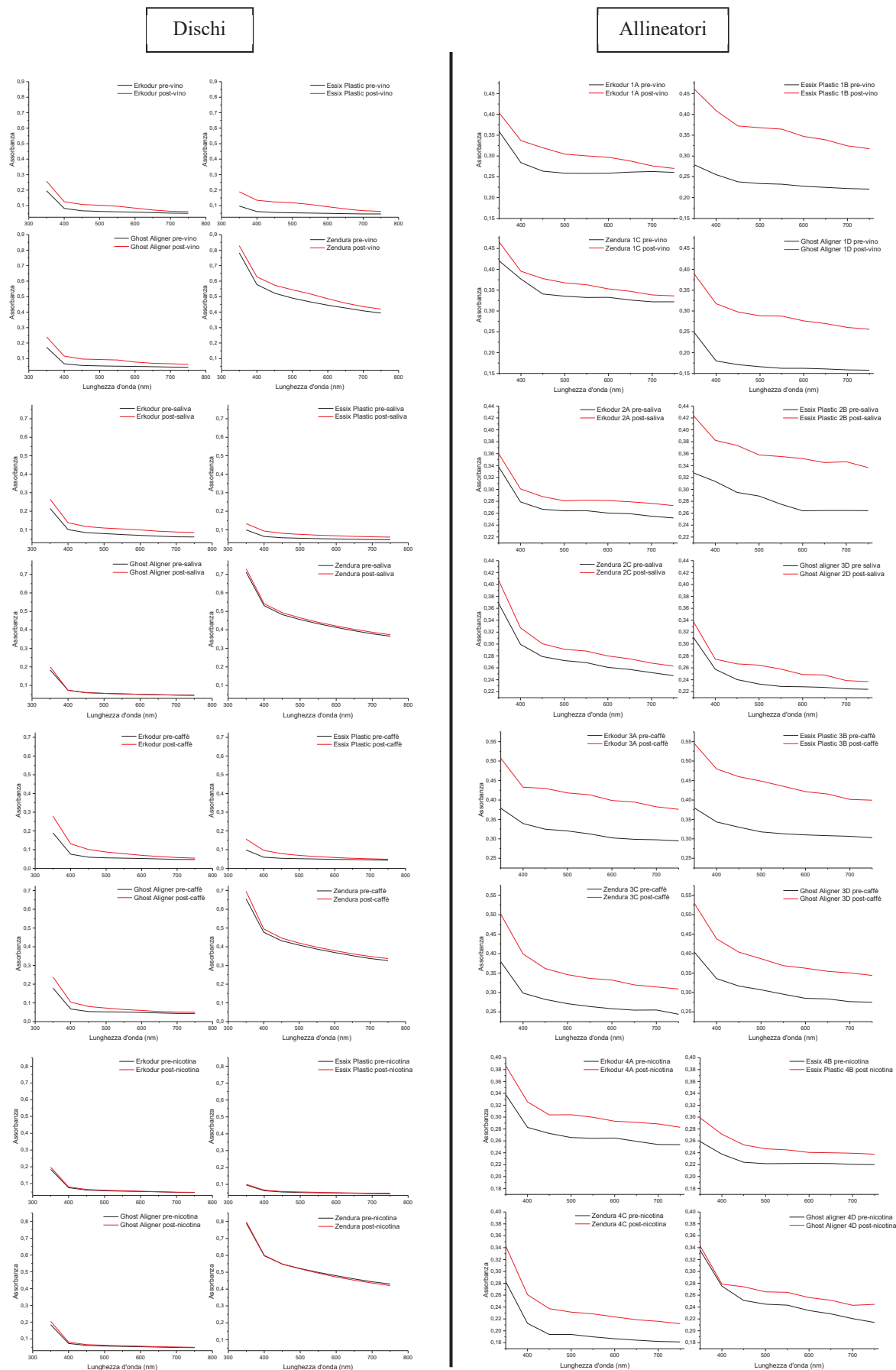


Figura 260 Curve dell'assorbanza prima e dopo le immersioni in soluzioni coloranti per i dischi (a sinistra) e gli allineatori (a destra)

Molto importante è valutare la stabilità dimensionale dei campioni durante la sua permanenza in acqua, soprattutto perché le variazioni nelle dimensioni dell'allineatore (fenomeno di *swelling*) all'interno del cavo orale devono essere evitate e/o ridotte. Sono state condotte in tal senso le prove di assorbimento di acqua a 37°C per dischi ed allineatori, riportate a confronto nella Figura 261, proprio per studiare l'effetto della termoformatura sulla quantità di acqua assorbita da ciascun polimero.

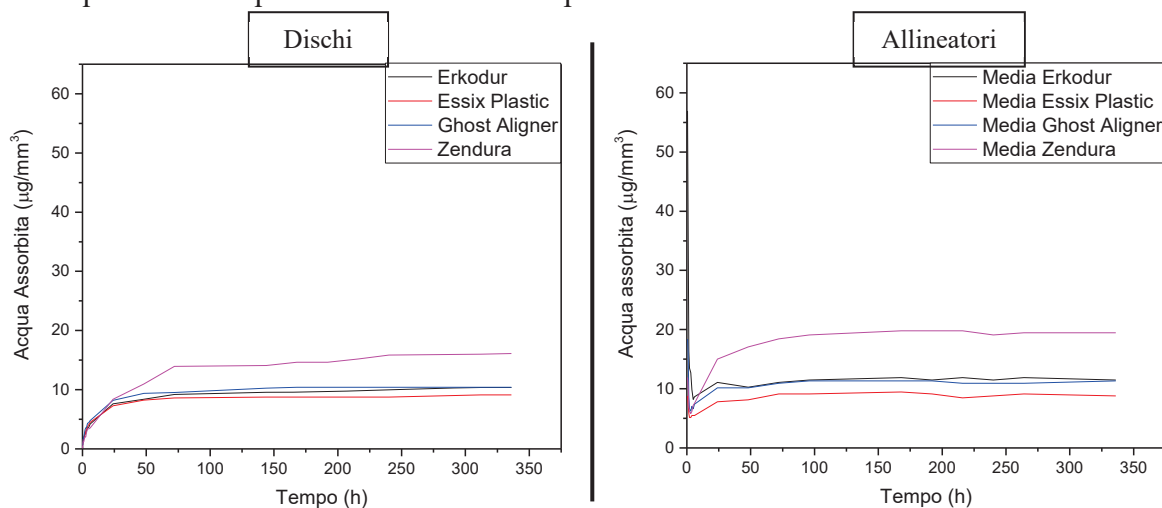


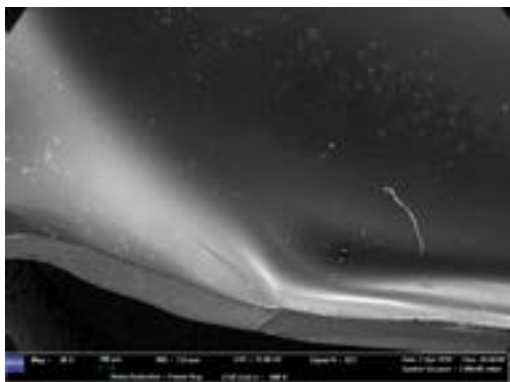
Figura 261 Curve di assorbimento di acqua a 37°C per i dischi (a sinistra) e gli allineatori (a destra)

Dalla Figura 261 si osserva che le curve relative ai dischi preformati, indipendentemente dalla marca del campione scelto, presentano lo stesso andamento di tipo iperbolico, raggiungendo dopo circa 50h di immersione in acqua un valore di saturazione. Negli allineatori dopo la termoformatura, invece, si osserva un transitorio iniziale, assente nei dischi, legato probabilmente al passaggio degli allineatori dalla temperatura di laboratorio (20°C) alla temperatura di prova (37°C) e al tempo necessario all'allineatore per portarsi tutto alla temperatura di 37°C. Nei dischi probabilmente si ha un aumento rapido e omogeneo della temperatura da 20°C a 37°C e quindi non si evidenzia la presenza del transitorio. La quantità di acqua assorbita dai campioni sembra variare leggermente dopo la termoformatura in quanto si raggiungono valori di saturazione poco più alti per gli allineatori rispetto ai dischi.

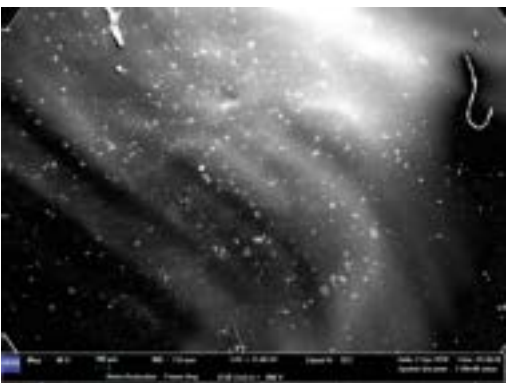
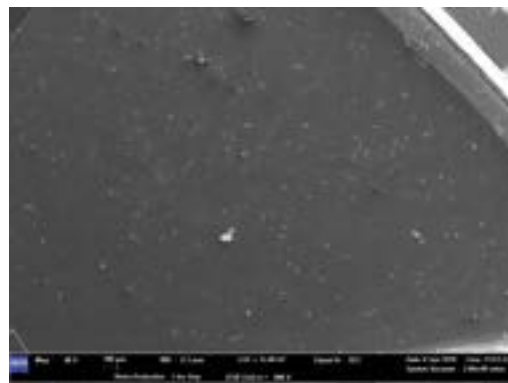
Mediante le indagini di microscopia elettronica a scansione SEM-FEG, è stato possibile osservare la superficie dei campioni tal quali, sia a livello di dischi che di allineatori, per capire se la termoformatura ha avuto qualche influenza anche sulla morfologia della superficie dei campioni stessi. In Figura 262 sono riportate le micrografie riferite ai dischi e agli allineatori di ciascuna marca.

Dischi tal quali

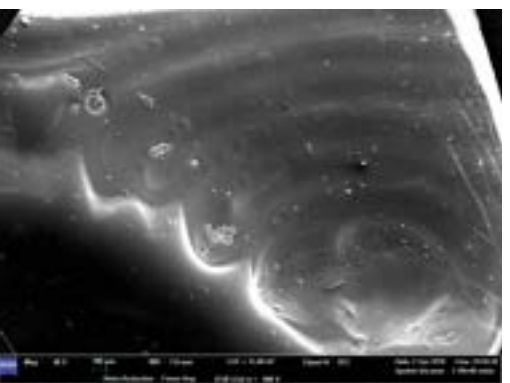
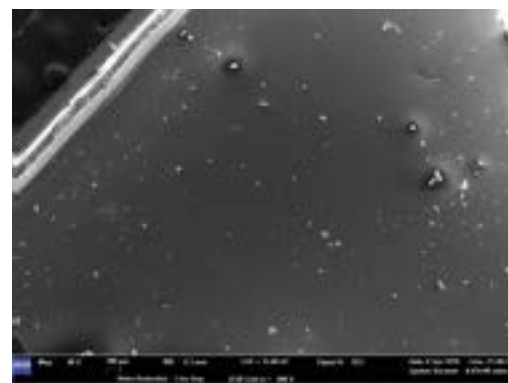
Allineatori tal quali



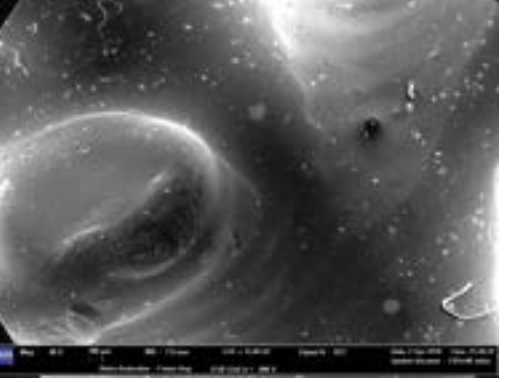
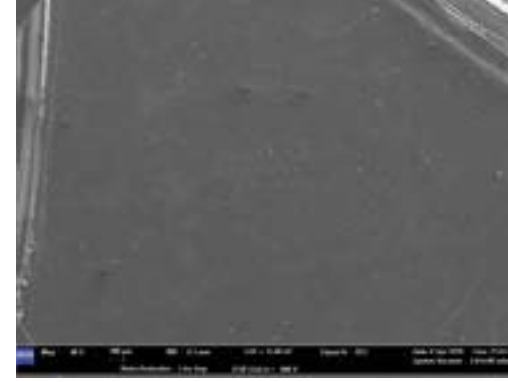
Erkodur



Essix Plastic



Ghost Aligner



Zendura

Figura 262 Micrografie SEM per dischi (a sinistra) ed allineatori (a destra). Ingrandimento 80X

Con la termoformatura per tutti i campioni si osserva un aumento del numero di impurezze presenti sulla superficie, dovuto probabilmente ad una maggiore attrazione elettrostatica della superficie stessa verso tutti i corpi estranei. In particolare, è possibile notare che:

- L'allineatore Erkodur mostra una superficie molto più ricca di impurezze rispetto al disco di partenza, che invece si presenta liscio e regolare.
- Sull'allineatore Essix Plastic si trovano, dopo la termoformatura, depositi cristallini e impurezze di dimensione minore rispetto al disco di partenza, che presentava anch'esso diverse impurezze. La superficie dell'allineatore si presenta, inoltre, più rugosa e meno regolare rispetto al disco di partenza.
- L'allineatore Ghost Aligner, oltre ad una superficie più irregolare legata probabilmente al processo di termoformatura, presenta un aumento sia delle impurezze che del numero di bolle visibili in superficie.
- Il campione Zendura, che già nel disco preformato mostrava una discreta rugosità superficiale, a seguito della termoformatura rivela una superficie con diversi "avvallamenti", legati al processo di termoformatura stesso, oltre che una notevole quantità di bolle e di depositi superficiali.

In definitiva, è possibile affermare che la termoformatura influisce in maniera differente sulla morfologia del campione, in relazione sia al polimero di base che si deformerà in maniera diversa sia alla procedura e alle condizioni vigenti durante la termoformatura vera e propria.

A seguito dell'immersione degli allineatori in acqua deionizzata a 37°C per 14 giorni, si è riscontrata un'interazione tra polimero e acqua che ha generato un aumento notevole delle impurezze, delle bolle e dei depositi presenti sulla superficie degli allineatori stessi.

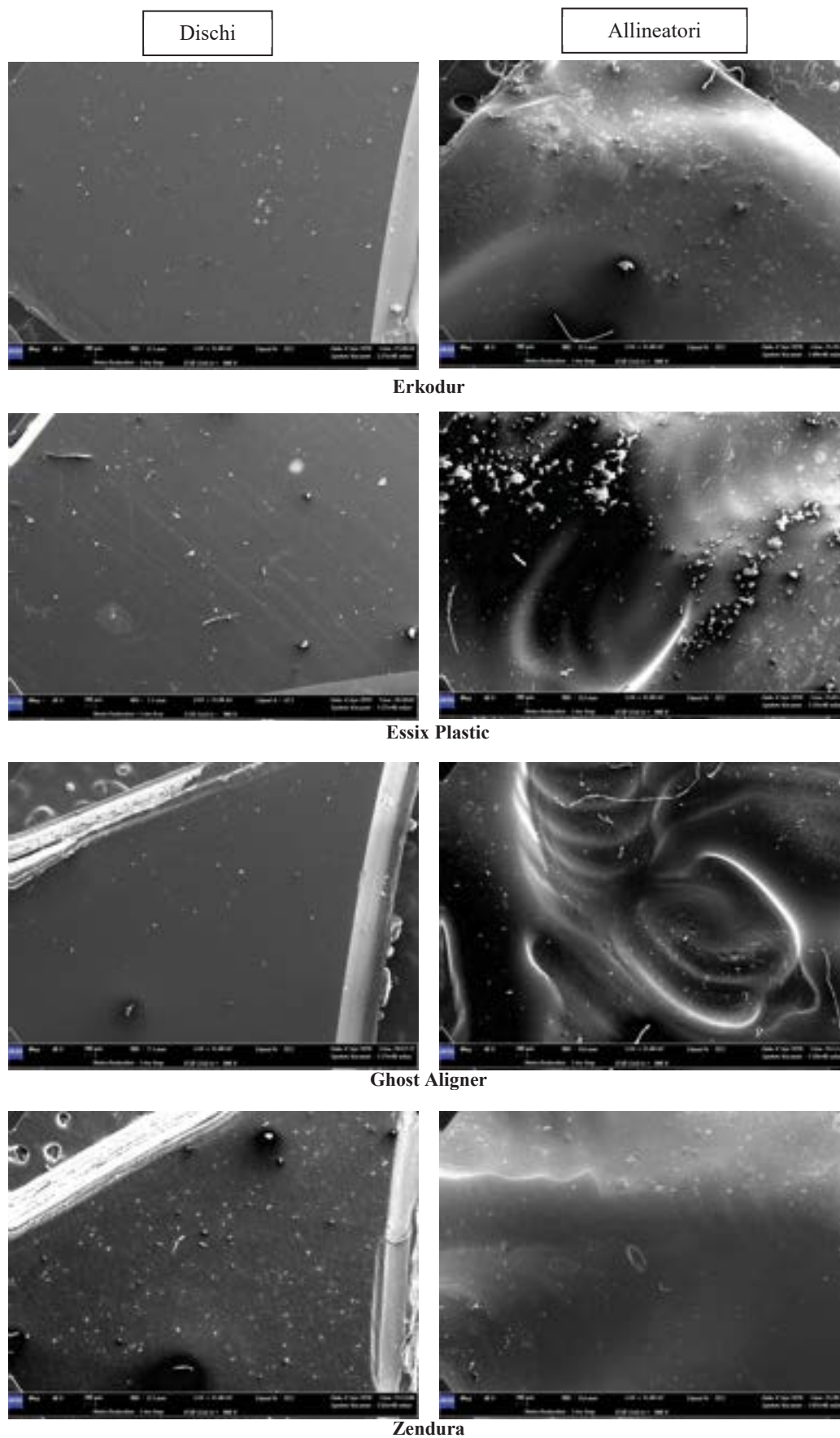


Figura 263 Micrografie SEM per dischi (a sinistra) ed allineatori (a destra) dopo l'immersione a 37°C in acqua deionizzata per 14 giorni. Ingrandimento 80x

Come si osserva dalle micrografie in Figura 263, i dischi preformati mostrano una superficie generalmente compatta e poco rugosa, con una quantità non rilevante di impurezze, eccezion fatta per il campione Zendura che si presenta più rugoso e con diversi accumuli superficiali. Negli allineatori, dopo la termoformatura, si assiste ad un aumento generalizzato nel numero di bolle, aloni e depositi superficiali, particolarmente evidente nel campione Essix Plastic.

Stesso andamento, in termini di aumento delle impurezze e dei depositi superficiali negli allineatori rispetto ai dischi preformati, si è osservato dopo l'immersione dei campioni nelle diverse soluzioni coloranti (caffè, vino, nicotina, saliva). Gli allineatori delle diverse marche interagiscono, infatti, in maniera differente con i pigmenti presenti nella soluzione colorante, anche in relazione alla morfologia superficiale dei campioni stessi. Le micrografie ottenute sono riportate nel Paragrafo 1.6, Capitolo 4.

Per quanto riguarda la prova di assorbimento di acqua, è stata effettuata al variare della temperatura dell'acqua di immersione, ovvero a 20 °C, 37 °C e 70 °C, rispettivamente. Si è riscontrato che la cinetica di diffusione delle molecole di acqua all'interno del materiale è strettamente correlata con la temperatura stessa. Come si può osservare dalla Figura 264, all'aumentare della temperatura di prova (da $T = 20\text{ °C}$ a $T = 70\text{ °C}$) tutte le curve dei dischi a base di PETG raggiungono più velocemente valori di saturazione, assorbendo più acqua rispetto agli stessi campioni analizzati a temperature inferiori. Solo per i campioni Zendura, a base di PU, alla temperatura di 70 °C si registra un comportamento anomalo della curva. Questa anomalia può essere spiegata considerando che la quantità di polimero che si scioglie in acqua ad alte temperature è maggiore rispetto a quella che si scioglie a 20 °C e 37 °C, rispettivamente; questa perdita di materiale (legata alla solubilità del polimero) è tuttavia compensata dalla quantità di acqua assorbita, come già discusso nel Paragrafo 1.5, Capitolo 3. Quindi, con molta probabilità la perdita in peso osservabile dalla diminuzione della curva nella prova a 70 °C, è dovuta alla solubilizzazione vera e propria del polimero.

Per i dischi preformati, dopo l'immersione in acqua alle diverse temperature, è stata osservata la variazione nella superficie del campione mediante indagini SEM-FEG, riportate nel Paragrafo 1.6, Capitolo 3. Dalle micrografie è possibile notare come, all'aumentare della temperatura, si generino sulla superficie dei campioni delle bolle legate alla solubilizzazione del materiale polimerico e all'interazione del polimero stesso con l'acqua.

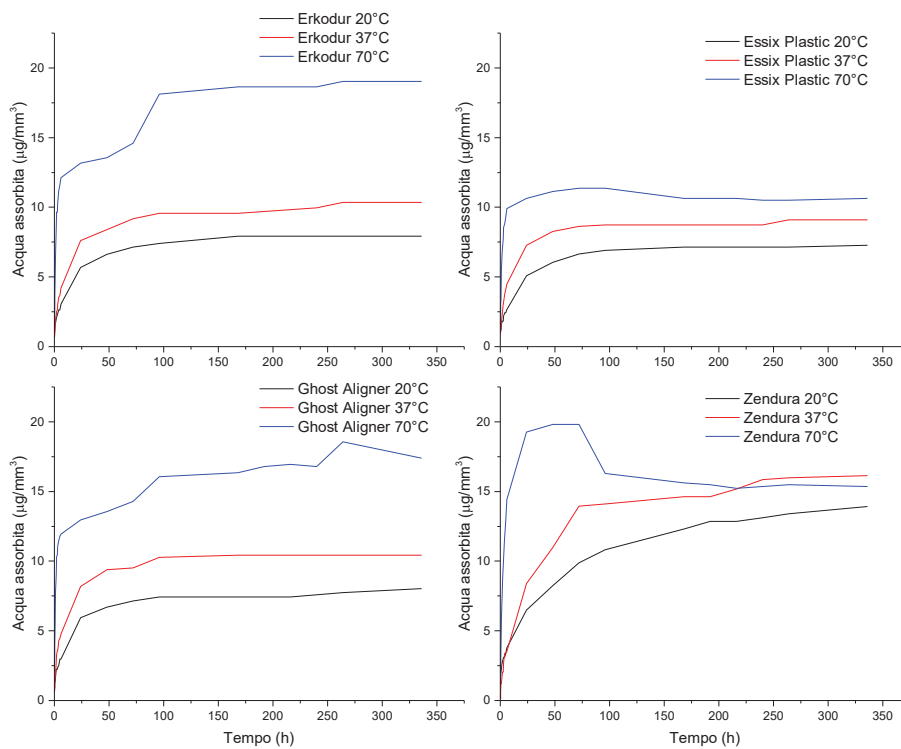


Figura 264 Curve dell'assorbimento di acqua alle tre diverse temperature per i dischi

Conclusioni e sviluppi futuri

I materiali studiati nell'ambito di questa Tesi sono materiali polimerici inerti, a base di PETG e PU, comunemente utilizzati in campo ortodontico per la realizzazione di allineatori dentali. A seguito delle analisi XRD e FTIR-ATR, è stato possibile confermare che i campioni Erkodur, Essix Plastic e Ghost Aligner sono a base di PETG, mentre Zendura è a base di PU. Dalle prove effettuate si è osservato che è molto importante scegliere il polimero di base per la realizzazione degli allineatori, perché può chiaramente influenzare le caratteristiche del prodotto finale. Il PETG, infatti, presenta caratteristiche, in termini di trasparenza e di assorbimento di acqua, superiori a quelle del PU. La stabilità colorimetrica del PU è tuttavia migliore rispetto al PETG.

Si è osservato che la termoformatura alla quale sono sottoposti i dischi per realizzare gli allineatori, modifica le proprietà del polimero in maniera più o meno significativa in relazione al tipo di polimero di base. Nello specifico, a seguito della termoformatura, si assiste ad un generale aumento del carattere amorfo degli allineatori, variabile dal 6% al 18%. Avere, a seguito della termoformatura, un aumento della percentuale di carattere amorfo è un aspetto positivo, in quanto ad una minore cristallinità corrisponde una maggiore trasparenza, proprietà richiesta per l'uso degli allineatori in campo ortodontico. La maggiore trasparenza è confermata anche dalle prove di spettrofotometria UV-visibile eseguite.

Dalle indagini di microscopia elettronica a scansione, inoltre, è possibile notare come la termoformatura modifica chiaramente la superficie del materiale, rendendola meno uniforme e aumentando il numero di impurezze, bolle e depositi superficiali. Questa variazione superficiale del campione, dopo la termoformatura, comporta un maggior assorbimento di acqua degli allineatori rispetto ai dischi di partenza.

La termoformatura sembra influenzare anche la stabilità colorimetrica dei polimeri, analizzata a seguito dell'immersione in diverse soluzioni coloranti (vino, caffè, saliva e nicotina). Le alterazioni cromatiche maggiori si hanno sia per i dischi che per gli allineatori immersi nel vino e nel caffè, che mostrano dopo 14 giorni di immersione una colorazione tendente, rispettivamente, al rosa e al marrone. L'immersione nelle soluzioni di nicotina e saliva, invece, almeno dal punto di vista visivo, sembra non alterare il colore del polimero.

In particolare, confrontando i dischi e gli allineatori immersi nelle stesse soluzioni si può osservare una diversa interazione tra i pigmenti delle soluzioni coloranti ed i polimeri. Si osserva una maggiore interazione tra gli allineatori (quindi dopo la termoformatura) e le soluzioni coloranti studiate, mentre per i dischi le interazioni maggiori si hanno solo quando questi sono immersi nel vino e nel caffè. Per i dischi nelle soluzioni di vino e caffè, le unità NBS raggiunte sono maggiori rispetto ai valori registrati per gli allineatori, ad indicare che la variazione di colore registrata è più percepibile all'ispezione visiva rispetto agli allineatori. Tale eccezione può essere legata alla particolare conformazione non planare degli allineatori. Dall'analisi SEM-FEG, dopo l'immersione in soluzioni coloranti, è stato possibile notare la presenza di variazioni superficiali, con formazione di film adesivi, depositi e formazione di bolle interne al materiale. Tali variazioni sono riscontrabili anche a livello colorimetrico, di proprietà ottiche e mediante ispezione visiva.

Per quanto riguarda le prove di assorbimento di acqua, queste sono state condotte a diverse temperature per studiare la dipendenza diretta tra la quantità di acqua assorbita e la temperatura stessa. I risultati ottenuti hanno mostrato come, per tutti i campioni considerati,

all'aumentare della temperatura di prova i polimeri riescono ad inglobare all'interno della loro struttura una maggiore quantità di acqua subendo, al contempo, una degradazione del polimero stesso.

In futuro saranno condotte le prove DSC e le prove di assorbimento di acqua a 90°C per studiare il comportamento dei diversi polimeri a base di PETG a temperature maggiori della temperatura di transizione vetrosa (che è pari a $\approx 80^\circ\text{C}$), parallelamente ad una caratterizzazione delle proprietà meccaniche. Tuttavia, già ad oggi questo lavoro può costituire la base per avviare uno studio comparativo nelle prestazioni di prodotti commerciali già esistenti per poi avviare un lavoro di ricerca verso lo sviluppo di nuove soluzioni che possano migliorare le prestazioni dei dispositivi finali.

Ringraziamenti

Questo lavoro di Tesi conclude il mio percorso universitario.

Un ringraziamento particolare va al Professor Giuseppe Marzo e al Dottor Vincenzo Quinzi, del Dipartimento di Medicina clinica, sanità pubblica, scienze della vita e dell'ambiente (MeSVA), UNIVAQ, e al Dottor Paolo Protani, dell'Azienda SORRIDI[®], Via Curtatone 19, 04100 Latina (LT), che ci ha fornito gli allineatori ed i dischi necessari per effettuare le analisi di caratterizzazione ivi presentate.

Un ringraziamento speciale va alla Professoressa Giuliana Taglieri e all'Ingegnere Valeria che con affetto e dolcezza hanno reso piacevoli e indimenticabili le ore in laboratorio, e alla Professoressa Allevi che con molta pazienza mi ha accompagnata nella stesura di questo elaborato. Grazie a tutto il personale di laboratorio, che si è mostrato disponibile per lo svolgimento di particolari analisi.

Un grazie di cuore va a voi, mamma e papà, per non aver mai smesso di credere in me e nella buona riuscita di questa avventura. Grazie per essere la mia ancora, il mio porto sicuro.

A te mia dolce Giulia non ci sono parole per dirti quanto io sia in debito con te per tutte le volte che mi hai sopportato e supportato! Sei la sorella migliore che potessi avere. Grazie di esistere!!

Un sacchetto e mezzo di grazie a te, Gabriele, che in questi due anni hai avuto una sacchetta e mezza di pazienza con me per sopportare i miei malumori, le mie lamentele. Grazie per i momenti di svago, spensieratezza e di risa che mi ha donato.

A te Rosita che hai sentito i miei “vediamo”, “no” infinite volte e hai sempre capito la mia “assenza”.

Vorrei ringraziare tutte le persone che sono state al mio fianco in questo percorso, che hanno visto le diverse sfaccettature del mio carattere e sono rimaste sempre vicino a me.

Grazie al mio meraviglioso coro che il sabato mi ha regalato un arcobaleno di vitalità.

Grazie a te Lory che mi hai accompagnata in questo viaggio, talvolta asciugando le mie lacrime e dandomi ottimi consigli.

E infine, grazie a te Nonno, che anche da lassù hai vegliato su di me e mi ha sostenuto nelle prove. Mi auguro di averti reso fiero di me.