

POLIMERI

**CORSO DI IMPIANTI
DELL'INDUSTRIA
FARMACEUTICA**

ANNO ACCADEMICO 2006-2007

GENERALITA'

PER POLIMERI SI INTENDONO LE SOSTANZE CHE RISULTANO DALLA CONDENSAZIONE O POLIMERIZZAZIONE DI PICCOLE MOLECOLE DETTE MONOMERI. SI POSSONO ANCHE COPOLIMERIZZARE MONOMERI DIFFERENTI.

NEL CAMPO DEL CONFEZIONAMENTO FARMACEUTICO I POLIMERI HANNO LARGAMENTE SOSTITUITO IL VETRO, CON CUI CONDIVIDONO ALCUNE CARATTERISTICHE POSITIVE (ES., RELATIVA INERZIA CHIMICA, IMPERMEABILITA' A GAS E VAPORI, POSSIBILITA' IN MOLTI CASI DI STERILIZZAZIONE) SENZA AVERNE LE CARATTERISTICHE NEGATIVE (PESO, FRAGILITA').

I POLIMERI SI POSSONO CLASSIFICARE IN:

- TERMOINDURENTI
- TERMOPLASTICI
- ELASTOMERI
- ACCOPPIATI

TIPI DI POLIMERI

• **OMOPOLIMERI:**-A-A-A-A-A-A-....

• **COPOLIMERI:**

• **RANDOM:**-A-B-A-A-B-A-....

• **ALTERNATI:**-A-B-A-B-A-B-....

• **A BLOCCHI:**-A-A-A-B-B-B-....

• **AD INNESTO:** -A-A-A-A-A-A-....

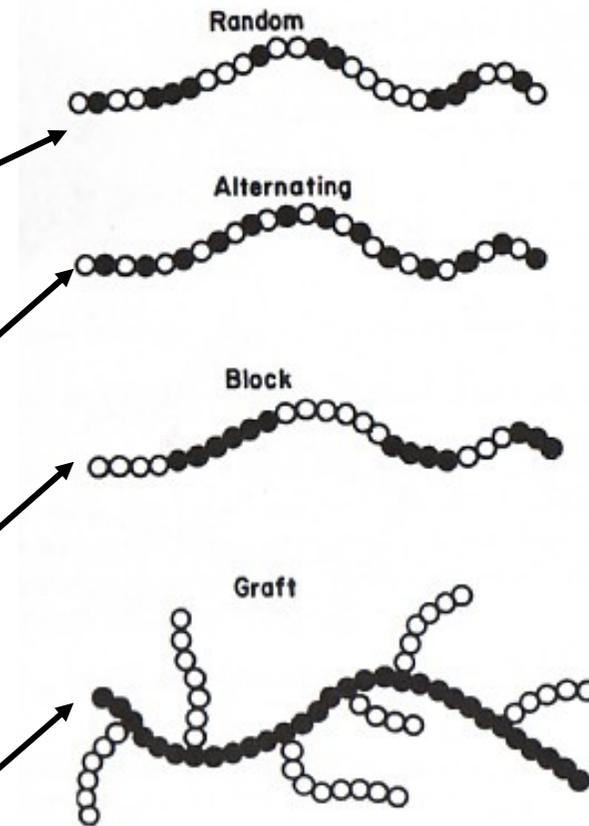


FIGURE 3.3 Possible arrangements of copolymers.

TERMOINDURENTI

LE MATERIE PLASTICHE TERMOINDURENTI SI OTTENGONO PER CONDENSAZIONE TRA FORMALDEIDE E SOSTANZE COME IL FENOLO, LA MELAMMINA O L'UREA. ESEMPI DI QUESTE MATERIE PLASTICHE SONO LA GALATITE, LA BACHELITE, LE MELAMINE, LE RESINE UREICHE.

SI TRATTA DI MATERIALI MOLTO RIGIDI PERCHE' LA LORO STRUTTURA E' CARATTERIZZATA DA UN ALTO GRADO DI RETICOLAZIONE. DURANTE LA LORO FORMAZIONE INIZIALMENTE, PER AZIONE DEL CALORE, FONDONO, MA PER ULTERIORE RISCALDAMENTO ACQUISTANO UNA PARTICOLARE DUREZZA. PERCIO' SONO ADATTI PER PRODURRE CONTENITORI RIGIDI ED ELEMENTI DI CHIUSURA.

UNA VOLTA CHE UNA RESINA TERMOINDURENTE E' FORMATA, NON PUO' ESSERE RIFUSA E MODELLATA, E PER RISCALDAMENTO SPINTO SI DEGRADA.

GLI OGGETTI PRODOTTI CON LE RESINE TERMOINDURENTI, ESSENDO RESISTENTI ALLE ALTE TEMPERATURE, POSSONO ESSERE STERILIZZATI MEDIANTE VAPORE SOTTO PRESSIONE.

TERMOPLASTICHE

LE RESINE TERMOPLASTICHE DEVONO QUESTO NOME AL FATTO CHE SE SCALDATE FONDONO O RAMMOLLISCONO IN UN DETERMINATO INTERVALLO DI TEMPERATURA, PER POI RISOLIDIFICARE SE RAFFREDDATE. QUESTO PROCESSO PUO' ESSERE RIPETUTO MOLTE VOLTE SENZA SOSTANZIALI MODIFICHE DELLA LORO STRUTTURA.

SI PRESTANO A MOLTE LAVORAZIONI COME PRODUZIONE DI LAMINATI, ESTRUSIONE, INIEZIONE.

LA PRIMA RESINA TERMOPLASTICA PRODOTTA E' STATA IL POLISTIROLO (1930), SEGUITA DALL'ACETATO DI POLIVINILE (1932). OGGI SI CONOSCONO VARIE CLASSI DI RESINE TERMOPLASTICHE, CIASCUNA CON CARATTERISTICHE PECULIARI:

- ACRILICHE
- CELLULOSICHE
- POLIAMMIDICHE
- FLUOROCARBONATI
- POLIOLEFINICHE
(POLIETILENE, POLIPROPILENE)
- POLIESTERI
- VINILICHE
- POLICARBONATI

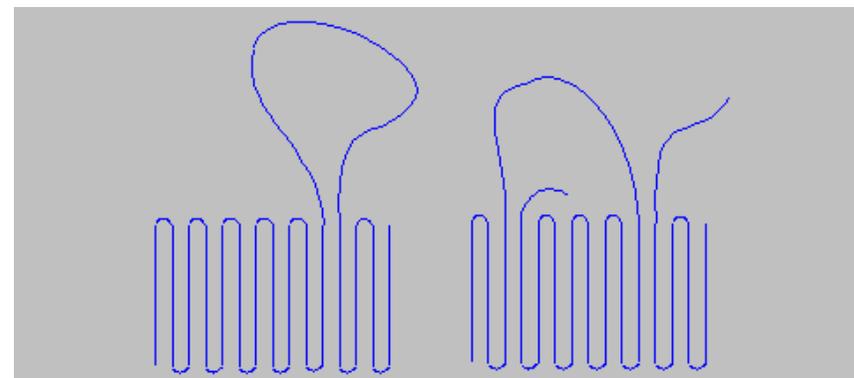
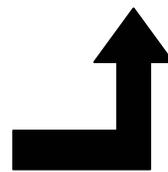
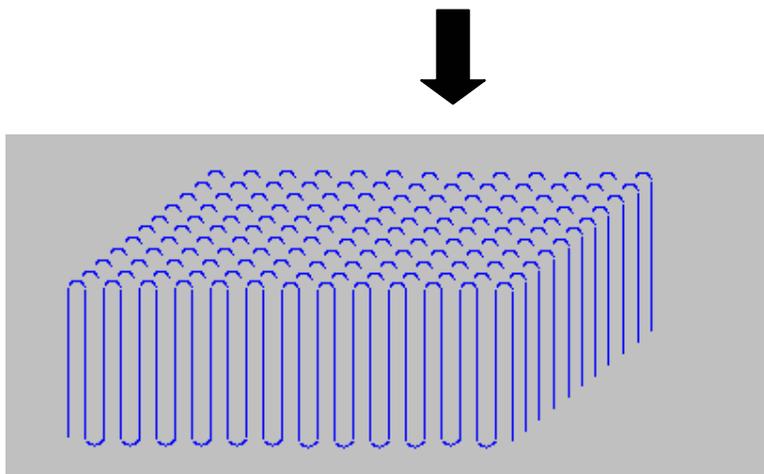
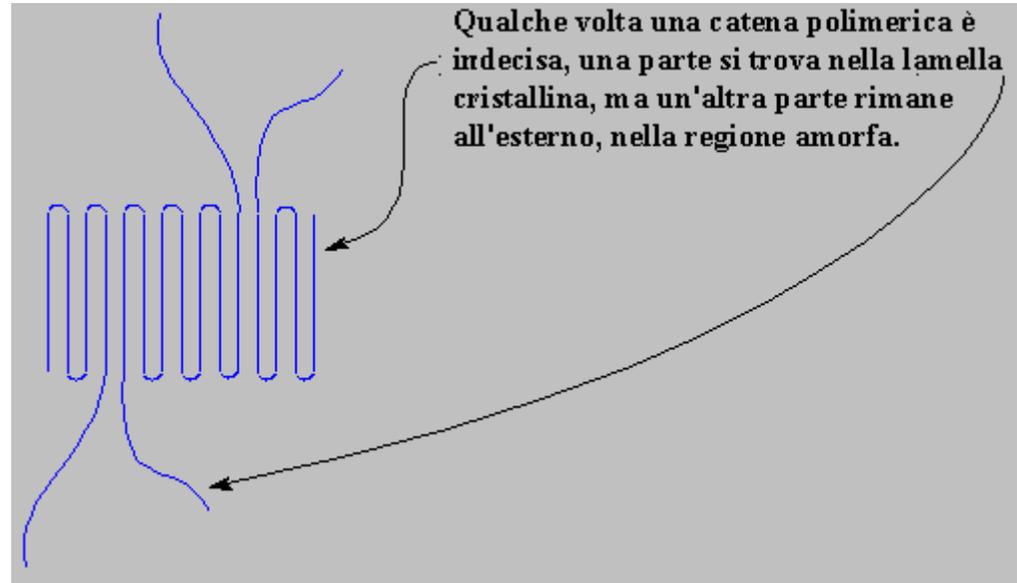
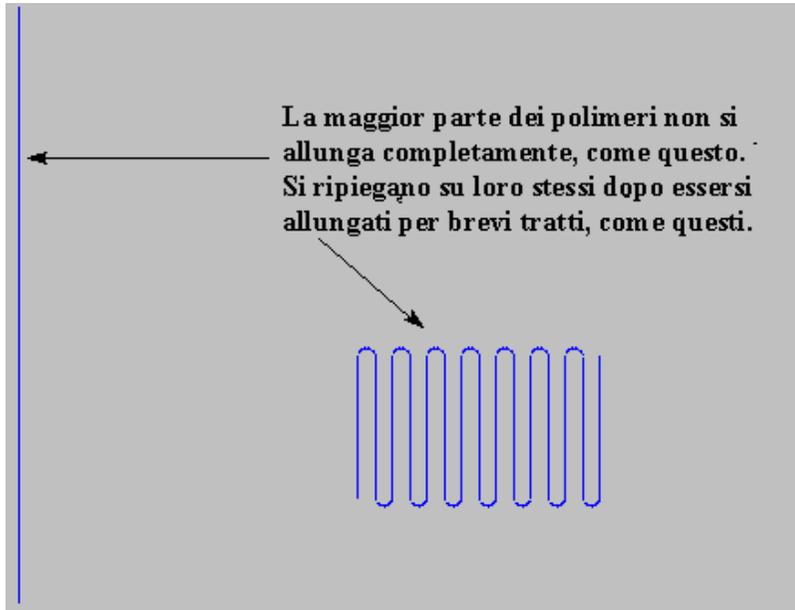
STRUTTURA DEI POLIMERI

LE RESINE TERMOINDURENTI POSSONO ESSERE IMMAGINATE COME UN'UNICA ENORME MOLECOLA IN CUI CATENE POLIMERICHE SONO UNITE FRA LORO DA LEGAMI TRASVERSALI.

INVECE I POLIMERI TERMOPLASTICI POSSONO ESSERE VISUALIZZATI COME AMMASSI DI LUNGHE MOLECOLE SINGOLE TENUTE INSIEME DA FORZE DI ATTRAZIONE; SE SI SCALDA, QUESTE FORZE VENGONO VINTE E LE MOLECOLE SI MUOVONO LE UNE RISPETTO ALLE ALTRE (RAMMOLLIMENTO).

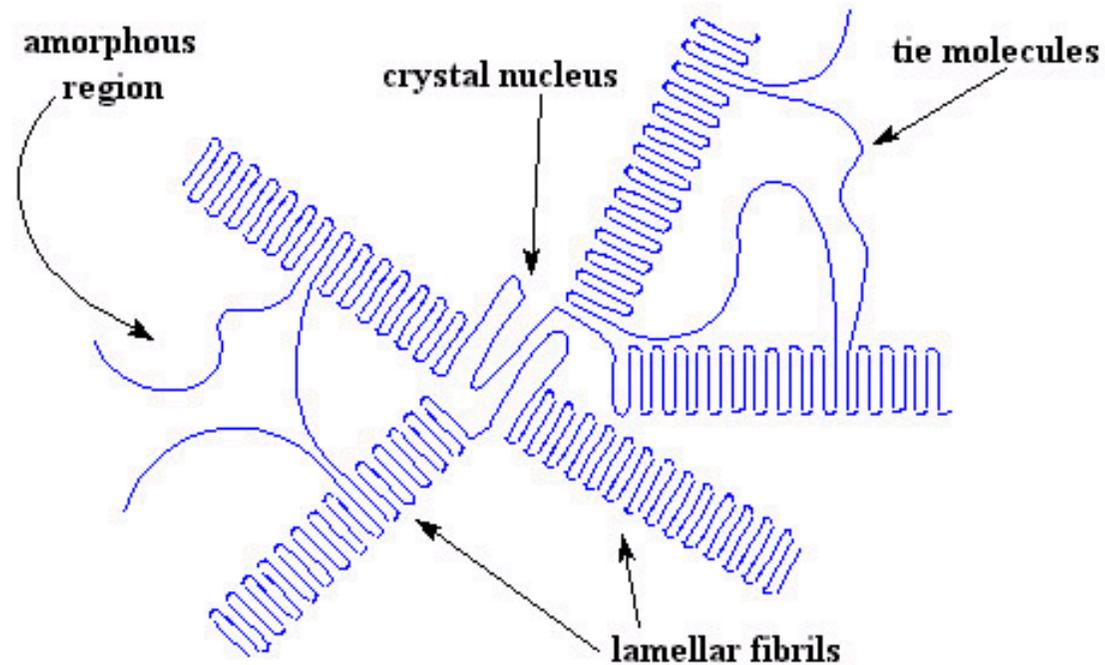
LE SINGOLE MOLECOLE DI UN POLIMERO TERMOPLASTICO NON VANNO IMMAGINATE COME FILAMENTI DISPOSTI IN MODO ASSOLUTAMENTE CASUALE MA POSSONO AVERE DELLE ZONE PIU' REGOLARI; LE SINGOLE MOLECOLE POLIMERICHE POSSONO AVERE UN CERTO GRADO DI CRISTALLINITA'.

CRISTALLINITA' DEI POLIMERI



MODELLO "SWITCHBOARD"

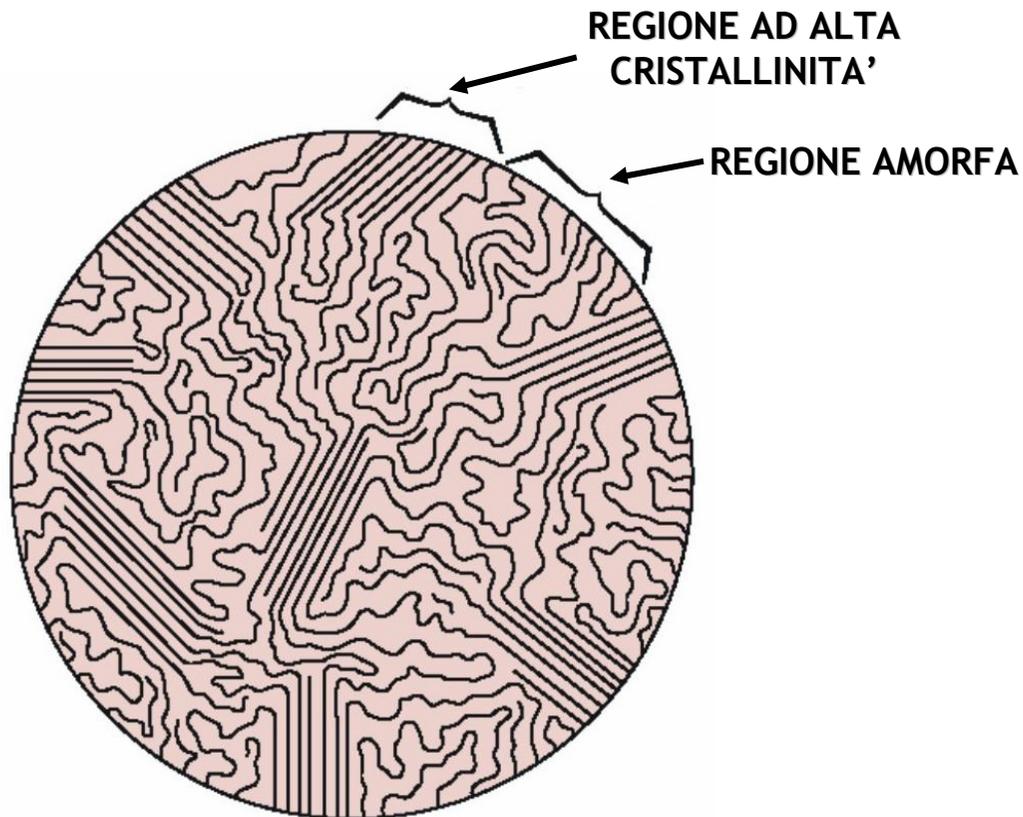
CRISTALLINITA' DEI POLIMERI



NELLA STRUTTURA DI
UN POLIMERO CI
SARANNO IN GENERE
ZONE CRISTALLINE, CON
UNA STRUTTURA
ORDINATA, E ZONE CHE
NON SONO CRISTALLINE
E CHE SONO DETTE
AMORFE

Una sferulite di polimero cristallino e le sue parti

CRISTALLINITA' DEI POLIMERI



IL POLIMERO ALLO STATO SOLIDO PUO' PRESENTARE ZONE CON STRUTTURA CRISTALLINA E ZONE CON STRUTTURA AMORFA; LO STATO AMORFO PUO' ESSERE A SUA VOLTA DI TIPO VETROSO O GOMMOSO, A SECONDA DELLA TEMPERATURA (TEMPERATURA DI TRANSIZIONE VETROSA)

CRISTALLINITA' DEI POLIMERI

NESSUN POLIMERO E' COMPLETAMENTE CRISTALLINO. UN POLIMERO CON UN'ELEVATA PERCENTUALE DI CRISTALLINITA' E' MOLTO FRAGILE; LE REGIONI AMORFE CONFERISCONO AL MATERIALE LA CAPACITA' DI PIEGARSI SENZA ROMPERSI.

TRA I POLIMERI AD ELEVATO GRADO DI CRISTALLINITA' SI POSSONO RICORDARE:

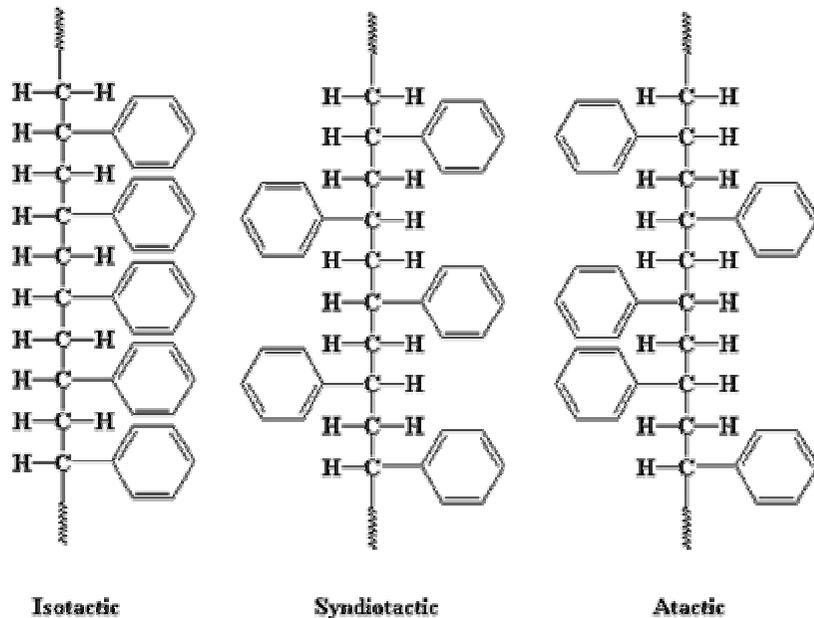
- ❖ POLIPROPILENE ISOTATTICO**
- ❖ POLISTIRENE SINDIOTATTICO**
- ❖ POLITETRAFLUOROETILENE**
- ❖ POLIACRILONITRILE**
- ❖ AMIDI AROMATICHE O ARAMIDI (ES., ALCUNI NYLON, KEVLAR)**

TRA I POLIMERI MOLTO RICCHI DI REGIONI AMORFE SI PUO' RICORDARE:

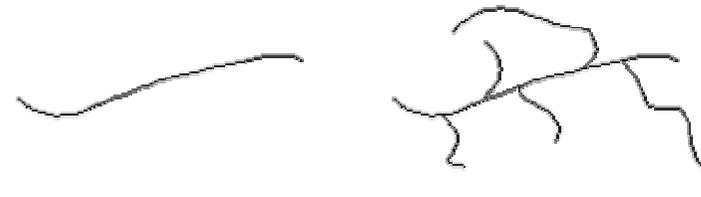
- ❖ POLIVINILCLORURO (PVC)**

CRISTALLINITA' DEI POLIMERI

LA CRISTALLINITA' DEI POLIMERI DIPENDE SIA DALLA STRUTTURA POLIMERICA CHE DALLE FORZE INTERMOLECOLARI. IL POLISTIRENE ED IL POLIETILENE SONO ESEMPI DELL'INFLUENZA DELLA STRUTTURA SUL GRADO DI CRISTALLINITA'



STRUTTURE DEL POLISTIRENE

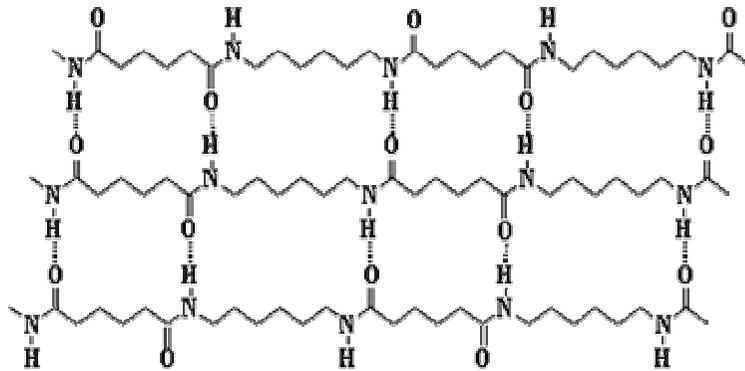


POLIETILENE LINEARE (A SINISTRA) E RAMIFICATO (A DESTRA)

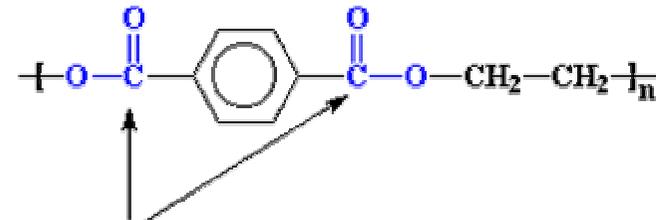
IL POLISTIRENE SINDIOTATTICO ED IL POLIETILENE LINEARE POSSONO FORMARE STRUTTURE CRISTALLINE, IL POLISTIRENE ATATTICO ED IL POLIETILENE, CHE SONO IRREGOLARI, SONO AMORFI

CRISTALLINITA' DEI POLIMERI

PER LA FORMAZIONE DI DOMINI CRISTALLINI SONO IMPORTANTI ANCHE LE FORZE INTERMOLECOLARI, COME SI PUO' VEDERE NEI SEGUENTI ESEMPI:

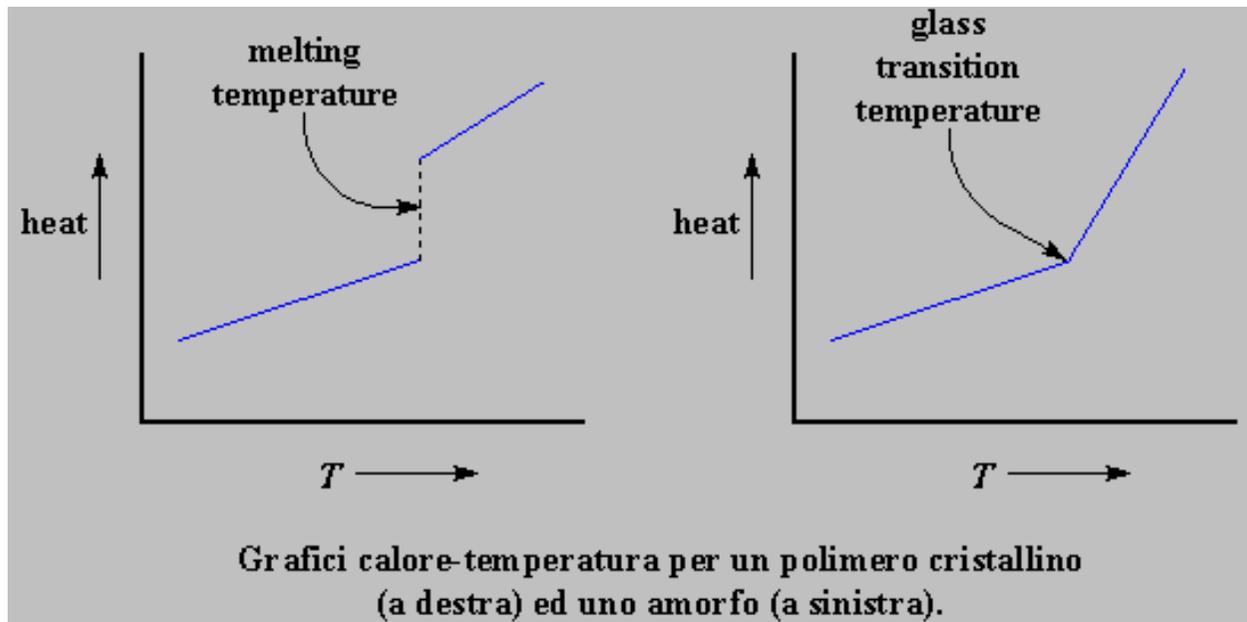


NYLON 6,6

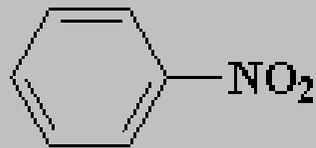


I gruppi esteri polari in questo polietilentereftalato trattengono il poliestere in cristalli resistenti

FUSIONE E TRANSIZIONE VETROSA



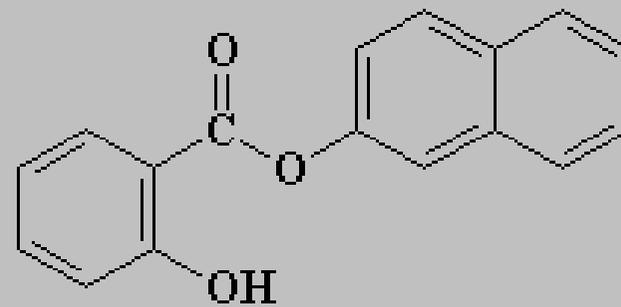
PLASTIFICANTI



nitrobenzene



carbon disulfide

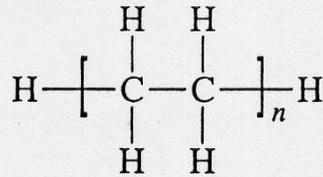


β -naphthyl salicylate

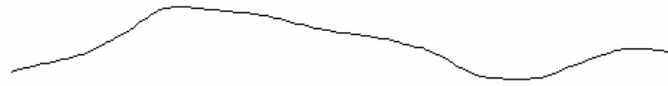
USI FARMACEUTICI DEI POLIMERI TERMOPLASTICI

**DATA L'ENORME VARIETA' DEI POLIMERI TERMOPLASTICI
DISPONIBILI, ESSI SONO MOLTO USATI IN CAMPO FARMACEUTICI
PER LA PRODUZIONE DEI CONTENITORI PRIMARI O DI AUSILIARI
PER LA SOMMINISTRAZIONE DI FORME FARMACEUTICHE:**

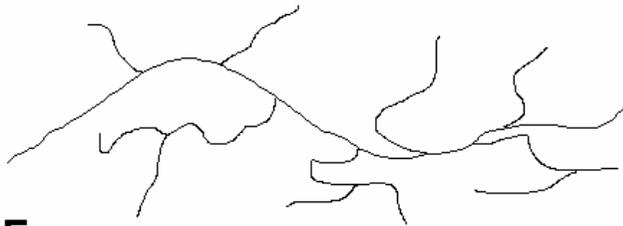
- ❖ BOTTIGLIE, FLACONI, FLACONCINI**
- ❖ SACCHETTI, BUSTE, BUSTINE**
- ❖ STRIP, BLISTER (SPESSO ACCOPPIATI AD ALLUMINIO)**
 - ❖ TUBETTI FLESSIBILI**
- ❖ MISURINI, CUCCHIAI DOSATORI, CONTAGOCCE**



POLIETILENE (PE)



HDPE



LDPE

DERIVA DALLA POLIMERIZZAZIONE DELL'ETILENE ED E' UNO DEI POLIMERI PIU' DIFFUSI E VERSATILI.

ESISTONO 2 TIPI PRINCIPALI DI PE:

- ❖ POLIETILENE A BASSA DENSITA' (LDPE)
- ❖ POLIETILENE AD ALTA DENSITA' (HDPE)

L'LDPE HA MOLECOLE RAMIFICATE, E' IL PIU' ECONOMICO ED E' PRODOTTO MEDIANTE UNA POLIMERIZZAZIONE RADICALICA VINILICA

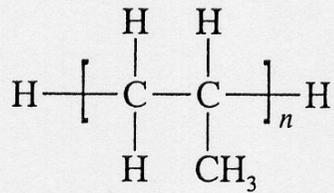
L'HDPE E' PIU' RESISTENTE DEL PRECEDENTE, HA P.M. TRA 200.000 e 500.000, E VIENE PRODOTTO MEDIANTE UNA POLIMERIZZAZIONE DI ZIEGLER-NATTA.

CI SONO POI PARTICOLARI POLIETILENI CON P.M. TRA 3 E 6 MILIONI DETTI UHMWPE USATI PER PRODURRE FIBRE RESISTENTISSIME (ES. GIUBBOTTI ANTIPROIETTILE)

POLIETILENE

LDPE E HDPE DIFFERISCONO PER PUNTO DI FUSIONE, RESISTENZA ALLA TRAZIONE ED ALLA TORSIONE, DUREZZA RESISTENZA AI SOLVENTI, IMPERMEABILITA' AI GAS; TUTTI QUESTI PARAMETRI SONO PIU' ALTI NELL'HDPE.

IL POLIETILENE CONTIENE ZONE CRISTALLINE E ZONE AMORFE IN % VARIABILI, CHE DIPENDONO DA VARI FATTORI COME P.M., GRADO DI RAMIFICAZIONE, GRADO DI INSATURAZIONE, TRATTAMENTI MECCANICI. IN GENERE, MAGGIORI SONO IL GRADO DI CRISTALLINITA' MAGGIORE E' LA RIGIDITA', LA DUREZZA, L'INERZIA CHIMICA, E MINORE E' LA PERMEABILITA'. LE APPLICAZIONI FARMACEUTICHE PIU' IMPORTANTI DEL POLIETILENE SONO LA FABBRICAZIONE DI FLACONI, FIALE, FIALOIDI, E FILM ACCOPPIATI CON ALLUMINIO.



POLIPROPILENE (PP)

SI E' NOTEVOLMENTE DIFFUSO DELL'INDUSTRIA FARMACEUTICA; OFFRE PIU' VANTAGGI DEL POLIETILENE, ELIMINANDONE ALCUNI DIFETTI. IN PARTICOLARE PUO' ESSERE AUTOCLAVATO.

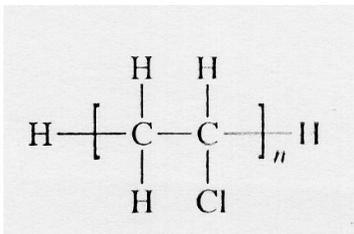
CARATTERISTICHE: LEGGEREZZA, NOTEVOLE INERZIA CHIMICA, IMPERMEABILITA' AL VAPORE, RESISTENZA AD OLI E GRASSI, RESISTENZA ALLA FLESSIONE E ALL'ABRASIONE.

PUO' AVERE VARI GRADI DI CRISTALLINITA'.

PUNTO DI FUSIONE: INTORNO A 170°.

RISPETTO AL POLIETILENE E' PIU' SENSIBILE ALL'OSSIDAZIONE, PERCIO' DEVE SEMPRE ESSERE ADDIZIONATO DI ANTIOSSIDANTI.

MOLTO UTILIZZATO SOTTO FORMA DI FILM, SIA DA SOLO CHE ACCOPPIATO AD ALLUMINIO, SIA NEL RIEMPIMENTO ASETTICO (*FORM-FILL-SEAL*).



POLIVINILCLORURO (PVC)

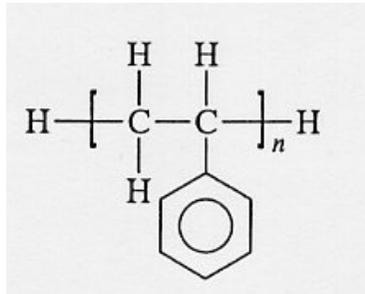
SI OTTIENE PER POLIMERIZZAZIONE DEL CLORURO DI VINILE IN PRESENZA DI CATALIZZATORI RADICALICI.

RESISTE FINO A 80 °C; E' LAMINABILE.

E' RESISTENTE AD ACIDI, BASI E A MOLTI SOLVENTI ORGANICI (MA VIENE SCIOLTO O RIGONFIATO DA CHETONI AROMATICI, SOLVENTI CLORURATI AROMATICI, E MISCELE ACTONE-BENZINA E ACETONE-SOLFURO DI CARBONIO).

VIENE GENERALMENTE ADDIZIONATO DI PLASTIFICANTI (CHE NE MIGLIORANO LA FLESSIBILITA') E DI STABILIZZANTI (CHE RIDUCONO AL SUA TENDENZA A LIBERARE ACIDO CLORIDRICO SE ESPOSTO ALLA LUCE).

VIENE USATO NELLA FABBRICAZIONE DI BUSTINE E DI TUBI FLESSIBILI.

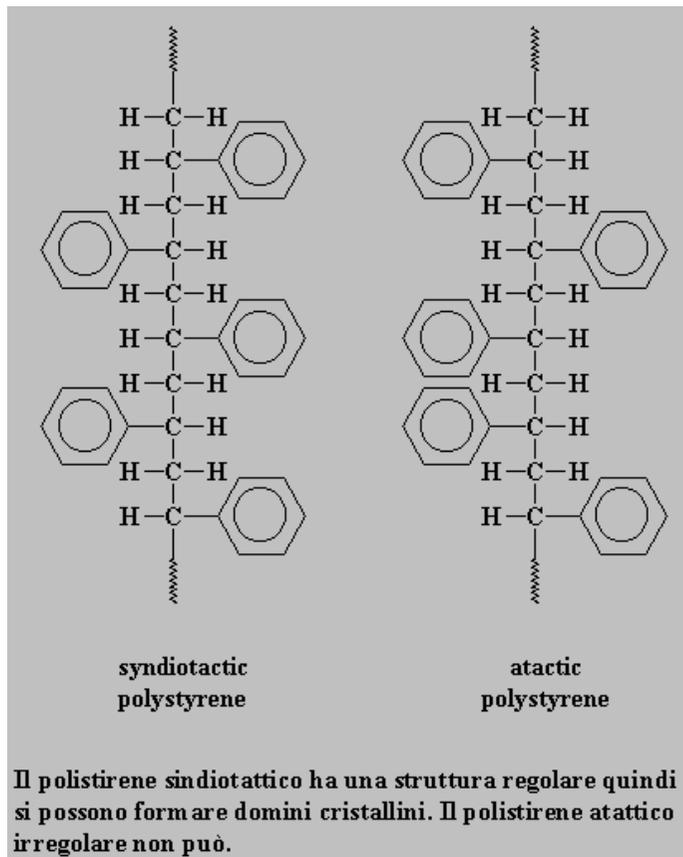


POLISTIROLO (PS)

IL POLISTIROLO O POLISTIRENE PUO' AVERE P.M. VARIABILE TRA 200.000 E 400.000.

CARATTERISTICHE: TRASPARENZA, DUREZZA, INERZIA, RIGIDITA', BASSA PERMEABILITA' ALL'ACQUA E AI GAS, TERMOSALDABILITA'.

VIENE USATO PER PRODURRE MATERIALI DI CONFEZIONAMENTO FARMACEUTICI MEDIANTE VARIE TECNICHE (IMBUTITURA, INIEZIONE, ESTRUSIONE).



POLITETRAFLUOROETILENE (PTFE)

E' DETTO ANCHE TEFLON®

**E' RESISTENTE A PRATICAMENTE TUTTI I SOLVENTI CONOSCIUTI; VIENE
ATTACCATO SOLO DAI METALLI ALCALINI ALLO STATO FUSO E DAL FLUORO A
300 °C.**

P.F. 327 °C.

**E' RESISTENTE ED HA UN COEFFICIENTE DI ATTRITO ECCEZIONALMENTE BASSO
(AUTOLUBRIFICANTE)**

**UNO SVANTAGGIO E' CHE ESSO NON PUO' ESSERE SOTTOPOSTO ALLE NORMALI
TECNICHE DI MODELLATURA PER INIEZIONE DOPO FUSIONE, POICHE' LA SUA
VISCOSITA' ALLO STATO FUSO E' ALMENO UN MILIONE DI VOLTE PIU' ELEVATA
DI QUELLA ACCETTABILE PER QUESTO TIPO DI LAVORAZIONE. ESSO VIENE
PERCIO' MODELLATO PER PRESSATURA A TEMPERATURA AMBIENTE E
SUCCESSIVAMENTE RISCALDATO A 370 °C PER COMPLETARE LA MODELLATURA
ED AGGIUSTARE LA % DI CONTENUTO CRISTALLINO.**

**PUO' ESSERE USATO COME RIVESTIMENTO DI METALLI E PER PRODURRE
VALVOLE E GUARNIZIONI.**

LETTURE CONSIGLIATE

CONSIGLIATA LA CONSULTAZIONE DI QUESTO UTILE SITO AMERICANO (TRADOTTO IN ITALIANO) DA CUI SONO STATE TRATTE LE IMMAGINI SULLA CRISTALLINITA' DEI POLIMERI:

<http://www.pslc.ws/italian/crystal.htm>