

# TECNOLOGIA A PLASMA FREDDO

MODIFICA DELLE PROPRIETÀ SUPERFICIALI DEI MATERIALI

**L**a tecnologia a plasma freddo si sta dimostrando efficace e sorprendentemente versatile tanto da sostituire, in alcuni casi, tecniche meno flessibili, come quelle utilizzate ad esempio nelle industrie di semiconduttori. Rispetto alle tecnologie tradizionali, la tecnologia a plasma ha ulteriori vantaggi, in quanto si tratta di un processo a secco che non richiede solventi o prodotti chimici a rischio per l'ambiente. Le tecnologie a plasma freddo si applicano a diversi materiali e specificatamente a substrati quali tessuti, filati, carta, pellame. Le modificazioni introdotte da un trattamento a plasma coinvolgono solo gli strati superficiali del substrato, e non alterano le proprietà fisico-meccaniche generali del materiale. Una dimostrazione di questa innovativa tecnologia verrà realizzata all'interno della seconda edizione di Tecnocarta che si terrà da 9 al 10 maggio 2002 presso i padiglioni della Fiera di Modena: sarà infatti allestito uno stand dedicato alla modifica delle proprietà superficiali di materiali con plasmii freddi, organizzato dal laboratorio di Fisica dei Plasmi del Dipartimento di Fisica "G. Occhialini" dell'Università di Milano-Bicocca e dalla Stazione Sperimentale Carta, Cartoni e Paste per Carta. Per comprendere meglio di che cosa si tratta, abbiamo chiesto alla Prof.ssa Claudia Riccardi dell'Università di Fisica di Milano-Bicocca di illustrarci questa tecnologia e al Dott. Claudio Bozzi, ricercatore della Stazione Sperimentale Carta, il suo parere sulle possibili applicazioni nel settore cartario in relazione al possibile impatto economico sul mercato della carta.



La foto ritrae un campo stellare con una parte della Nebulosa Laguna (oggetto M8 del catalogo di Messier). La nebulosa è composta da un plasma di un gas ionizzato dalla luce di giovani stelle che si stanno formando in quella regione dello spazio. Anche le stelle sono composte da un altro tipo di plasma ad altissima temperatura.

## Il parere dell'esperta

La prof.ssa Claudia Riccardi, dell'Università di degli Studi di Milano-Bicocca

La prof. Riccardi lavora nel Laboratorio di Fisica dei Plasmi da più di dieci anni dove studia sia la fisica di base sia le applicazioni industriali dei plasmi; in particolare ha condotto ricerche sperimentali dedicandosi soprattutto all'interrazione delle onde con il plasma.



u Professoressa Riccardi, vuole spiegarci innanzitutto cos'è il plasma?

□ Il plasma è il quarto stato della

---

materia, cioè gas ionizzato. Si parte da un gas ai cui atomi vengono strappati gli elettroni e ciò permette di ottenere coppie elettrone-ione (cariche negative e cariche positive) libere di muoversi. In natura ci sono moltissimi esempi di plasma: si dice infatti che il 99% della materia nell'universo a noi conosciuto sia allo stato di plasma: le stelle sono plasmi, il sole è un plasma al suo interno e la corona solare è plasma. Altri plasmi sono la ionosfera vicino alla terra, uno strato dell'atmosfera terrestre che contiene particelle cariche. Poi ci sono le fiamme, che sono anche esse plasma in senso più generico, poiché sono composte da particelle ionizzate essendo la temperatura piuttosto elevata. Il plasma si può ad esempio produrre riscaldando un gas a temperature sufficientemente elevate da ionizzarlo.

u *Vuole farci qualche esempio?*

□ Ci sono tanti tipi di plasmi: l'interno del sole è un plasma caldo, poi ci sono i plasmi freddi come ad esempio la ionosfera. Nei plasmi caldi la temperatura e la densità, cioè il numero di particelle cariche, sono elevate; questo plasma può quindi cedere molta energia, energia termica, riscaldando ciò che gli sta attorno. Ecco perché un plasma caldo è molto difficile da contenere: se prendiamo un contenitore metallico, esso si scalda fino a fondersi, e allora si utilizzano altri modi di confinare il plasma, come ad esempio quello magnetico.

L'applicazione tecnologica più importante di un plasma caldo è quella relativa alla fusione termonucleare controllata; decine di centri di ricerca sparsi in tutto il mondo sono orientati allo studio di plasmi caldi detti termonucleari per realizzare la fusione nucleare, cioè l'unione di nuclei, allo scopo di produrre energia.

u *E i plasmi freddi?*

□ I plasmi freddi sono caratterizzati dall'aver più particelle neutre di quelle cariche (meno dell'1%). Viene denominato plasma freddo proprio perché, a causa della sua composizione, non è in grado di cedere grandi quantità di calore; esso si applica per processare materiali che non resistono alle alte temperature. Il tubo al neon, ad esempio, è un plasma freddo, e lo si intuisce dal fatto che il vetro che lo contiene non si scalda molto. Il plasma freddo può venire utilizzato per modificare le proprietà funzionali delle superfici dei materiali, si può applicare ad esempio a materiali sottili, come la carta, i tessuti, le pelli, il vetro, le pellicole.

u *Come avviene tecnicamente questa modifica?*

□ Oltre alle particelle cariche, ci sono particelle neutre sotto forma di molecole, atomi e radicali. In un plasma possiamo trovare delle specie neutre che non esistono a pressione atmosferica. Infatti ad esempio l'ossigeno, radicale "O" o radicale fluoro "F", a

pressione standard ne è privo. In un plasma, invece, ne vengono prodotte in grande quantità perché le particelle cariche rompono le molecole riducendole in singoli atomi. Possono creare anche radicali di diverso genere: partendo ad esempio da un gas di ossigeno si possono creare O, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> (ozono); partendo dall'aria vengono prodotti oltre alle molecole, atomi di idrogeno, di azoto, radicali OH ossia specie attive che possono interagire con la superficie del materiale sui cui incidono. Un materiale all'interno del plasma freddo può quindi subire molti processi. Tra i più importanti, ricordiamo:

- L'"etching", che consiste nel bombardamento del substrato da parte delle cariche elettriche. Queste cariche accelerate raggiungono il substrato con grande energia e rompono le catene dei primi strati molecolari erodendo la superficie. Il processo di etching molto spesso può essere utilizzato per la pulizia delle superfici. L'attivazione, che avviene quasi sempre quando un materiale viene posto in un plasma, è il processo per cui il continuo bombardamento di cariche sulla superficie, produce la rottura dei legami chimici, rendendo il substrato chimicamente attivo e disponibile alla formazione di legami nuovi con nuovi radicali. Un processo di attivazione può servire, ad esempio, quando si debba aumentare le proprietà di adesione ad alcune resine o ad alcune sostanze chi-

## TECNOLOGIA A PLASMA FREDDO



niche che si vogliono spalmare sulla superficie.

- Il “grafting” o innesto è una delle tecniche più promettenti perché permette di inserire diversi radicali e atomi con legami permanenti. L’innesto avviene quando, dopo l’attivazione ossia dopo la rottura di alcuni legami in superficie, si creano nuovi legami innestando dei radicali di natura diversa prodotti nel plasma. Ad esempio: un plasma che viene generato a partire da un gas fluorurato contiene radicali fluoro che possono innestarsi, sulla superficie, al posto degli idrogeni in precedenza estromessi con il processo

di attivazione. Questo processo rende la superficie idrorepellente. Il risultato è un substrato molto simile al teflon. Si possono innestare tanti altri radicali: ad esempio gruppi idrofili, OH; in questo caso quello che si otterrà non è la proprietà di idrorepellenza, ma di idrofilia, perché il substrato a questo punto diventa più bagnabile.

In conclusione, la tecnica a plasma freddo consente di modificare le proprietà funzionali di superficie, ad esempio l’idrorepellenza, l’idrofilia, oppure permette di pulire la superficie o modificarne la rugosità.

u *Ciò significa che la modifica della superficie non intacca il volume del materiale?*

□ Il trattamento con plasma freddo è un processo che avviene solo sui primi strati della superficie, e riguarda solo pochi strati atomici, solo decine di nanometri. Nel processo di etching, si può arrivare anche a frazioni di micron, ma sono sempre processi che modificano la superficie e non il volume, ed è per questo che si applica a materiali sottili come la carta, i tessuti, le pelli, il vetro, i film. Altre applicazioni possono essere depositi, strati sottili di materiale di vario genere. Col plasma, a seconda dei monomeri che si depositano, si possono cambiare le proprietà funzionali in questo senso: ad alcuni substrati si possono conferire proprietà antinfiamma, antibatteriche o antista-

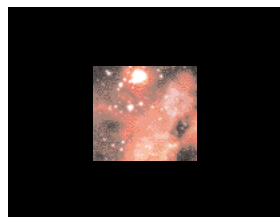
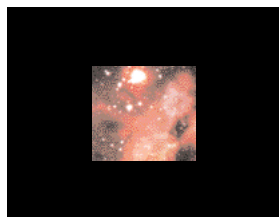
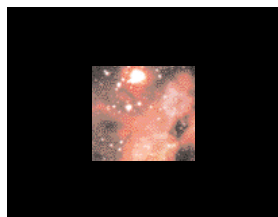
tiche; oppure, utilizzando determinate molecole, si possono realizzare dei filtri selettivi per l’ossigeno, per il vapor d’acqua o il carbonio.

u *Passiamo più specificatamente alle applicazioni con la carta. Che cosa possiamo ottenere, in funzione dei vari trattamenti di superficie?*

□ E’ un argomento che richiederebbe di essere approfondito, ma i risultati positivi ottenuti sulla maggior parte dei substrati – ad esempio sui tessuti, sui film e sulla plastica – fanno pensare che anche sulla carta si possa applicare lo stesso processo. Tuttavia, mentre sono state realizzate varie applicazioni in diversi settori, nello specifico settore della carta ci sono attualmente delle sperimentazioni, ma non vere e proprie applicazioni. Ad esempio il plasma è da diversi decenni utilizzato per metallizzare la carta, ma questo è un processo che avviene a bassa pressione e dove il plasma ha un ruolo minimo. Tuttavia i processi che si possono realizzare sulla carta sono molti: ad esempio si può renderla idrofila, cosa che può interessare il mondo degli stampatori oppure aumentarne l’assorbimento, procedimento adatto alla carta tissue, o diminuirne il tasso di umidità rendendola idrorepellente, applicazione che riguarda ad esempio le etichette o gli imballi per alimenti.

u *Quale vantaggio comporta la tecnologia del plasma?*

□ I vantaggi sono molteplici. Innanzitutto non si utilizza né acqua né prodotti chimici, ma gas in quantità veramente irrisorie. Questo tipo di processo può avvenire in due modi: a bassa pressione, in camere da vuoto in cui la pressione è più bassa di quella atmosferica, e quindi anche i gas con cui si ha a che fare sono in quantità minime; oppure può avvenire anche a pressione atmosferica un plasma di tipo “corona”. Nel



primo caso le sorgenti per produrre il plasma possono essere la radiofrequenza, le microonde o i raggi ultravioletti; nel secondo caso si utilizza la bassa frequenza, e inoltre non c'è bisogno di un impianto di pompaggio che crei il vuoto. Per la carta potrebbe essere più vantaggioso un impianto del tipo “a corona” visto che

in questo caso le modificazioni superficiali che si vogliono indurre con un plasma si ottengono in tempi brevissimi (frazioni di secondo), e si può pensare di realizzare trattamenti ad alta velocità comparabili con le velocità delle macchine per la produzione della carta. Ma anche il primo pro-

cesso ha dei vantaggi: nel plasma sotto vuoto, infatti, si possono utilizzare più facilmente gas diversi dall'aria anche se il processo è un po' più lento.

u *Il Dipartimento di Fisica ha fatto qualche sperimentazione in questo senso...*

□ Le sperimentazioni sono state rea-

lizzate un po' in tutti i campi, più specificatamente in campo tessile. Le prove sulla carta, tuttavia, hanno dato ottimi risultati per quanto riguarda l'idrorepellenza e l'idrofilia. Concludendo, il plasma ha delle potenzialità inimmaginabili, perché permette di selezionare utilizzare atomi, cariche

e radicali per i più vari scopi su superfici di vario genere, imparando su di esse nuove proprietà funzionali o consuete proprietà ma con una tecnologia più vantaggiosa in termini di sicurezza ambientale e di risorse. Alcune sperimentazioni saranno riprodotte a Tecnocarta, e diamo quindi appuntamento a Modena il 9-10 maggio 2002: potrebbe essere l'occasione per apportare idee, stimoli e contributi di vario genere.

## Dalla parte della Carta

Il punto di vista di Claudio Bozzi  
Stazione Sperimentale Carta,  
Cartoni e Paste per carta



u *Dott. Bozzi, quali sono gli aspetti da tenere in considerazione per una corretta valutazione di questa tecnologia?*

□ Direi che sono

molti gli aspetti interessanti di questa tecnologia ma ne vorrei evidenziare due. Il primo riguarda la possibilità di modificare le proprietà della carta, per esempio idrorepellenza, senza variarne sostanzialmente la grammatura e modificarne le caratteristiche meccaniche; il secondo è che si tratta di una tecnologia a basso impatto ambientale, che migliorerebbe il ciclo complessivo di vita dei prodotti cartari così ottenuti

dalla produzione al riciclo. Questa tecnologia è una grossa opportunità che deve essere valutata con grande attenzione. La sperimentazione in altri settori produttivi ne ha dimostrato l'effettiva affidabilità tecnologica; adesso bisogna approfondire lo studio sulla carta per verificare le reali possibilità offerte dal plasma freddo. Il primo passo è quindi la realizzazione di impianti pilota a livello di laboratorio per ottimizzare le

## TECNOLOGIA A PLASMA FREDDO



Campioni di cotone prima e dopo il trattamento a plasma: effetto macroscopico dell'idrorepellenza ottenuto con plasma fluorurato

condizioni sperimentali del trattamento alla carta, o meglio, alle carte (tempi, potenza del campo, tipo di gas etc.). Devo sottolineare che in base ai buoni risultati già ottenuti su tessuti di cotone e ai positivi responsi delle prime sperimentazioni sulla carta si può essere ampiamente fiduciosi sulla possibilità di applicare questa tecnologia nell'industria cartaria.

u *Quali sono le reali possibilità di applicazione nel settore cartario?*

□ Il ventaglio di applicazione in ambito cartario è flessibile e ampio e può coinvolgere l'intera filiera cartaria: può servire allo stampatore, può essere utilizzata nel settore cartotecnico, nel campo dell'imballaggio alimentare, e anche nell'uso domestico perché potrebbe essere utilizzato per il tissue.

Tra le applicazioni del settore cartario, le più interessanti riguardano le etichette, per le quali avere una carta idrorepellente può garantire uno sviluppo ulteriore di questo settore merceologico. La carta, infatti, ha

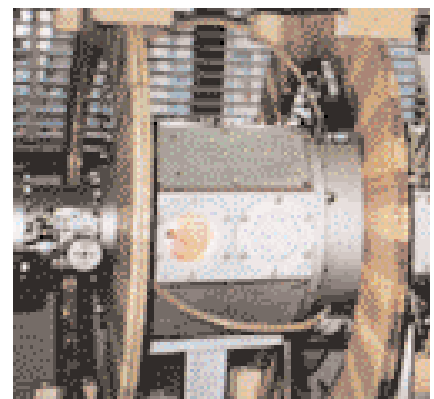
una stampabilità superiore alla plastica, oltre a essere compatibile con l'ambiente. L'altra applicazione importante riguarda gli imballi per alimenti, perché oltre a fornire idrorepellenza e/o oleorepellenza, si potrebbe avere un imballaggio di sola carta che risponda perfettamente alle problematiche di barriera ai gas, e ciò potrebbe aprire prospettive interessanti nel mercato del packaging alimentare e non. Gli accoppiati carta/film-plastico, infatti, non sembrano avere futuro per i problemi legati al loro smaltimento e riciclo. Questa tecnologia permetterebbe, quindi, di andare incontro a varie esigenze: avere un materiale che risponda perfettamente alle problematiche di barriera, dando meno problemi di riciclo. Infine questa tecnologia potrebbe ridare "fiato e slancio" ai trattamenti superficiali sulla carta, perché permette di intravedere la possibilità di conquistare settori merceologici con un valore aggiunto molto elevato e quindi di grande attrattiva economica, cosa che giustificerebbe nuovi investimenti.

u *Lei pensa, quindi, che questa tecnologia possa davvero cambiare gli scenari del mercato cartario?*

□ Esattamente. Ribadisco che questa è una grande opportunità e/o sfida che l'industria deve raccoglie-

re perché la tecnologia del plasma freddo potrebbe portare nel lungo periodo a una vera rivoluzione nel modo di produrre e pensare la carta. Sarebbe una bella lezione da parte della *old* alla *new-economy*.

Concludendo vorrei aggiungere una considerazione soprattutto rivolta al mondo accademico: la chimica polimerica del secolo passato si è interessata sostanzialmente di prodotti di provenienza petrolchimica, e solo recentemente è aumentato l'interesse per i polimeri naturali, tra cui naturalmente la cellulosa. Uno dei problemi legati all'uso della cellulosa è la sua scarsa reattività, ossia la difficoltà di agganciare alla cellulosa altre molecole per modificarne le proprietà. La tecnologia del plasma freddo potrebbe reinventare la chimica della cellulosa riuscendo a ottenere cellulosa modificata a basso costo mediante una tecnologia pulita, e ciò permetterebbe di aprire scenari completamente nuovi anche per il settore cartario.

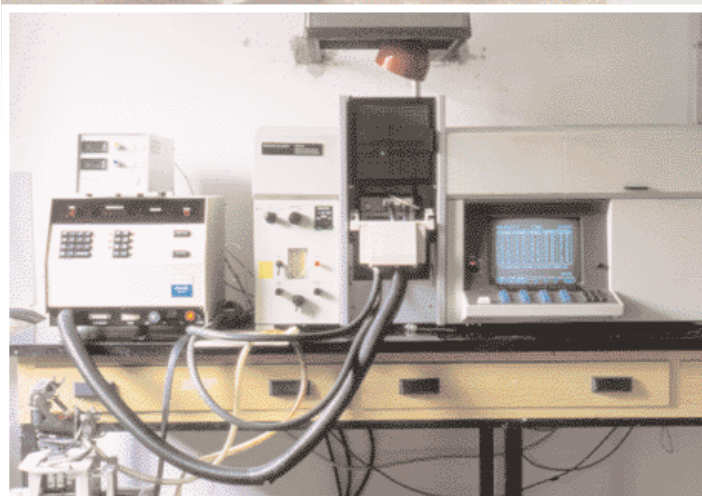


Un reattore a plasma per trattamento in vuoto di materiali presso il Laboratorio di Fisica del Plasma dell'Università di Milano-Bicocca.

I produttori e utilizzatori di carte e cartoni destinati al contatto con gli alimenti possono usufruire dei servizi della

# STAZIONE SPERIMENTALE CARTA, CARTONI E PASTE PER CARTA

per ottenere la certificazione dei propri prodotti.



L'Istituto è accreditato dal SINAL per l'esecuzione delle prove su carte e cartoni riguardanti la disciplina degli imballaggi, recipienti ed utensili destinati a venire in contatto con le sostanze alimentari e con sostanze di uso personale ai sensi del Decreto Ministeriale 21 marzo 1973 e successive modifiche e aggiornamenti.

**STAZIONE SPERIMENTALE CARTA,  
CARTONI E PASTE PER CARTA**

Piazza Leonardo da Vinci, 26 – 20133 Milano  
Tel. +39 02 2395531 – Fax +39 02 2365039  
E-mail: [ufficioanalisi@sperimentalecarta.it](mailto:ufficioanalisi@sperimentalecarta.it)  
Sito Web: [www.sperimentalecarta.it](http://www.sperimentalecarta.it)

Per ulteriori informazioni e chiarimenti si prega contattare:

**Ufficio Analisi**

tel.+39 02 23955342 – tel.+39 02 23955340  
e-mail: [ufficioanalisi@sperimentalecarta.it](mailto:ufficioanalisi@sperimentalecarta.it)

**Dott. Manrico Firpi**

Responsabile del Servizio Analisi – tel.+39 02 23955348.  
e-mail: [mfirpi@sperimentalecarta.it](mailto:mfirpi@sperimentalecarta.it)