Stefano Zanini, Claudia Riccardi, Riccardo Siliprandi
Dipartimento di Fisica "G. Occhialini"
Università di Milano Bicocca
Luca Zoia
Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e del Territorio
Università di Milano Bicocca
stefano.zanini@mib.infn.it
www.plasmaprometeo.unimib.it

Reattore a plasma utilizzato per i trattamenti della carta

APPLICAZIONI DEI PLASMI FREDDI NEL CAMPO DELL'INDUSTRIA DELLA CARTA

La 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. Questa tecnologia presenta diversi vantaggi, trattandosi di un processo a secco che non richiede solventi o prodotti chimici che possano costituire un rischio per l'ambiente. Inoltre le modificazioni introdotte da tale trattamento coinvolgono solo gli strati superficiali del substrato e non alterano le proprietà fisico-meccaniche generali del materiale.

Il plasma è il quarto stato della materia, ovvero gas ionizzato. Esistono diversi tipi di plasmi: l'interno del Sole è ad esempio un plasma caldo, mentre la ionosfera è un esempio di plasma freddo. 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. 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. I plasmi freddi sono caratterizzati dall'avere 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 studiare 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 e si può applicare, ad esempio, a materiali sottili, come la carta, i tessuti, le pelli, il vetro, le pellicole.

La 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 al plasma ha ulteriori vantaggi, in quanto si tratta di un processo a secco che non richiede solventi o prodotti chimi-

ci a rischio per l'ambiente. Le tecnologie a plasma freddo si applicano quindi a diversi materiali e specificatamente a substrati deteriorabili, 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. Sulla base di queste considerazioni la tecnologia a plasma freddo risulta particolarmente efficace anche nel campo dell'industria della carta. In particolare le proprietà superficiali della carta possono essere modificate tramite trattamenti a plasma freddo in modo tale da impartire idrorepellenza e oleorepellenza, caratteristiche fondamentali per un utilizzo della carta stessa nel campo del packaging. I trattamenti a plasma possono riguardare anche le fibre lignocellulosiche ottenute dai principali processi di pulp, in modo da impartire alle fibre stesse le caratteristiche necessarie ad un loro utilizzo nel campo del packaging. Per quanto riguarda quest'ultimo punto già da alcuni anni la ricerca sta affrontando il problema di sostituire i materiali sintetici, normalmente usati per gli imballaggi e non biodegrabili, con nuovi materiali ottenuti:

a) modificando le sole fibre lignocellulosiche in modo tale da impartire loro le proprietà necessarie ad un utilizzo nel campo del packaging (resistenza meccanica, idrofobicità);

b) accoppiando le fibre lignocellulosiche con polimeri biodegradabili; un esempio è l'utilizzo della lignina come filler (componente) nei film di amido; l'amido è biodegradabile, ma ha lo svantaggio principale di essere poco resistente all'acqua; questo svantaggio viene notevolmente diminuito con l'aggiunto della lignina;

c) accoppiando le fibre lignocellulosiche con polimeri non biodegrabili; in questo caso è possibile ridurre l'impiego di polimeri sintetici non biodegradabili quali polipropilene, polietilene, polistirene, PVC.

In questo articolo vengono presentate alcune possibili applicazioni del plasma in questo campo.

Trattamenti a plasma della carta

Due delle principali caratteristiche che un materiale usato nel campo del packaging deve possedere sono la resistenza all'acqua e la resistenza agli oli, ovvero l'idro e l'oleorepellenza. La carta, in quanto materiale estremamente poroso e a causa della grande abbondanza di gruppi polari nella struttura della cellulosa e della lignina (i due polimeri naturali che sono i costituenti principali della carta stessa) non possiede naturalmente queste caratteristiche e questo ne limita fortemente l'uso in questo settore. I trattamenti a plasma, in quanto trattamenti superficiali che non interferiscono sulle caratteristiche di bulk del materiale, possono essere un ottimo metodo per impartire ai materiali cartacei queste caratteristiche di cui sono naturalmente sprovvisti. In questo articolo vengono presentati i risultati di trattamenti della carta con plasmi scelti sulla base di esperienze precedenti del gruppo e di risultati di letteratura per trattamenti idro ed oleorepellenti su altri

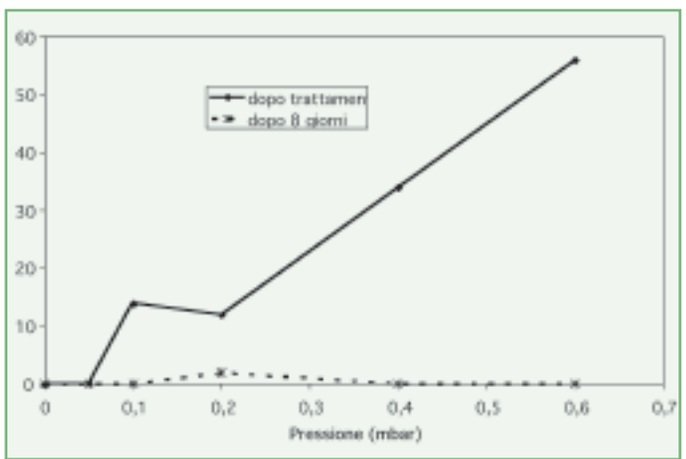

Fig. 1 - Andamento del tempo di assorbimento di una goccia d'acqua con la pressione di trattamento con SF_6. Le due curve si riferiscono alla misura effettuata subito dopo il trattamento (continua) e a distanza di otto giorni (tratteggiata)

Fig. 2 - Gocce d'acqua poste sulla superficie della carta subito dopo il trattamento con SF_6. Come si può vedere le gocce tendono ad assumere forma sferica con angoli di contatto maggiori di 90° tipici di materiali idrorepellenti

substrati. Sono così stati effettuati trattamenti con plasmi di esafluoruro di zolfo (SF_6), tetrafluoruro di carbonio (CF_4) ed esametildisilossano (HMDSO), ottimizzando per ognuno i parametri di plasma (potenza della radiofrequenza, pressione di lavoro, tempo di trattamento). Le caratteristiche di idro e oleorepellenza sono state valutate subito dopo il trattamento e all'aumentare del tempo di invecchiamento del campione, al fine di verificare una durata nel tempo delle caratteristiche impartite con il trattamento stesso.

Il trattamento di substrati organici polimerici con plasmi fluorurati è noto dalla letteratura impartire caratteristiche superficiali di idro ed oleorepellenza [1-3]. La grande abbondanza di radicali fluoro in questo tipo di plasmi porta infatti ad una sostituzione, sulla superficie del substrato trattato, del legame C-H con un legame C-F, secondo il seguente meccanismo [3]:

$$\text{-C-H} \xrightarrow[\text{I, F}\cdot]{h\nu,\ e^-} \text{-C}\cdot \xrightarrow{F\cdot} \text{-C-F}$$

Trattamenti con plasmi di SF_6 sono quindi già stati utilizzati dal nostro gruppo per impartire idrorepellenza a substrati quali tessuti di cotone o di PET [3]. Nel caso dei trattamenti della carta si è trattato quindi di ottimizzare i parametri di trattamento valutando le caratteristiche di idrorepellenza e oleorepellenza dei campioni trattati. L'idrorepellenza è stata valutata mediante misura del tempo di assorbimento di una goccia d'acqua di 20 ml posta sulla superficie del campione e mediante la misura dell'angolo di contatto con acqua. L'oleorepellenza è invece stata valutata mediante kit-test e mediante misura dell'angolo di contatto con α-bromonaftalene. In Figura 1 è mostrata, a titolo di esempio, l'ottimizzazione del parametro pressione per i trattamenti con plasma di SF_6, valutata mediante misura del tempo di assorbimento di una goccia d'acqua (Fig. 2). Come si può vedere, all'aumentare della pressione di lavoro aumentano le caratteristiche di idrorepellenza della carta misurate subito dopo il trattamento. L'analisi XPS dei campioni trattati e non trattati evidenzia come questo aumento sia dovuto ad un aumento del rapporto F/C con la pressione del trattamento e ad una contemporanea diminuzione del rapporto O/C (Tabella). Sempre in Figura 1 è mostrata anche la stessa misura del tempo di assorbimento effettuata a distanza di otto giorni dal trattamento. Come si può vedere le caratteristiche di idrorepellenza inizialmente impartite tendono a scomparire con l'invecchiamento dei campioni. Questo fenomeno di ageing è noto in letteratura e viene attribuito a rotazioni e movimenti delle catene polimeriche superficiali che portano le catene fluorurate (quelle col legame C-F formatosi in seguito al trattamento) a portarsi sempre più verso l'interno lasciando in superficie le catene ricche di gruppi polari, più affini all'umidità atmosferica [2]. Il fenomeno di ageing dei campioni trattati è ben visibile anche se si valutano nel tempo le caratteristiche di oleofobicità degli stessi. In Figura 3 sono mostrati i risultati del kit-test 3M apolare (miscele di olio di ricino, toluene ed eptano) e di quello polare (miscele di acqua ed isopropanolo) al variare del tempo di invecchiamento dei campioni trattati con SF_6. È ben visibile l'effetto di ageing che si traduce in un valore del test minore raggiunto dai campioni invecchiati.

Un modo efficace per ridurre gli effetti dell'ageing si è dimostrato quello di usare plasmi di altri gas fluorurati. In particolar modo il plasma di CF_4 permette di ottenere gli stessi valori di oleorepellenza di quello di SF_6, valori che però si mantengono nel tempo (Fig. 4). La spiegazione risiede nel fatto che quando si effettua un trattamento con plasma di CF_4 (o di altri fluorocarburi) su un materiale polimerico, il grafting di radicali fluoro già visto per il plasma di SF_6 non è l'unico fenomeno che va a modificare la superficie del substrato. Vi è infatti una parziale polimerizzazione che porta alla formazione di un deposito di catene fluorocarburiche sulla superficie del substrato. In questo modo l'effetto del movimento delle catene superficiali visto in precedenza viene minimizzato in quanto il deposito idrocarburico tende comunque a rimanere sulla superficie esposta all'aria.

Un altro modo per ottenere superfici altamente idrofobiche attraverso trattamenti a plasma è noto dalla letteratura essere quello di effettuare sul substrato trattamenti con plasma di HMDSO [4]. Il trattamento a plasma porta infatti ad una polimerizzazione dell'HMDSO sulla superficie del campione; l'elevata ritenzione di gruppi metilici legati al silicio (da raggiungere attraverso un'ottimizzazione dei parametri di lavoro) porta alla formazione di superficie idrofobiche. Per i trattamenti della carta si è tratta-

Tempo di assorbimento e rapporti F/C e O/C da analisi XPS valutati per campioni differentemente trattati

Pressione (mbar)	Tempo di assorbimento (min.)	F/C	O/C
n.t.	immediato	-	0,52
0,1	14	0,30	0,49
0,4	34	0,36	0,46

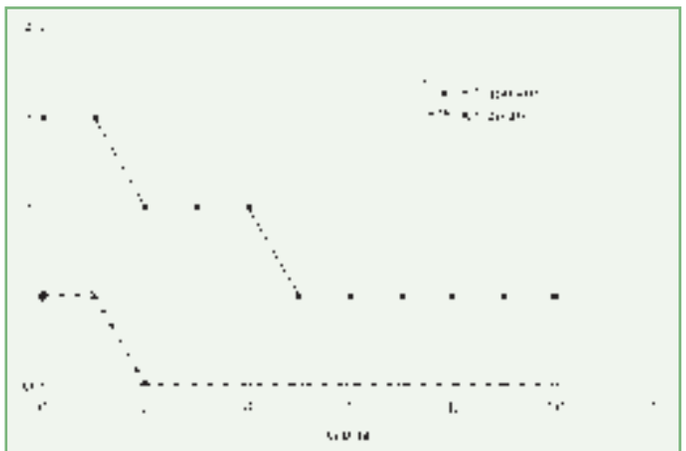

Fig. 3 - Andamento del valore ottenuto con il kit-test all'aumentare del tempo di invecchiamento dei campioni

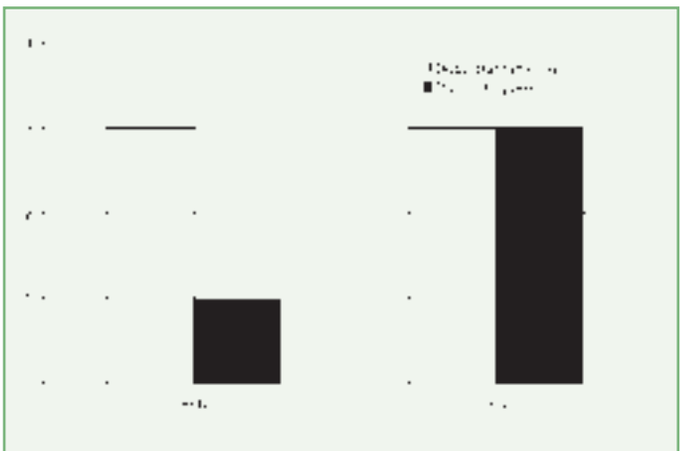

Fig. 4 - Confronto sul grado di oleorepellenza raggiunto con trattamenti con plasmi di SF_6 e CF_4 e durata nel tempo

to quindi di ottimizzare i parametri di lavoro, valutando le caratteristiche di idrorepellenza e oleorepellenza dei campioni trattati. In Figura 5 è mostrato l'andamento del tempo di assorbimento di una goccia d'acqua posta sulla superficie del campione trattato al variare della pressione di HMDSO durante il trattamento. Come si può vedere per pressioni maggiori di 0,1 mbar le gocce rimangono sul campioni per tempi di 2 h, ovvero fino ad evaporazione delle stesse. Essendo inoltre queste caratteristiche di idrorepellenza derivate da un deposito sulla superficie del substrato, esse permangono nel tempo e subiscono un effetto di ageing limitato.

Per quanto riguarda l'oleorepellenza dei campioni trattati con HMDSO essa è molto minore di quella raggiunta con plasmi fluorurati: misure di angolo di contatto con α-bromonaftalene mostrano angoli di contatto di 105° per i campioni trattati con SF_6 e di 80° per i campioni trattati con HMDSO.

Trattamenti a plasma di fibre lignocellulosiche

Come già detto in precedenza già da alcuni anni la ricerca sta affrontando il problema di sostituire i materiali sintetici, normalmente usati per gli imballaggi e non biodegrabili, con nuovi materiali [5]. A tale scopo le fibre lignocellulosiche vengono modificate in modo tale da impartire loro le proprietà necessarie ad un utilizzo nel campo del packaging (resistenza meccanica, idrofobicità). Le fibre così modificate possono essere utilizzate da sole o accoppiate con altri materiali polimerici (sia polimeri biodegradabili sia non biodegradabili, in modo tale da limitare l'uso di questi ultimi).

In tutti questi casi è necessaria una modifica superficiale delle fibre. La creazione di nuovi compositi provenienti dall'unione di materiali termodinamicamente differenti deve infatti affrontare i problemi legati alla immiscibilità delle due fasi. Questa interruzione di continuità crea un'interfaccia, la quale conduce a basse qualità della miscela polimerica. La bassa adesione e l'elevata tensione tra le due fasi producono debolezza e fragilità meccanica dovute ad una bassa capacità di trasferimento dello stress tra le stesse ed ostacolano la formazione di una morfologia compatta.

I primi esperimenti di produzione di compositi fibra lignocellulosica-materiale plastico, si sono basati sull'utilizzo di un mixer termocinetico e un estrusore. Nel mixer termocinetico il materiale plastico e la fibra vengono scaldati ad alte temperature, superiori al punto di fusione del materiale plastico, e viene loro impressa, mediante centrifuga, una movimentazione rapida e sufficiente a determinare un'intima mescolanza fra la fibra e il materiale plastico; si forma così il blend. Questo nuovo materiale composito passa attraverso l'estrusore: viene riscaldato, compresso, ed infine passa attraverso un orifizio di forma opportuna dal quale il materiale esce modellato. Con questo processo, i componenti del blend vengono associati, ma non si ha fra loro, formazione di legami chimici. I risultati ottenuti si sono dimostrati insufficienti, in particolare nei casi in cui si ha incompatibilità fra le superfici dei composti trattati.

Nella creazione di materiali compositi si cerca infatti di ottenere materiali costituiti da fibre lignocellulosiche e da polimeri idrofobici. La grande abbondanza di gruppi polari presenti nella struttura della lignina e soprattutto della cellulosa rende le fibre lignocellulosiche altamente idrofile. È quindi necessario trattare le fibre in modo da conferire loro proprietà di idrofobia, rendendole così compatibili con l'altro componente della miscela. Un metodo per l'i-

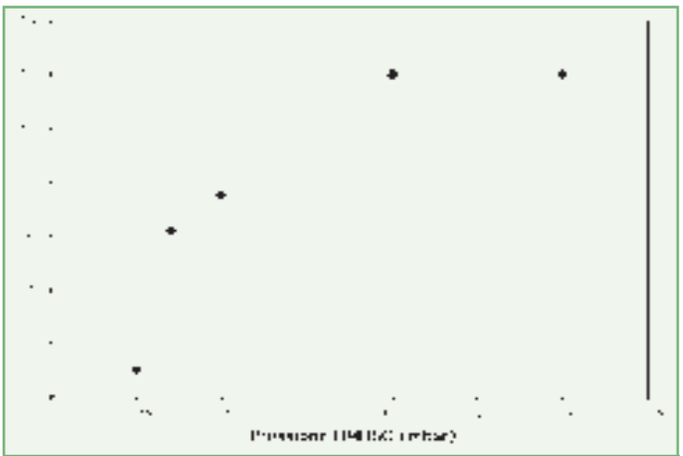

Fig. 5 - Andamento del tempo di assorbimento di una goccia d'acqua al variare della pressione di HMDSO durante il trattamento

drofobizzazione delle fibre consiste nel grafting di molecole o gruppi aventi caratteristiche idrofobe sulla superficie delle stesse. Per far questo risulta molto conveniente radicalizzare dapprima la superficie della fibra e, successivamente, far reagire tali radicali con la molecola idrofoba. È infatti noto che i radicali sono specie chimiche altamente reattive: la loro formazione su una superficie rende, pertanto, tale superficie più reattiva, ossia, più suscettibile a modificazioni chimiche. In letteratura sono noti diversi metodi atti alla radicalizzazione delle fibre lignocellulosiche (metodi chimici, enzimatici, fisici) [6-8]. In questo articolo vengono presentati i risultati sulla radicalizzazione delle fibre mediante plasma freddo.

Le fibre trattate sono state quelle derivanti dai principali processi di pulp, ovvero quelle ottenute da trattamento chemi-termomeccanico (unbleached softwood CTMP) e quelle ottenute da trattamento chimico (unbleached softwood kraft). La quantità di lignina presente nelle fibre è stata valutata con il metodo di Klason [9] ed è risultata essere il 27,3% per la fibra CTMP e il 10,5% per la fibra kraft.

Il plasma utilizzato per promuovere la radicalizzazione è stato un plasma di argon. L'argon è infatti un gas inerte che non si lega alla superficie del materiale trattato, non polimerizza e non reagisce con gruppi superficiali per formare composti volatili che facilmente possano abbandonare la superficie del materiale. L'argon non è quindi in grado di dare grafting, film deposition ed etching chimico. Il principale effetto di un trattamento al plasma di argon di un polimero è il trasferimento di energia dalle specie costituenti il plasma (ioni, elettroni, radicali e radiazione UV) alla superficie del polimero trattato. Questo trasferimento energetico porta alla rottura dei legami chimici presenti sulla superficie del materiale trattato a quindi alla formazione di radicali. I trattamenti a plasma sono stati effettuati a bassa pressione (0,4 mbar). Prima di effettuare la scarica il reattore è stato evacuato fino ad una pressione residua di $2{,}00 \times 10^{-5}$ mbar. La potenza della radiofrequenza usata è stata di 75 W [10] ed il tempo di esposizione è stato fatto variare da 30 a 250 s.

Il tipo e la quantità dei radicali che si formano sulle fibre dopo ogni trattamento sono stati valutati tramite analisi EPR.

I trattamenti a plasma possono portare alla formazione sulle fibre di diversi tipi di radicali ma l'unico di questi ad avere una stabilità tale da poter essere osservato mediante spettroscopia EPR è il fenossi-radicale. Tutti gli altri radicali eventualmente formatisi decadono in tempi troppo brevi per poter essere osservati mediante questa tecnica, se non attraverso un'analisi *in situ*.

La quantità di fenossi-radicale viene ricavata dal calcolo dell'area del picco dello spettro EPR, da cui è possibile risalire alla quantità di spin/g generati sulla fibra a seguito di trattamento con plasma.

Questo calcolo è possibile poiché si fa riferimento ad una retta di taratura ottenuta utilizzando soluzioni a diverse diluizioni in toluene/nujol (rapporto 2:1) di DPPH (α,α'-diphenil-β-picryl hydrazyl).

Le soluzioni sono state analizzate all'EPR dai cui spettri si è ricavato il valore dell'area dei picchi. La retta di taratura ricavata mette in relazione l'area dei picchi degli spettri EPR con il valore calcolato di spin/cm delle soluzioni analizzate.

In Figura 6 è mostrato l'andamento della quantità di fenossi-radicali formatisi in

Cold Plasma Application in the Field of Paper Industry

ABSTRACT

Cold plasma technology is growing as an interesting and versatile substitute for traditional chemical applications (for example in the semiconductor industry). Plasma technology is an environmental dry process that does not need any solvent and does not produce hazardous chemical waste. Another important advantage is that plasma treatments induce modifications only on the surface of a substrate without changing its bulk properties. Cold plasma technology is particularly interesting for surface modification of "soft matter" like fabrics, yarns, paper and leathers. In the present work we show several possible applications for paper industry like the creation of water repellent and oil repellent surfaces of paper and lignocellulosic fibres.

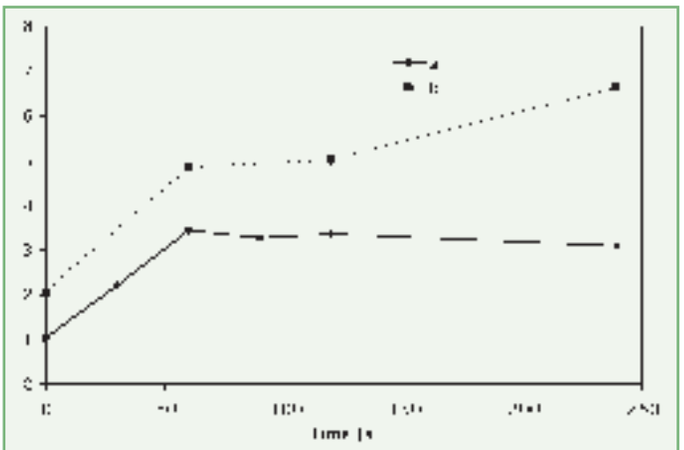

Fig. 6 - Incremento della quantità di fenossiradicali all'aumentare del tempo di trattamento per a) fibre CTMP e b) fibre kraft

seguito al trattamento all'aumentare del tempo di esposizione delle fibre al plasma. Le fibre non trattate presentano una quantità di fenossi-radicali di 10^{16} (CTMP) e di $2x10^{16}$ (kraft) prodotta fotochimicamente o in seguito ai trattamenti chimici, termici e meccanici subiti in precedenza dalle fibre stesse. Dal grafico si osserva come all'aumentare del tempo complessivo di trattamento la quantità di fenossi-radicali formatisi, dapprima cresce, poi, nel caso della CTMP, si porta a un plateau, mentre, nel caso della kraft, continua ad aumentare, ma, più lentamente (la pendenza della retta di crescita diminuisce). Simili andamenti sono stati trovati anche con radicalizzazioni eseguite su altri substrati polimerici. Questi andamenti indicano che la formazione e la scomparsa dei radicali sono due fenomeni competitivi. La scomparsa dei radicali è da imputare al decadimento degli stessi (per riformazione del legame originario) e a fenomeni di cross linking. Si può pertanto supporre che, oltre una durata massima in cui il trattamento risulta efficace ai fini della radicalizzazione, il trattamento perda in efficacia in quanto la formazione dei radicali è compensata dai fenomeni che ne determinano la scomparsa. Per entrambe le fibre la concentrazione di fenossi-radicali ottenuta dopo il trattamento a plasma è comunque $\geq 2x10^{16}$ spin/g. Questo valore è maggiore di quello riportato in letteratura da Lund [7] per la radicalizzazione della lignina contenuta nella fibra kraft con trattamenti enzimatici ($2x10^{16}$ spin/g dopo 1 h di trattamento della fibra kraft con laccasi).

L'eventuale formazione di legami intermonomerici dopo il trattamento al plasma delle fibre lignocellulosiche è stata valutata sulla base dell'analisi in risonanza magnetica nucleare mono e bidimensionale 2D-HSQC e ^{13}C-NMR [11] della lignina estratta dalle fibre [12]. In particolare nel caso della fibre CTMP si è potuto osservare dopo trattamento con plasma di Argon la formazione di un segnale corrispondente al legame intermonomerico 5,5'-O-4 non presente nella fibre di partenza [13].

Conclusioni

Le metodiche al plasma possono essere particolarmente indicate per il trattamento di materiali lignocellulosici in quanto preservano le proprietà di bulk e, in modo ambientalmente compatibile, senza l'impiego di solventi e con un ridottissimo impiego di agenti chimici, riescono ad impartire al materiale importanti caratteristiche, come per esempio l'idrorepellenza. Anche a livello di attivazione di fibre lignocellulosiche l'impiego del plasma risulta essere particolarmente efficace paragonato ai sistemi chimici e biologici tradizionali sia rispetto alla quantità di fenossi-radicali generati sia per i ridotti tempi di esposizione delle fibre al gas attivo.

Bibliografia

[1] S. Sigurdur, R. Shishoo, *Journal of Applied Polymer Science,* 1997, **66,** 1591.

[2] Y. Iriyama *et al., Journal of Applied Polymer Science,* 1990, **39,** 249.

[3] E. Selli *et al., Journal of Materials Chemistry,* 2001, **11,** 1985.

[4] D. Hegemann *et al., Plasmas and Polymers,* 2001, **6,** 221.

[5] P.L. Nayak, *Macrom.Chem Phys. C,* 1999, **39**(3), 481.

[6] A.K. Bledzki *et al., Polymer-Plastic Technology and Engineering,* 1998, **37**(4), (), 451 and reference therein.

[7] M. Lund *et al., Holzforschung,* 2003, **57,** 21.

[8] E. Srebotnik, K. Messner, in Biotechology in pulp and paper manifacture, T.K. Kirk, H. Chang (Eds.), 1990, 112.

[9] C.W. Dence. The determination of Lignin In Methods in Lignin Chemistry, Y. Lin, C.W. Dence (Ed.), Springer-Verlag, Berlin, 1992, 33.

[10] C. Riccardi *et al., Plasma Sources Sci. Technol.,* 2001, **10,** 92.

[11] G.S. Ammalhathy *et al., Holzforschung,* 1997, **51,** 130.

[12] C. Canevali *et al., Biomacromolecules,* 2005, **6,** 1592.

[13] S. Zanini *et al., Surface and Coatings Technology,* 2005, **200**/1-4, 556.