

Il plasma freddo nel trattamento delle superfici

La tecnologia dei materiali si avvale attualmente delle caratteristiche di reattività e di aggressività delle sostanze in fase plasma per generare superfici di contatto con proprietà di elevato potenziale applicativo

di Marco Morra e Clara Cassinelli

Chiunque si sia dedicato allo studio dei materiali si sarà certamente confrontato con la necessità di spiegarne, ricorrendo a modelli matematici, la correlazione tra struttura microscopica e proprietà macroscopiche. In questa fase, avrà sicuramente notato che la descrizione di un modello adatto a interpretare una certa proprietà di un materiale inizia molto spesso con

la frase: «Si consideri un solido infinitamente esteso nelle tre dimensioni...». L'artificio, consentito dall'idealizzazione matematica, di estendere all'infinito le dimensioni di un solido è un veloce stratagemma per evitare di dover prendere in considerazione quella che è una delle più importanti singolarità di un materiale: la superficie. In questo modo la trattazione matematica risulta sem-

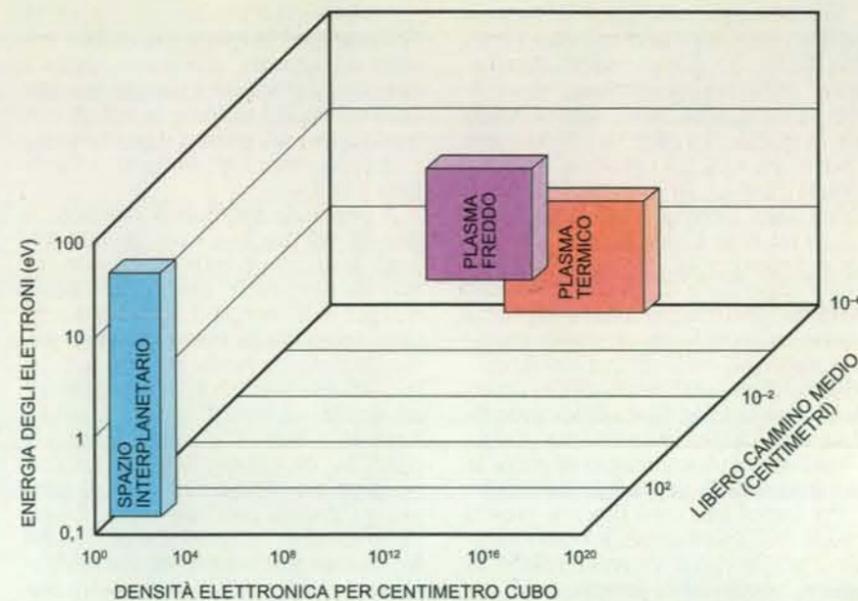
plificata ed è spesso possibile spiegare quelle caratteristiche di comportamento che, proprio perché dipendenti dall'insieme dei costituenti del materiale, vengono genericamente definite «proprietà di volume».

Gli oggetti reali, tuttavia, non sono costituiti da materiali di dimensioni infinite. Ogni materiale, naturale o sintetico, contiene necessariamente una zona

di confine dove, in maniera più o meno improvvisa, l'estensione apparentemente senza fine dei costituenti fondamentali (siano essi atomi, ioni, piccole o grandi molecole) viene a cessare. In questa zona di confine, entrano in gioco nuove variabili nel dettare la risposta alle sollecitazioni chimiche, fisiche e biologiche che investono il materiale. L'insieme di queste risposte costituisce quel gruppo di caratteristiche che prendono il nome di proprietà superficiali dei materiali.

Esiste un'intera branca della scienza dei materiali, la scienza delle superfici e delle interfacce, che si occupa di valutare, dal punto di vista teorico, sperimentale e applicativo, che cosa capita alle leggi della termodinamica quando le dimensioni spaziali da tre diventano due e quando i costituenti fondamentali dei materiali non si trovano più circondati da ogni parte da loro consimili. L'esperienza quotidiana ci insegna che i pochi strati atomici che controllano le proprietà superficiali di un materiale possono avere un effetto determinante sul comportamento di oggetti anche molto voluminosi: la plastica di cui sono costituiti i paraurti delle automobili moderne presenta doti di leggerezza e di resistenza agli agenti atmosferici e agli urti che ne fanno un materiale ideale per quell'impiego specifico. La grande maggioranza dei paraurti delle automobili, però, è di colore nero. La ragione di questa scelta non deve essere ricercata in motivazioni di natura estetica, ma è legata alle proprietà superficiali: la superficie del materiale polimerico utilizzato nella fabbricazione dei paraurti, infatti, è scarsamente bagnabile e non presenta una struttura chimica in grado di stabilire un'interazione sufficientemente forte con i costituenti della vernice. Anche il polimetilmetacrilato o il policarbonato di cui sono costituite le lenti in plastica degli occhiali sono materiali idealmente trasparenti, resistenti ed economici. Purtroppo, la loro natura chimica si traduce in una scarsa affinità con l'acqua, e il vapore si condensa su di essi in forma di goccioline (e non di velo continuo), creando un notevole effetto di appannamento negli ambienti umidi.

Uno degli esempi scientificamente e socialmente più rilevanti dell'importanza delle proprietà superficiali riguarda i materiali biomedici: si conoscono numerosi materiali aventi caratteristiche meccaniche e chimiche che li renderebbero estremamente adatti a svolgere il ruolo di protesi cardiovascolari, da impiegare come sostituti di vasi naturali resi inutilizzabili da affezioni dell'apparato cardiocircolatorio (che sono una delle principali cause di morte nei paesi occidentali). Pur tuttavia, qualsiasi tentativo di realizzare protesi vascolari sintetiche (per vasi di diametro inferiore al mezzo centimetro) si è a tutt'oggi arenato all'interfaccia tra sangue e ma-



Le fasi gassose parzialmente ionizzate e complessivamente neutre, di origine naturale o artificiale, vengono genericamente denominate plasma. In questo grafico sono confrontati due tipi di plasma artificiale e un plasma naturale. In un tipico plasma termico, o di equilibrio, la densità elettronica è generalmente superiore a quella del plasma freddo (o di non equilibrio), mentre di solito l'energia elettronica di quest'ultimo è più elevata. (Nel plasma termico, gli elettroni riescono a cedere parte della propria energia agli altri componenti del plasma.) Il libero cammino medio, ovvero la distanza che una particella percorre senza subire urti da altre particelle, relativamente elevato nel caso del plasma freddo, impedisce ai propri componenti il raggiungimento dell'equilibrio termico, cosicché la temperatura complessiva del plasma freddo rimane prossima alla temperatura ambiente.

teriale protesico. Infatti, quando il sangue giunge a contatto con un materiale che non sia la superficie interna naturale delle vene, scatta quel meccanismo di difesa che l'incessante evoluzione ha reso estremamente raffinato ed efficace: la coagulazione. Il sangue si difende dal contatto con una superficie che riconosce come estranea aggregandosi e formando trombi, che portano ben presto all'occlusione del vaso artificiale.

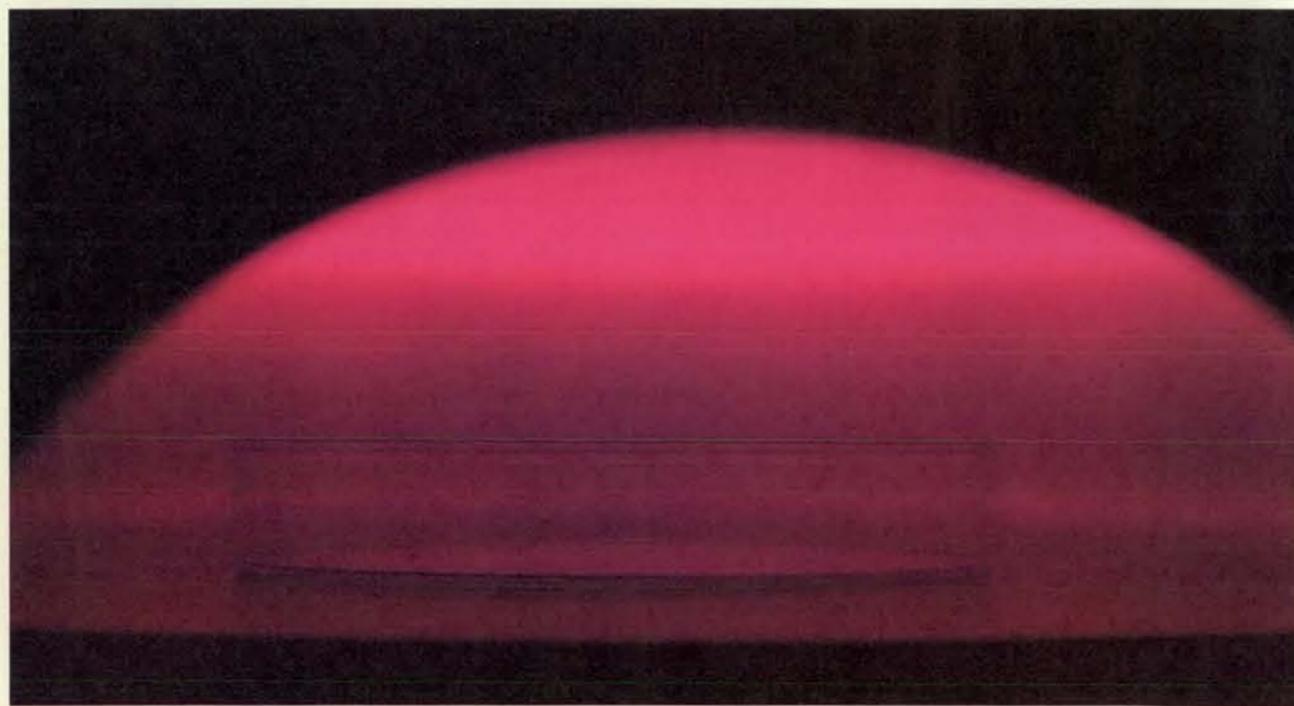
I casi descritti non sono che alcuni dei numerosi esempi di materiali dotati di eccellenti proprietà di volume, ma carenti nelle proprietà superficiali. Sarebbe facile trovare altrettanti casi di materiali caratterizzati da proprietà superficiali adeguate, ma con proprietà di volume non soddisfacenti.

Da un punto di vista generale, esistono almeno due strategie possibili per migliorare questo stato di cose: perché non combinare due materiali, in maniera da sfruttare le caratteristiche superficiali di uno e quelle di volume dell'altro, o perché non intervenire chimicamente sulla superficie, in modo da impartirle le caratteristiche desiderate senza alterare le proprietà di volume del materiale? Questi concetti costituiscono la base delle tecniche di modifica superficiale.

Nel corso della sua storia, l'uomo ha

da sempre praticato operazioni di modifica superficiale, per esempio ricorrendo con sottili foglie d'oro i metalli esposti all'azione ossidante dell'atmosfera (che viene promossa da reazioni all'interfaccia tra aria e metallo), o verniciando e proteggendo il legname utilizzato nelle imbarcazioni e nelle costruzioni, in maniera tale da costituire una barriera all'attacco da parte dell'acqua e degli agenti atmosferici. La crescita esplosiva di conoscenze e di capacità di controllo della struttura dei materiali, cui abbiamo assistito negli ultimi decenni, ha avuto profonde conseguenze anche nel campo delle modifiche superficiali. Si è assistito alla nascita e al consolidamento di una vera e propria ingegneria chimica di superficie, tesa a costruire strutture, dello spessore di alcuni nanometri, appositamente progettate per rispondere in maniera specifica alle applicazioni più disparate. Con un'espressione azzeccata, la lingua inglese parla di superfici preparate con lavoro di sartoria (*surface tailoring*).

Di fondamentale importanza per l'affermazione dei materiali con superfici ingegnerizzate è stato lo sviluppo di adeguate tecniche di modifica. Tra di esse la modifica superficiale con plasma freddo riveste grande importanza per versatilità, attualità, originalità del processo e interesse scientifico.



Una capsula di Petri in polistirene viene trattata all'interno di un reattore per modifica superficiale mediante plasma freddo. Le caratteristiche del plasma freddo consentono di esporre un materiale sensibile agli effetti di temperatura, come il polistirene, all'azione di specie chimiche estremamente reat-

tive, tipiche di sistemi ad alta temperatura. La colorazione del plasma è la conseguenza dell'emissione di radiazione nella regione spettrale del visibile da parte di specie eccitate che ritornano al proprio stato fondamentale. Il colore osservato in questo caso è caratteristico dei plasmi che contengono azoto.

Studiato come curiosità di laboratorio fin dagli inizi degli anni sessanta, il plasma freddo ha trovato ampia applicazione nella microelettronica, dove le sue caratteristiche sono state sfruttate per la pulizia dei chip di silicio e per rendere più efficaci i processi di deposizione chimica in fase vapore. Negli ultimi anni, tuttavia, sotto la pressione di una migliore comprensione dei complessi fenomeni di interazione tra plasma e superfici e di alcune spinte che verranno discusse più avanti, il plasma freddo ha rivindicato un ruolo sempre più importante nella ricerca e nella produzione di materiali modificati in superficie. Attualmente, la modifica superficiale con trattamento mediante plasma è considerata un argomento di punta in vari domini della scienza dei materiali.

Per capire che cosa renda il plasma freddo così interessante, è bene esaminare più da vicino le caratteristiche. In genere, siamo soliti pensare a un gas come a una miscela di molecole o di atomi (nel caso dei gas nobili), per lo più presenti nei loro stati elettronici fondamentali. In realtà una piccola frazione del gas, circa una molecola o un atomo su dieci miliardi a temperatura ambiente, si trova normalmente in uno stato ionizzato. Nella fase gassosa che costituisce il gas, complessivamente neutra, sono quindi presenti specie cariche positivamente (molecole o atomi ionizzati) e negativamente (elettroni). Con l'applicazione al gas di un campo elettrico, è possibile accelerare le particelle cariche, che acquistano energia. Le particelle accelerate urtano gli altri componenti del gas, dando origine a una serie di reazioni di ionizzazione, dissociazione, promozione a stati energeticamente eccitati. È questa fase gassosa, parzialmente ionizzata e popolata da molecole, frammenti molecolari e radicali liberi, che viene denominata plasma.

A causa della loro piccola massa, gli elettroni sono la specie più mobile presente nel plasma, quella cui spetta il compito di trasferire l'energia agli altri componenti del sistema: la natura e le applicazioni del plasma dipendono dall'efficacia con cui gli elettroni svolgono questo compito.

A pressione ambiente o superiore, la densità del gas che viene portato allo stato di plasma è sufficientemente elevata da permettere una redistribuzione efficace dell'energia. L'alta densità, infatti, comporta un libero cammino medio (la distanza media tra due particelle) piuttosto limitato e, di conseguenza, un elevato numero di urti tra i componenti del plasma. L'elevata frequenza di collisioni tra i componenti del sistema permette un efficace scambio di energia, e il plasma può raggiungere l'equilibrio termico. In questi casi, è possibile ottenere temperature decisamente elevate (qualche migliaio di gradi), realizzando quello che si chiama un plasma termico, o di equilibrio. Il plasma termico è impiegato o studiato in applicazioni che richiedono il raggiungimento di temperature molto elevate, per esempio negli strumenti di analisi per assorbimento atomico, nei quali la frazione di atomi presenti nello stato eccitato utilizzato per i fini analitici aumenta all'aumentare della temperatura, e nei processi di fusione nucleare.

Al diminuire della pressione, il libero cammino medio aumenta e la frequenza di collisioni tra i componenti del plasma diminuisce. In sistemi a pressione inferiore a quella atmosferica, gli elettroni non riescono più a redistribuire in maniera efficace l'energia che acquisiscono dal campo elettrico; si entra così nel dominio del plasma freddo. La chiave delle sue particolarità e applicazioni è l'impossibilità di conseguire un equilibrio tra i vari componenti del sistema: la

non efficace redistribuzione dell'energia comporta che, accanto a una popolazione di elettroni aventi energie tipiche di temperature dell'ordine di qualche decina di migliaia di kelvin, conviva una popolazione di specie reattive la cui temperatura è prossima a quella ambiente.

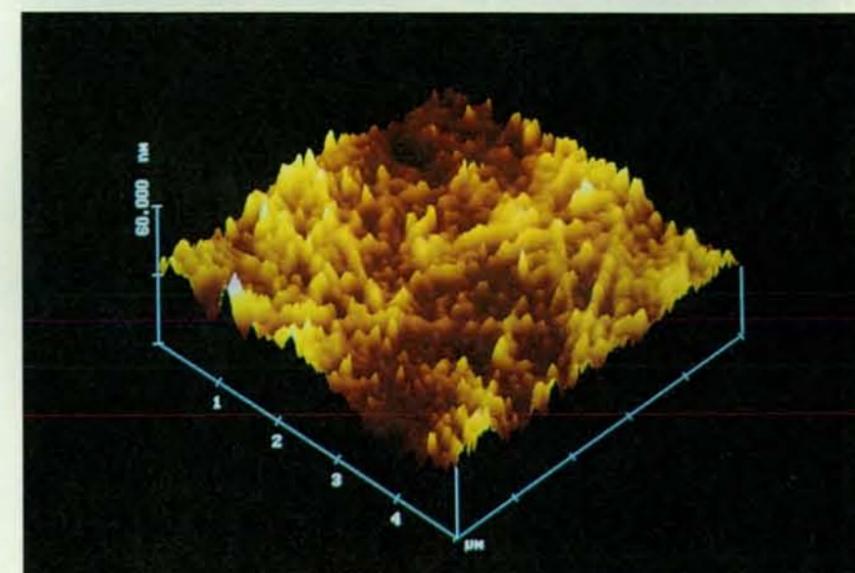
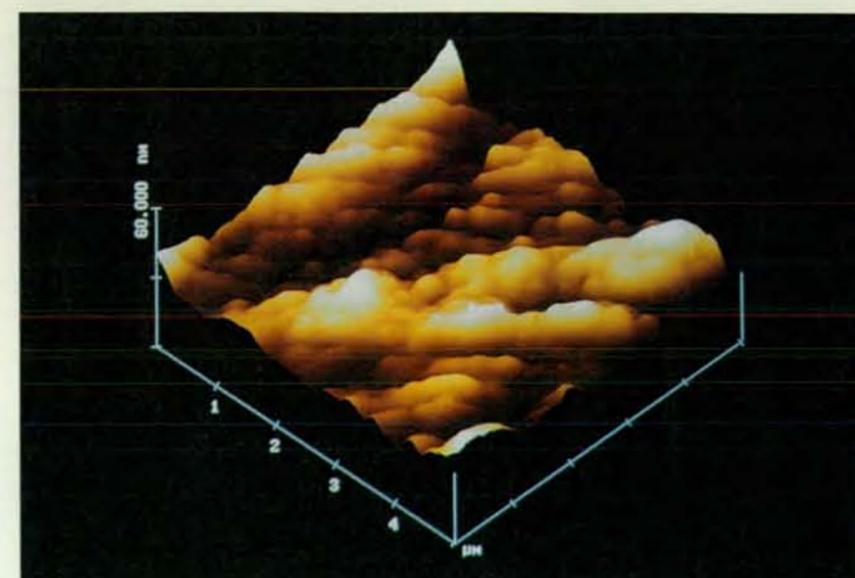
In un tipico plasma freddo la pressione è da diecimila a qualche centinaio di volte inferiore a quella ambiente, il grado di ionizzazione è di una specie carica ogni milione di specie neutre, la temperatura è di qualche decina di gradi. Le interazioni tra elettroni altamente energetici e gas, pur non essendo così frequenti da produrre una distribuzione omogenea di energia, sono però sufficienti a creare nella fase plasma un concentrato di specie reattive e non convenzionali, che non sarebbe altrimenti possibile ottenere a temperature così basse. In questa «fucina molecolare» si possono trovare frammenti molecolari ionizzati e non, radicali liberi, molecole e atomi in stati energeticamente eccitati. Questi ultimi tornano allo stato fondamentale con emissione di luce nel visibile e nell'ultravioletto, dando il tipico aspetto luminescente al plasma e aggiungendo una componente fotochimica alla complessa serie di interazioni che costituisce la chimica del plasma.

Per un materiale, il trovarsi immerso in un plasma freddo non è davvero un'esperienza tranquilla. Non appena il plasma viene innescato (i reattori per il trattamento mediante plasma utilizzano per lo più radiofrequenza o microonde per trasmettere energia al gas) la superficie del materiale si trova a subire un autentico bombardamento da parte di elettroni ad alta velocità. A causa della grande differenza di mobilità con le altre specie cariche del plasma, gli elettroni creano ben presto un accumulo di cariche negative sulla superficie, dando origine a una differenza di potenziale con il cuore del plasma. Gli ioni positivi vengono a loro volta accelerati dalla differenza di potenziale, andando così a infrangersi contro la superficie del materiale. A questi effetti di «bombardamento» fisico si aggiungono le reazioni chimiche tra i componenti del materiale e le specie reattive che sono state create nel plasma, nonché il continuo irraggiamento con radiazione visibile e ultravioletta. Se si considera l'ostilità di questo ambiente, non è sorprendente osservare come una delle applicazioni più promettenti del plasma freddo sia la sterilizzazione.

Le modifiche superficiali con plasma freddo (in seguito, per brevità, indicato semplicemente come plasma) sfruttano la reattività dei plasmi per alterare le caratteristiche di superficie dei materiali. Poiché l'effetto dell'esposizione al plasma è limitato alla zona di contatto con il materiale, le proprietà di volume di quest'ultimo non vengono assolutamente modificate. Generalmente l'effe-

to del trattamento è limitato a profondità dell'ordine di una decina di nanometri o poco più. A questo proposito, è interessante ricordare che negli anni sessanta, all'epoca dei primi studi sull'effetto del plasma sui materiali, venivano osservati importanti effetti fisici (come aumento della bagnabilità, miglioramento dell'adesione) senza che si registrassero variazioni nella composizione chimica. (All'epoca le superfici potevano essere studiate solo con particolari varianti della spettroscopia infrarossa, che misurano profondità dell'ordine del micrometro. Come ricordato, lo strato modificato dal trattamento mediante plasma è molto più sottile, e l'analisi non era in grado di rivelare alcuna modifica.) Vennero da più parti avanzate complesse teorie per spiegare perché superfici caratterizzate dalla medesima composizione chimica avessero proprietà così differenti. Solo con l'inizio degli anni settanta e con la diffusione di tecniche spettroscopiche veramente specifiche per le superfici (come la spettroscopia fotoelettronica a raggi X, che misura profondità dell'ordine del nanometro), ci si rese conto che gli effetti sulle proprietà erano sempre la conseguenza di modifiche chimiche a livello di superficie.

Il trattamento di polimeri olefinici con plasma di azoto è uno degli esempi che meglio illustrano il comportamento chimicamente non convenzionale del plasma. Nel multiforme scenario dei composti chimici sarebbe difficile trovare due specie meno reattive: l'azoto è un gas che viene prevalentemente sfruttato per la sua inerzia chimica. Quanto alle poliolefine, rappresentate tipicamente da polipropilene o polietilene (il materiale con cui sono fatti i comuni sacchetti di plastica), sono costituite da lunghe catene idrocarburiche sature, la cui appartenenza strutturale alla classe delle paraffine (dal latino *parum adfinis*) la dice lunga sulla tendenza a reagire. La possibilità di introdurre azoto nelle catene paraffiniche del polipropilene, con una reazione di pochi secondi a temperatura ambiente e utilizzando azoto molecolare, potrebbe a buon diritto rientrare nell'ambito delle imprese chimicamente impossibili. Eppure, l'azoto in fase plasma è straordinariamente reattivo e un trattamento di una decina di secondi è sufficiente per modificare completamente la composizione delle catene polimeriche contenute nei primi nanometri di polipropilene: circa un atomo di carbonio ogni dieci viene sostituito da un atomo di azoto. Quest'ultimo entra nella catena del polipropilene in varie forme chimiche: legato al carbonio come nitrile, legato a carbonio e idrogeno per formare gruppi amminici. Le catene polimeriche superficiali uscite dal trattamento mediante plasma hanno un'identità chimica completamente diversa e, di conseguenza, il materiale trattato ha proprietà superficiali differenti.



La superficie di un materiale esposto a un plasma è soggetta a un continuo bombardamento da parte di elettroni e ioni che compongono il plasma stesso. In queste immagini al microscopio a forza atomica, ottenute nel laboratorio degli autori, è visibile l'effetto dell'esposizione al plasma sulla morfologia superficiale del polistirene. L'immagine in alto si riferisce al campione originale. Nell'immagine in basso, relativa allo stesso campione dopo un prolungato trattamento in plasma di argon, è possibile osservare la formazione di numerosi piccoli crateri, provocati dall'impatto sulla superficie delle specie presenti nel plasma. L'altezza media dei «coni» che si osservano sulla superficie del campione trattato è di circa cinque nanometri.

L'esempio precedente illustra una delle ragioni principali del recente aumento di popolarità del plasma. Buona parte dei materiali sviluppati dall'uomo (e le poliolefine costituiscono un esempio, per volume di impiego, certamente significativo) è stata concepita per durare e resistere alle aggressioni ambientali. Da un punto di vista chimico, questo risultato può essere ottenuto realizzando materiali privi di gruppi reattivi. Il problema dell'indistruttibilità dei diffusissimi sacchetti di plastica è una

evidente indicazione di inerzia chimica. Una delle conseguenze è che quando, per qualche applicazione, diventa necessario indurre reazioni sui materiali (per esempio per far sì che la vernice aderisca) è d'obbligo, per vincere la loro inerzia, ricorrere a massicce dosi di energia chimica. In tempi in cui la mentalità ecologica era meno sviluppata (e i costi di smaltimento dei reflui quasi inesistenti), le poliolefine venivano rese verniciabili o metallizzabili con trattamenti a base di miscele calde di acido



Un dischetto di alluminio, che era stato artificialmente infettato con 10^9 conidi di *Penicillium waksmanii*, è stato poi sterilizzato mediante esposizione a un plasma freddo di aria. Il fatto che l'aria sia in grado di uccidere, qualora venga portata in fase plasma, organismi resistenti come le spore fungine testimonia in modo eloquente la reattività e l'aggressività delle specie chimiche presenti nel plasma.

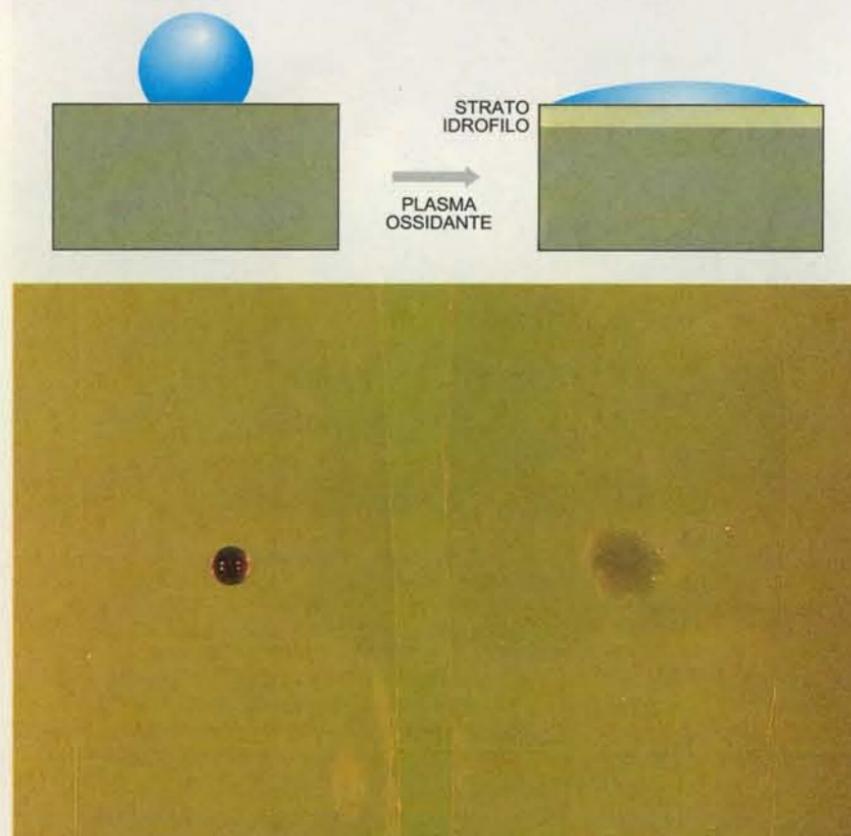
nitrico e acido cromatico. Soltanto queste «bombe» chimiche erano in grado di risvegliare la reattività sopita delle catene idrocarburiche. Il plasma fa a meno dell'energia chimica, e un gas inerte come l'azoto o un reattivo economico ed ecologico come l'aria possono essere utilizzati per ottenere i medesimi risultati delle miscele di acidi corrosivi. Il trucco, dato che nessuno può sfuggire alle leggi della termodinamica, ovviamente c'è: l'energia elettrica usata per creare il plasma e per realizzare e mantenere il vuoto è il sostituto dell'energia chimica e del calore.

Da un punto di vista applicativo, la propensione per l'una o l'altra tecnologia dipende da un complesso insieme di considerazioni. Assumendo pari prestazioni, il determinante maggiore è il costo. La legislazione attuale, che penalizza fortemente l'impiego di processi inquinanti, ha reso molto più attraente per larghi settori dell'industria, anche da un

punto di vista economico, una tecnologia che, per la non tradizionalità della concezione, l'impiego di apparecchiature non convenzionali e la necessità di ricorrere al vuoto, fino a qualche anno fa poteva indurre più di una diffidenza.

Un contributo importante alla diffusione della tecnologia del plasma, inoltre, è dato dai continui miglioramenti a livello di praticità e affidabilità dei reattori industriali: per tornare a un esempio citato in precedenza, il trattamento mediante plasma per rendere verniciabili oggetti ingombranti come i paraurti delle automobili è oggi una realtà in continua crescita.

Che proprietà ha un materiale trattato mediante plasma freddo? Molto dipende, ovviamente, dal tipo di gas utilizzato. Nei cosiddetti plasmii ossidanti, come per esempio quelli innescati in ossigeno, aria, acqua, ossidi di azoto, la frammentazione delle molecole in fase



Il comportamento di una goccia d'acqua sulla superficie di un materiale dipende da un bilancio energetico. Nel caso di un materiale idrofobo, come la maggior parte dei polimeri sintetici, è favorevole, da un punto di vista energetico, che si mantenga una piccola superficie di contatto tra l'acqua e l'aria e tra l'acqua e il materiale e che l'aria resti a contatto con la superficie del materiale. In questo caso, la goccia rimane di forma tondeggianti e non bagna il substrato. Se la superficie del materiale viene resa idrofila, per esempio mediante trattamento con un plasma ossidante, che introduce legami carbonio-ossigeno in uno strato superficiale dello spessore di qualche nanometro, il bilancio energetico cambia radicalmente e viene favorita la presenza di un'ampia superficie di contatto tra acqua e materiale. Nella fotografia è messo in evidenza il comportamento di una goccia d'acqua (colorata per ragioni fotografiche) su polietilene normale e polietilene trattato con plasma di ossigeno.

plasma porta invariabilmente all'introduzione sulla superficie di funzionalità chimiche contenenti ossigeno.

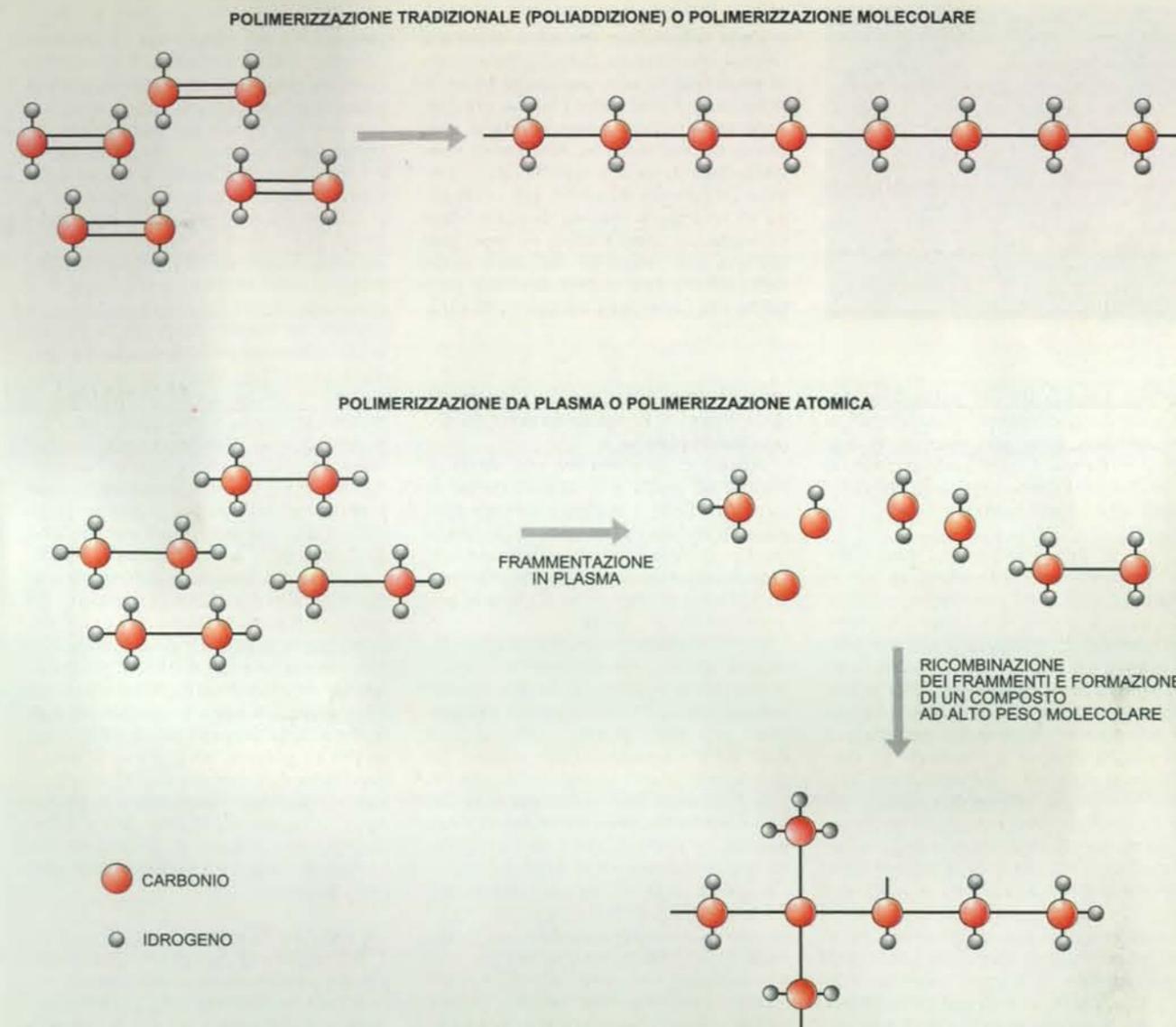
Tipicamente un materiale polimerico trattato con un plasma ossidante presenterà una superficie caratterizzata dalla presenza di una complessa miscela di tutte le possibili forme di combinazione tra carbonio e ossigeno. Il legame carbonio-ossigeno presenta un'asimmetria di distribuzione di carica, avendo l'ossigeno un'elettronegatività (la tendenza a trattenere gli elettroni di legame in vicinanza del proprio nucleo) decisamente più elevata rispetto al carbonio. Di conseguenza, i gruppi chimici che contengono legami tra carbonio e ossigeno si comportano come piccoli dipoli e possono dare luogo a interazioni piuttosto forti con altre molecole dipolari, per esempio l'acqua o le molecole degli adesivi e delle vernici.

Macroscopicamente si osserverà una considerevole bagnabilità della superficie e una maggiore facilità di scorrimento dell'adesivo sul materiale trattato, sotto l'influenza termodinamica dell'interazione dipolare. La forza necessaria per staccare il materiale incollato o lo strato di vernice sarà decisamente più elevata. Tutti i trattamenti utilizzati industrialmente per il miglioramento dell'adesione e della verniciabilità impiegano plasmii ossidanti.

All'estremo opposto, il trattamento di un materiale polimerico con un plasma di gas fluorurato può provocare l'introduzione di fluoro nelle catene macromolecolari superficiali. In questo caso, la superficie del materiale trattato sarà dotata delle caratteristiche di idrorepellenza tipiche dei polimeri fluorurati.

Uno degli aspetti più affascinanti nel campo della modifica superficiale dei materiali riguarda il controllo degli eventi che avvengono al confine tra il mondo sintetico e il mondo biologico. Le superfici di molti materiali si trovano, per la loro applicazione, a diretto contatto con fluidi o tessuti di origine biologica (si pensi, per esempio, ai materiali utilizzati in medicina nelle emotrasfusioni, nella dialisi, nella circolazione extracorporea, nelle protesi, nelle lenti a contatto, nei saggi immunologici). Gli eventi che si verificano a quella che può essere considerata «l'interfaccia finale», cioè il punto di incontro tra strutture realizzate dall'uomo e sistemi frutto della natura, hanno un ruolo fondamentale nel comportamento globale del materiale.

I contenitori utilizzati per la crescita delle cellule in colture *in vitro* sono un interessante esempio di controllo su eventi biologici esercitato da superfici sintetiche. La coltivazione di numerose specie di cellule richiede la presenza di superfici su cui le cellule stesse crescano e si sviluppino. Considerando le proprietà di volume, il polistirene sembrerebbe il materiale ideale per questo tipo di applicazione: è economico, si lavora



Nella polimerizzazione convenzionale è necessaria la presenza di caratteristiche chimiche precise (come un doppio legame, nel caso della poliaddizione) per avere la formazione di una lunga catena costituita dall'unione della medesima unità ripetitiva. Nella figura è rappresentata la formazione di polietilene da etilene. In questo caso, il doppio legame si spezza dando origine a un radicale che attacca un altro doppio legame, propagando in questo modo la reazione. L'analogo saturato dell'etilene, l'etano, non può essere polimerizzato per via convenzionale, perché non possiede un doppio legame. Nella

polimerizzazione da plasma, non sono necessarie le particolarità chimiche richieste nella polimerizzazione tradizionale, poiché l'urto con gli elettroni ad alta energia porta comunque alla frammentazione della molecola in fase plasma, con formazione di composti radicalici. Questi ultimi si possono ricombinare, dando origine a un composto ad alto peso molecolare che è caratterizzato dall'assenza di una vera e propria unità ripetitiva. (Nello schema di polimerizzazione da plasma dell'etano non sono stati inclusi tutti i sottoprodotti di reazione, che non danno origine alla formazione di un deposito.)

facilmente ed è trasparente, sicché consente l'osservazione delle cellule all'interno del contenitore. Purtroppo le cellule non aderiscono e non proliferano sul polistirene: abituate alle raffinatezze e alla specificità delle matrici biologiche, esse sembrano non gradire una rozza superficie di plastica.

La modifica della superficie ottenuta con il trattamento mediante plasma (in genere, un plasma ossidante) trasforma il polistirene in un ottimo substrato per la crescita delle cellule. Per comprendere che cosa renda colonizzabile da for-

me biologiche un materiale sintetico e apparentemente ostile, è necessario ricordare che le cellule vengono coltivate con l'aggiunta di liquidi biologici complessi, i sieri, che contengono una miriade di proteine e altre molecole biologiche. Non appena il siero viene a contatto con un materiale, parte delle proteine in esso presenti aderisce alla superficie del materiale, ricoprendola.

Il contatto tra cellule e materiale è quindi mediato dal tappeto di proteine che copre la superficie sintetica. Le caratteristiche superficiali del polistirene,

fortemente idrofobo ed essenzialmente privo di cariche, promuovono l'assorbimento dal siero di proteine che non favoriscono l'adesione cellulare. Al contrario, la superficie del polistirene trattato con plasma, con i suoi gruppi contenenti atomi di ossigeno, riesce a estrarre dalla miriade di proteine contenute nel siero grosse quantità di fibronectina, che di norma è presente nella matrice extracellulare e per la quale esistono recettori specifici a livello della membrana cellulare. In altre parole, le interazioni tra proteine del siero e su-



Cellule fibroblastiche di topo (evidenziate dalla colorazione rossastra impartita loro da un colorante vitale) crescono sulla superficie di una capsula di Petri in polistirene trattata con plasma, ma non nella zona centrale, mascherata al momento del trattamento. Mediante il controllo delle proprietà superficiali, si possono influenzare gli eventi che avvengono all'interfaccia tra fase sintetica e fase biologica. In questo caso, la superficie trattata può assorbire, dal siero usato nella coltura delle cellule, molecole proteiche che inducono l'adesione cellulare.

perficie modificata del polistirene trasformano rapidamente quest'ultimo in un substrato dove può operare in maniera efficiente l'incredibile specificità e raffinatezza della chimica recettore-ligando dei sistemi biologici.

Fino a questo momento, sono state considerate applicazioni in cui il plasma è utilizzato per alterare composizione e proprietà di strutture chimiche preesistenti. In realtà, vi è una variante di grande interesse in cui il plasma freddo esplica la propria azione nella modifica superficiale dei materiali mediante deposizione di un nuovo materiale: i frammenti molecolari presenti in fase plasma si possono combinare tra di loro dando origine a un prodotto ad alto peso molecolare che si deposita in forma di strato sottile (tipicamente dell'ordine di qualche nanometro di spessore) sulla superficie del materiale da modificare. Questa tecnica è comunemente definita «polimerizzazione da plasma», ma è importante sottolineare che esiste una fondamentale differenza rispetto alle tecniche tradizionali di polimerizzazione: queste ultime prevedono un precursore (il monomero) che, grazie alla presenza di funzionalità chimiche adeguate, dà origine a una catena (il polimero) costituita da una sequenza più o meno lunga della medesima unità ripetitiva.

Nella polimerizzazione in fase plasma, al contrario, non esiste una vera e propria unità ripetitiva: il composto ad alto peso molecolare si forma dall'unione di numerosi frammenti diversi generati dalla frantumazione del medesimo precursore. Per sottolineare questa differenza, Hitoshi Yasuda dell'Università del Missouri, uno dei pionieri e massimi esperti di polimerizzazione da plasma, parla di «polimerizzazione atomica» riferendosi alla formazione di composti ad alto peso molecolare da plasma e di «polimerizzazione molecolare» nel caso dei polimeri convenzionali.

Chiaramente la deposizione di strati sottili da plasma permette di pensare a strutture chimiche non realizzabili con i metodi della chimica tradizionale. Ma l'aspetto più importante è che con un opportuno controllo delle condizioni di deposizione diventa possibile variare in

maniera pressoché continua le proprietà delle superfici ricoperte da polimeri depositati da plasma.

Anche in questo caso uno degli obiettivi di punta è la realizzazione di strutture adatte a svolgere compiti specifici in ambienti biologici. Il confronto tra il poli-idrossietilmetacrilato convenzionale e quello depositato da plasma è un efficace esempio che illustra le potenzialità della tecnica.

Il poli-idrossietilmetacrilato è un polimero idrofilo, che si rigonfia e diventa soffice in presenza di acqua. Le sue caratteristiche l'hanno reso uno dei materiali più utilizzati nella fabbricazione delle lenti a contatto di tipo soffice. La presenza di gruppi idrofili e l'assenza di gruppi carichi nell'unità ripetitiva del poli-idrossietilmetacrilato riducono fortemente la tendenza della sua superficie ad assorbire proteine da fluidi biologici. Da questa particolarità derivano alcune delle sue applicazioni: uno strato sottile di poli-idrossietilmetacrilato applicato sulla superficie di una capsula per colture cellulari è in grado di inibire totalmente l'adesione delle cellule, poiché non si viene a creare lo strato di proteine citoadesive precedentemente descritto. Formulazioni a base di poli-idrossietilmetacrilato vengono applicate sulla superficie di diversi dispositivi medici con lo scopo di ridurre l'adesione di fibrinogeno, una molecola proteica che fa parte del complesso sistema di composti biologici che controllano la coagulazione del sangue, e per la quale le piastrine del sangue posseggono recettori specifici. L'adesione piastrinica sulle superfici dei materiali sintetici è uno dei problemi principali incontrati quando un dispositivo medico deve stare a contatto con il sangue.

Se si portano allo stato di plasma vapori di idrossietilmetacrilato, si registra la deposizione di una sottile pellicola di poli-idrossietilmetacrilato (la velocità di deposizione dipende da un gran numero di parametri, ma, a livello indicativo, può essere considerata di qualche nanometro al secondo). La struttura e le proprietà del polimero dipendono dalle caratteristiche del plasma. In un plasma innescato con bassa potenza, la quantità di energia trasferita a ogni

singola molecola è modesta, la frammentazione della molecola di idrossietilmetacrilato è contenuta e la deposizione da plasma su un materiale darà origine a una superficie con caratteristiche simili a quelle del poli-idrossietilmetacrilato «normale». Aumentando la potenza, aumenta anche la frammentazione in fase plasma: in particolare, le collisioni tra elettroni accelerati e molecole provocano la rimozione di una frazione crescente dei gruppi idrofili presenti nella struttura molecolare e il composto che si deposita avrà struttura e proprietà sempre meno simili a quelle del materiale convenzionale. In questo modo, utilizzando il medesimo precursore e semplicemente variando la potenza applicata al processo, è possibile ottenere un «poli-idrossietilmetacrilato» da plasma che inibisce l'adesione cellulare e uno che la promuove, così come un «poli-idrossietilmetacrilato» che riduce l'adesione piastrinica indotta dal fibrinogeno e uno che non la riduce.

Il controllo, tramite la potenza di scarica e gli altri parametri di processo, del grado di frammentazione del precursore permette di seguire vie di sintesi che non sono accessibili ai metodi più tradizionali. Sfruttando le strutture chimiche «non convenzionali» che si possono ottenere con la deposizione di strati polimerici da plasma, gli studiosi di materiali biomedici sperano di poter controllare le complesse interazioni che governano i meccanismi di adesione e differenziazione cellulare all'interfaccia tra i tessuti biologici e i materiali utilizzati negli impianti.

Al di là dell'esempio specifico, è evidente che la polimerizzazione da plasma costituisce uno strumento di eccezionale importanza nella modifica superficiale dei materiali. Infatti, mentre il trattamento con plasma di gas non polimerizzabili trova la sua applicazione naturale nella modifica superficiale dei polimeri, la deposizione di strati sottili polimerici da plasma è potenzialmente applicabile a tutte le classi di materiali. Le infinite combinazioni delle variabili di processo, dei precursori e dei substrati utilizzabili costituiscono un universo di strutture e proprietà superficiali ancora in buona parte da esplorare.

BIBLIOGRAFIA

- CHAPMAN B., *Glow Discharge Processes*, Wiley, New York, 1980.
YASUDA H., *Plasma Polymerization*, Academic Press, Orlando, 1985.
D'AGOSTINO R. (a cura), *Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers*, Academic Press, San Diego, 1990.
GARBASSI F., MORRA M., OCCHIELLO E., *Polymer Surfaces, From Physics to Technology*, Wiley, Chichester, 1994.