



CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE

TESINA

Studio del processo di ricoprimento silconico per vetri farmaceutici

Laureando:
Andrea RUARO

Relatore:
Prof. Paolo VILLORESI

23 luglio 2010
A.A. 2009/2010

Sommario

Il lavoro compendia sostanzialmente alcuni studi sulla realizzazione del processo di baking del silicone con mezzi laser. Se infatti il mercato farmaceutico presenta una forte richiesta per contenitori trattati in questa maniera, il tema è una novità nel settore industriale, e in particolar modo nel campo di applicazione interessato. Lo studio comprende informazioni generali sull'utilizzo di oli di silicone per la lubrificazione di siringhe e illustra il processo di baking attuale; si sofferma poi sulle sorgenti laser utilizzabili dandone una presentazione ed evidenziando gli aspetti più degni di attenzione in funzione del tema.

L'approccio è in preminenza discorsivo, in accordo al fatto che lo studio mira a fornire un quadro generale della situazione che dovrà necessariamente essere affrontata in seguito per via sperimentale. Si propone di essere utile compendio e contenitore delle conoscenze fondamentali, dal momento che esse afferiscono a parecchie e differenti settorialità, per chi si avvicina alla tematica con intenti di ricerca o ingegnerizzazione. Il progetto è sviluppato in accordo con un partner industriale, pertanto le informazioni sono fornite in maniera confidenziale e non sono da divulgare.

Indice

1	La lubrificazione delle siringhe	2
1.1	<i>Overview</i>	2
1.2	PDMS e siringhe	3
1.3	L'olio di silicone e la lubrificazione	4
1.3.1	Vantaggi	4
1.3.2	Problematiche	7
1.4	Il processo di baking attuale	7
1.4.1	Esigenze dei clienti	7
1.4.2	Fisica del processo	10
1.5	Obiettivi di processo	12
2	Fotopolimerizzazione con laser a eccimeri	14
2.1	Il laser a eccimeri	14
2.2	Il laser come fotocatalizzatore	17
2.3	Problematiche di cui tenere conto	18
3	Baking con laser a CO₂	20
3.1	Il laser a CO ₂	20
3.2	Il laser come agente termico	22
3.2.1	Spettri di assorbimento	23
3.2.2	Spettroscopia FTIR	24
4	Conclusioni	29
	Riferimenti bibliografici	30

Capitolo 1

La lubrificazione delle siringhe

1.1 Overview

Lo studio si propone di esaminare tecniche di ricoprimento per superfici interne applicate al campo farmaceutico: in particolare, si tratta l'applicazione di uno strato sottile (ordine delle decine di μm) di olio di silicone su un substrato di vetro e la successiva fase di cottura dello stesso per la lubrificazione delle siringhe. L'idea innovativa è l'impiego di sorgenti laser per effettuare il baking e l'incollaggio del ricoprimento alla superficie al posto del processo tradizionale, in determinati casi necessario dal momento che la semplice applicazione del silicone non è sufficiente per tutte le applicazioni. Si è pertanto indagato sulla struttura dell'olio di silicone, sul processo di cottura in sé e sulle sue finalità, sui processi alternativi al baking, oltre che sulle potenzialità dei dispositivi (laser a eccimeri e CO_2) e sulle tecniche di analisi dei campioni (spettroscopia).

Si forniscono poi le spiegazioni del cambio di rotta avvenuto durante il progetto e i vantaggi/svantaggi del trattamento con le due differenti sorgenti laser. Una fase successiva, che può muovere da questo progetto, è l'ingegnerizzazione del processo, tramite lo studio degli spettri di olio di silicone e vetro, con l'individuazione dei vari parametri (fluenza, regime, tempistiche, ...); inoltre il lavoro offre la direzione in cui dovrebbero muoversi analisi più approfondite del processo, i.e. studi dell'interazione tra radiazione UV fortemente energetica e ricoprimento, evidenziandone le potenzialità.

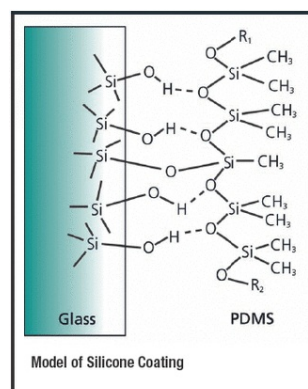


Figura 1.1: Legame tra l'olio di silicone e il vetro che si instaura con il processo di cottura.

1.2 PDMS e siringhe



Figura 1.2: Parti essenziali di una siringa.

La necessità di utilizzare l'olio di silicone per la lubrificazione è però proprio delle prime. Una siringa è composta da un corpo principale (*barrel*), aperto ad un'estremità e presentante un restringimento dall'altra. Nel corpo viene inserito un pistone (*plunger*) in gomma dura che permette di spingere il contenuto verso l'estremità cui è applicato l'ago (*needle*) che viene incollato al corpo. A seconda dell'utilizzo, il corpo può presentare pattern differenti, e questo porta a richieste di siliconizzazione diverse a seconda del prodotto: la lubrificazione, ad ogni modo, deve interessare la parete di contatto tra corpo e stantuffo. Una leggera siliconizzazione dell'ago è conseguenza del processo di baking, come si farà notare in 1.4.2.

I polidimetilsilossani (PDMS) appartengono al gruppo dei composti polimerici organo-silicici, chiamati appunto siliceni. Quando più avanti si parlerà in generale di silicone, si intenderà comunque fare riferimento all'olio di silicone interessato dall'applicazione. I PDMS più in generale sono comunque utilizzati largamente in una varietà di applicazioni: essi fondamentalmente si presentano trasparenti alla radiazione visibile e sono inerti, non tossici e non infiammabili. Gli oli di silicone sono materiali inerti e viscosi che fungono ottimamente da lubrificanti idrofobici. Essi consistono di una miscela di PDMS con catene Si-O di lunghezza e numero di gruppi ossidrilici OH variabili. Questa composizione determina il modo in cui gli strati di olio di silicone interagiscono con la superficie del vetro e diversi dei parametri caratterizzanti lo strato, quali possono essere distribuzione, spessore, composizione e uniformità. Le tecniche per la stesura dei layer di silicone variano da produttore a produttore, più avanti se ne tratteranno alcuni, ma il processo fondamentalmente ha lo scopo di controllare, attraverso il pompaggio e lo spruzzo, il flusso di spray e aria, la concentrazione dell'emulsione e le specifiche del forno.

Lo studio si riferisce sostanzialmente alla lubrificazione delle siringhe, per quanto la tipologia di ricoprimento possa essere utilizzata pure per

1.3 L'olio di silicone e la lubrificazione

1.3.1 Vantaggi

Il processo di siliconizzazione apporta una serie di vantaggi all'utilizzatore, come è ben noto nell'ambito industriale. Lo scopo del processo di lubrificazione delle siringhe è la riduzione della gliding force (forza di scorrimento) tra il pistoncino e il corpo ed è condizione necessaria per un buon risultato. La riduzione della forza da applicare sul pistoncino porta l'utilizzatore ad una maggiore precisione e al controllo completo dell'iniezione (velocità, profondità, . . .), il che si traduce in una buona resa operativa e in dolore e stress ridotti per il paziente. I risultati sono influenzati da diversi parametri, quali possono essere processo, quantità di materiale, uniformità e caratteristiche del legame. Inoltre, con la lubrificazione della cannula si ottiene la riduzione delle forze di frizione che intercorrono tra l'ago e la pelle, rendendo anche in questo caso l'iniezione meno dolorosa per il paziente. I parametri che influiscono sulla lubrificazione, a completamento degli aspetti citati in apertura, sono la viscosità dell'emulsione, la velocità del processo di applicazione, la ruvidità della superficie nativa. Appare chiaro quindi il vantaggio di creare ricoprimenti idrofobici per abbassare la forza di scorrimento. Nel processo l'olio di silicone è utilizzato sia in soluzione pura, essenzialmente con due viscosità (1000 cSt¹ e 12500 cSt) per quanto riguarda il trattamento dei componenti in gomma e gli aghi, e il fissaggio al vetro avviene semplicemente tramite adesione; oppure in emulsione acquosa, e.g. al 35% di olio a 350 cSt, con l'aggiunta di ulteriori emulsionanti e conservanti (e.g. il Dow Corning 360, al 35% in emulsione di dimeticone), per quanto riguarda il corpo delle siringhe. Sono questi ultimi ad essere oggetto del trattamento di baking che fissa il silicone al vetro tramite legame chimico dei primi strati.

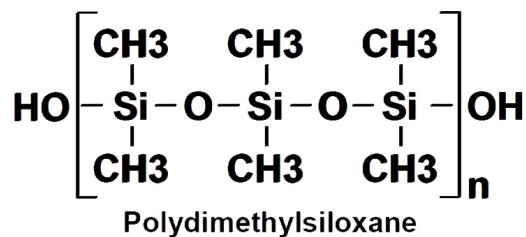


Figura 1.3: Elemento ripetitivo della catena di polidimetilsilossano.

Seguono alcuni esempi di grafici relativi alla distribuzione della gliding force lungo l'asse della siringa. Della 1.4 si fa osservare come i test per avere un senso debbano essere effettuati su siringhe piene.

¹Lo stokes (simbolo St) è l'unità di misura della viscosità cinematica di un fluido, equivalente a $1 \text{ cm}^2/\text{s}$. E' utilizzato di frequente il centistokes (cSt), equivalente a $1 \text{ mm}^2/\text{s}$.

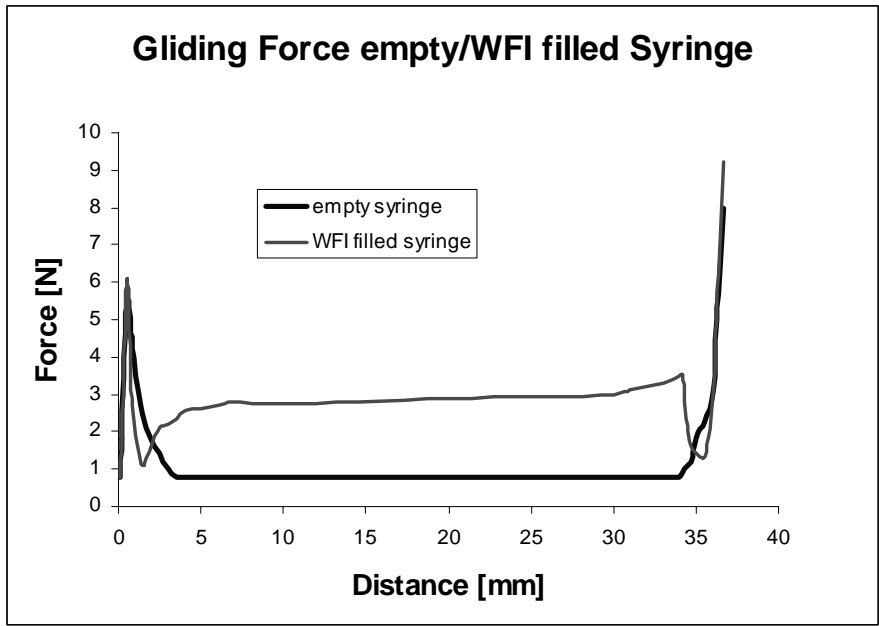


Figura 1.4: Caratteristiche della forza di scorrimento per siringhe lubrificate. Notare come il profilo ottenibile da una siringa priva di contenuto sia completamente inattendibile.

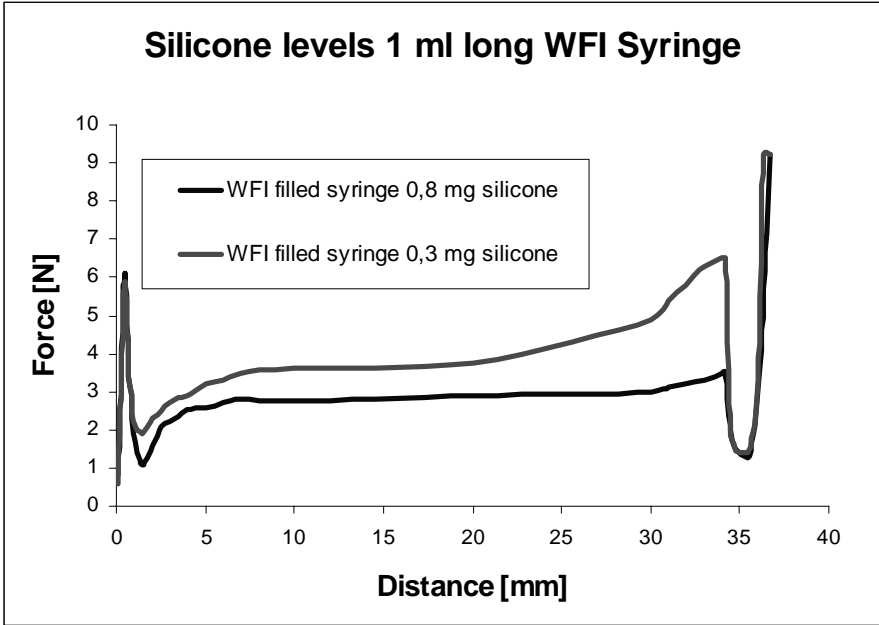


Figura 1.5: Caratteristiche della forza di scorrimento per siringhe lubrificate con quantità differenti di olio di silicone applicato.

Una volta preparato il contenitore, prima di effettuare il trattamento è ovviamente necessario applicare il silicone all'interno del corpo principale. Un metodo ormai scomparso è l'immersione diretta dell'oggetto in un'emulsione di olio di silicone, ma oltre ad essere tecnologicamente obsoleto porta a risultati, in particolar modo per quanto riguarda il pattern di distribuzione del silicone, estremamente dipendenti dai parametri di processo e quindi scarsamente progettabili. Abbastanza diffusa l'erogazione tramite un ugello fisso di un'emulsione di olio di silicone a bassa viscosità (e.g. 1000 cSt); la tecnica però richiede un dosaggio preventivo della quantità di silicone da spruzzare e il riscaldamento preliminare dell'emulsione stessa, e porta comunque ad avere figure di distribuzione non uniformi. Terza alternativa è un'applicazione diretta tramite una "spazzata" data da un pistoncino, anche questa porta a distribuzioni non completamente omogenee sulle pareti. Un metodo efficiente di deposizione è lo spraying dinamico, che prevede l'erogazione da un ugello in movimento, che porta ad una distribuzione di buona qualità del silicone sulle pareti. Il metodo di applicazione deve variare a seconda della tipologia di contenitore da trattare e della quantità di silicone da applicare. Gli sviluppi del processo di siliconizzazione vanno verso la riduzione della quantità di olio applicato per ogni singolo contenitore. L'esito della lubrificazione si suddivide sostanzialmente in tre categorie. La conseguenza preminente è che la forza richiesta per lo scorrimento aumenta dalla prima alla terza:

- L. idrostatica, o da strato fluido: il lubrificante agisce efficacemente, facendosi completamente carico della pressione esterna applicata;
- L. elastoidrodinamica: le superfici di contatto sono separate ma avvengono interazioni tra le asperità degli agenti, provocando una deformazione elastica delle superfici di contatto che allarga l'area dove la resistenza viscosa del lubrificante sopporta il carico;
- L. di legame: i corpi agenti sono a stretto contatto, il lubrificante reagisce con la superficie di contatto creando un ricoprimento molto resistente.

Un ulteriore vantaggio del silicone libero è che esso tende a formare nel tempo uno strato omogeneizzato. Se infatti inizialmente è applicato come un insieme di goccioline separate, nel tempo esse formano uno strato più o meno uniforme, a velocità maggiore se la quantità di olio è importante; per bassi livelli l'omogeneità finale è peggiore a causa della ruvidità del substrato vetroso. Sulle goccioline infatti agiscono diverse forze, quali l'adesione alla superficie del vetro, la gravità e la coesione tra loro una volta unite. Dopo un primo momento in cui le gocce si attraggono, diventa dominante la gravità, sebbene resti comunque uno strato adeso al vetro. Ulteriori modificazioni possono venire apportate dal riempimento, ad esempio se si tratta

di un liquido polare: infatti, l'olio di silicone (apolare) al contatto prova a ridurre la superficie esposta, formando goccioline che rimangono ancorate per coesione allo strato fissato.



Figura 1.6: Comportamento del ricoprimento di olio di silicone immerso in liquido polare.

Quando si applica lo strato di olio di silicone, dunque, si può dire che è consigliabile prestare più attenzione alla sua distribuzione piuttosto che alla sua quantità; nonostante ciò, è comunque opportuno utilizzarne la minore quantità possibile per evitare i potenziali problemi con i farmaci (per questo motivo è prevista la cottura del layer, per i problemi con i farmaci fare riferimento alla sezione seguente), prestando però bene attenzione a che il ricoprimento interessi tutta la superficie. A ciò si aggiunge che in ogni caso avvengono delle ristrutturazioni della struttura dello strato non controllabili dal processo di applicazione, e l'evoluzione non è stabile.

1.3.2 Problematiche

Sebbene l'olio di silicone sia inerte nei confronti della maggior parte dei farmaci, pure sono state osservate interazioni con alcune formulazioni biotecnologiche. I problemi sono di aggregazione (e.g. di proteine o peptidi), deformazione delle strutture proteiche originali e inattivazione dei vaccini. In particolar modo sono soggette a queste complicazioni le formulazioni aventi catene molecolari molto lunghe, che risultano facilmente aggregabili dalle molecole aliene (per la sostanza) dell'olio di silicone. L'attività chimica è dovuta sostanzialmente alla quantità di gruppi ossidrilici e alla lunghezza delle catene polimeriche. I requisiti sul ricoprimento interno sono dati da diversi parametri, quali possono essere la sensibilità della sostanza attiva, la viscosità della composizione, o il metodo di somministrazione del farmaco (e.g. manuale o con dispositivo di autoiniezione): essi vanno direttamente a influire sulla quantità di silicone necessaria al trattamento.

1.4 Il processo di baking attuale

1.4.1 Esigenze dei clienti

Il trattamento con l'olio di silicone applicato direttamente alla superficie interna del corpo delle siringhe ha mostrato nel tempo qualche problema, come sinteticamente riportato in 1.3.2. Il principale è appunto l'interazione

di alcuni farmaci con il silicone stesso - questo non è infrequente in alcuni prodotti, specialmente in quelli caratterizzati da catene molto lunghe; inoltre, strati relativamente spessi di silicone possono portare al formarsi di *droplets* (goccioline) che aumentano la quantità di silicone iniettata nell'organismo, il che è ovviamente sconsigliabile, e si è riscontrato che esse conducono pure all'aumento delle forze di break-out necessarie ad iniziare il movimento dopo tempi di stoccaggio anche relativamente brevi. Concentrazioni particolarmente importanti, in aggiunta, peggiorano la resa visiva delle siringhe, chiaramente portando l'utente a rifarsi al produttore. Tutto questo porta ad un'accresciuta richiesta per una distribuzione omogenea del silicone.

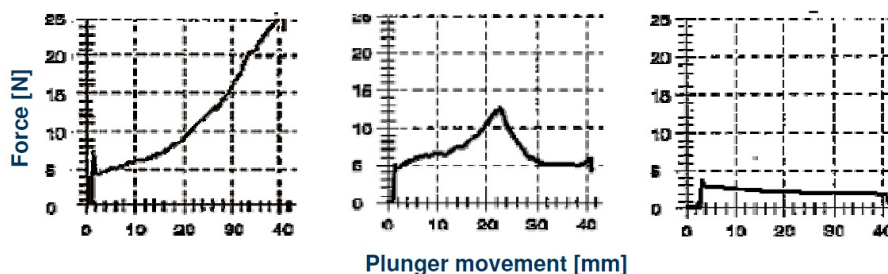


Figura 1.7: Un'ulteriore esigenza: richieste sulla distribuzione della forza di scorrimento che deve poter essere controllabile dal processo. Nella prima a sinistra la lubrificazione è insufficiente, e il profilo è accettabile al limite per l'iniezione manuale ma assolutamente proibitivo per l'utilizzo con autoiniettori; in quella centrale la caratteristica è migliorata, ma l'impiego funzionale con autoiniettori non è assicurato; nella terza la caratteristica desiderata, compatibile con entrambe le forme di contenitore.

Ad esempio, alcune problematiche riscontrate da soggetti reali sono apparse in letteratura:

“Il silicone iniettato assieme all'insulina comporta statisticamente un significativo incremento di anticorpi anti-insulina”

Nir Kossovsky, Applied Organometallic Chemistry, Vol 11, 1997, pg. 353-368.

“La contaminazione da parte dell'olio di silicone dalle siringhe monouso aggrava l'edema polmonare che sopravviene in seguito all'iniezione intravenosa di farmaci ionici nei ratti”

Toshiaki Sendo et al., Journal of Radiology 1999, Vol 212, pg. 97-102.

Orencia®(Bristol Myers Squibb), un farmaco per l'artrite reumatoide, può essere reidratato e iniettato solo utilizzando siringhe

prive di silicone; l'esposizione accidentale al silicone causa la precipitazione del farmaco in soluzione.

Il silicone trattato, invece, risulta meno reattivo con i farmaci biotecnologici sia per la concentrazione inferiore di sostanza aliena presente nella siringa, sia per la presenza di catene lunghe dovute alla polimerizzazione e all'evaporazione di una cospicua percentuale delle catene più corte durante il riscaldamento. Un altro vantaggio delle siringhe con silicone baked è un miglioramento del break-loose effect: durante lo stoccaggio il contatto diretto tra la gomma del pistoncino e la superficie del vetro porta nel tempo a far crescere le forze di break-out necessarie per iniziare in movimento; al contrario, il ricoprimento trattato permette un rivestimento efficace delle pareti interne del corpo, mantenendo basse queste forze.

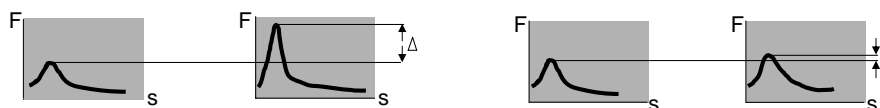


Figura 1.8: L'immagine mostra come variano nel tempo le forze di break-out: a sinistra lo stoccaggio di olio di silicone semplice, a destra del prodotto sottoposto a cottura.

Esigenze più severe: i dispositivi per autoiniezione

L'utilizzo sempre più frequente di autoiniettori, inoltre, porta a desiderare un profilo della forza di scorrimento significativamente piatto, sia nella singola siringa, sia all'interno degli stock prodotti. Quelle che possono essere le richieste sulla distribuzione della *gliding force*, infatti, si rivelano essere persino più severe nell'ambito dei dispositivi per autoiniezione: questi sono dispositivi medici pensati per inoculare una singola dose di farmaco, e spesso vengono utilizzate con farmaci di una certa importanza (e.g. per una prima autogestione delle emergenze). Fondamentalmente si tratta di siringhe dotate di una molla, ideate per essere utilizzate da personale non professionale o evitare le esitazioni del paziente nel corso dell'operazione se vi è la necessità che la conduca da solo. L'ago è protetto e ci sono anche meccanismi di sicurezza per evitare scatti accidentali; la profondità dell'iniezione è regolabile. Una volta azionato, l'ago è inserito automaticamente nella pelle e il farmaco iniettato, talvolta un indicatore visivo conferma il completamento dell'operazione. Da citare, per quanto distante dalle applicazioni cui il presente studio è dedicato, il fatto che spesso fanno parte della dotazione delle forze militari. I requisiti sono quindi leggermente più severi: viene richiesto un ricoprimento omogeneo da ottenere usando la minima quantità di silicone, una distribuzione omogenea lungo tutto il corpo della siringa, forze di

break-out adattate alle costanti elastiche degli autoiniettori standard, e soprattutto forze di scorrimento stabili lungo tutta la lunghezza della siringa. Un esempio di come un trattamento standard, qui con silicone spruzzato da un erogatore fisso, non sia sufficiente alle specifiche è illustrato dal profilo in figura 1.9.

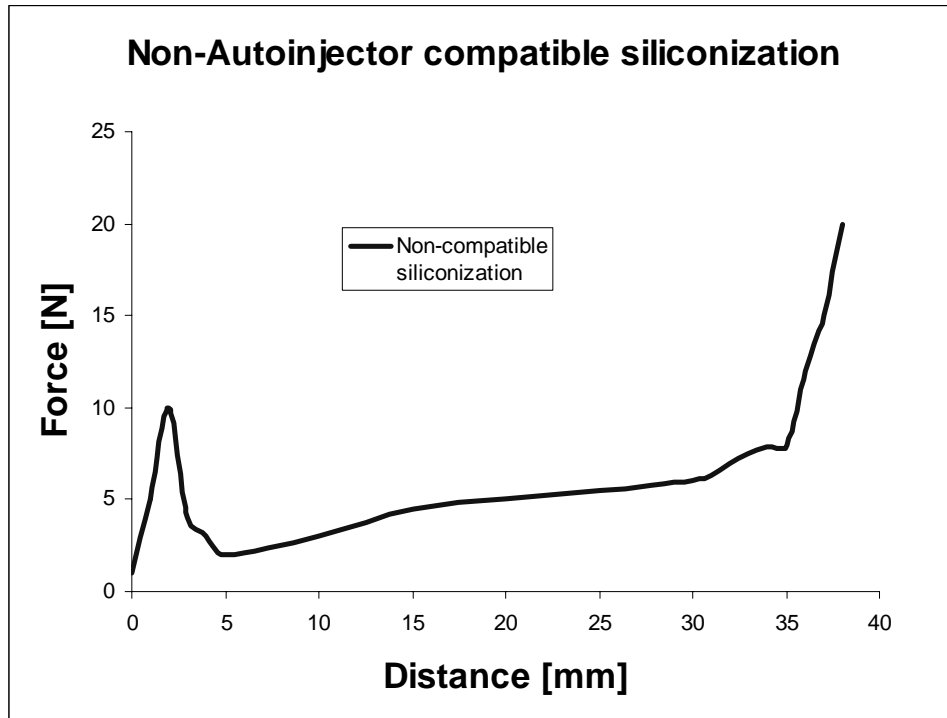


Figura 1.9: Ulteriore profilo della forza di scorrimento non compatibile con l'impiego in autoiniettori.

1.4.2 Fisica del processo

Preliminarmente è ovviamente necessario effettuare un ricoprimento delle pareti interne della siringa con una soluzione di silicone, ad esempio con uno dei metodi illustrati in 1.3.1. Processi che fanno uso di lubrificanti alternativi, come perfluoropolyether (PFPE), o di processi completamente differenti come plasmi di materia non saranno trattati nel presente studio. Il processo di polimerizzazione indotto dai forni di cottura riduce la percentuale di catene contraddistinte da basso peso molecolare all'interno della soluzione di olio di silicone. La rimozione dell'acqua permette al lubrificante di stendersi sul vetro formando uno strato sottile. Le interazioni tra il PDMS e le molecole della superficie del vetro variano dalle forze di Van der Waals ai legami covalenti Si-O. Il processo termico di fissaggio converte l'olio di

silicone in un ricoprimento di Si(R)O , dove R è il gruppo caratteristico del PDMS in questione, come mostrato in figura 1.10.

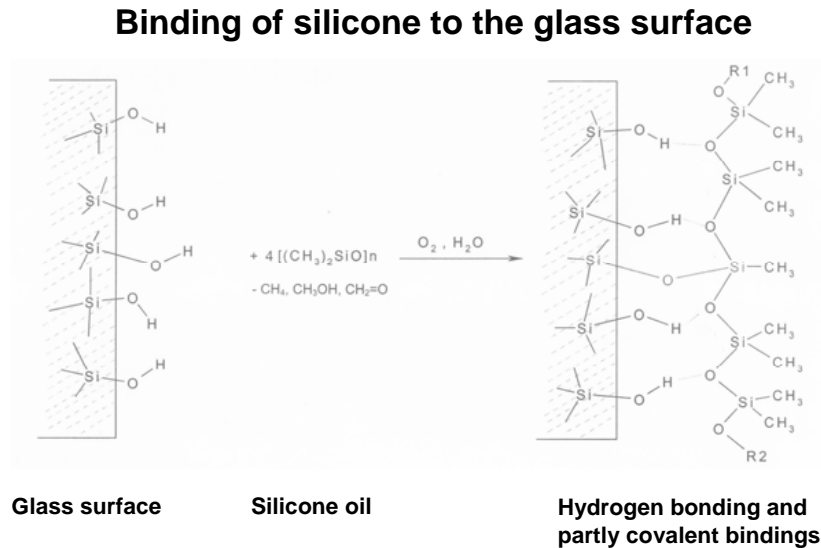


Figura 1.10: Instaurarsi dei legami tra olio di silicone e superficie del vetro.

I ricoprimenti siliconici sono adattabili alle singole richieste variando alcuni parametri di processo, che possono essere personalizzate grazie ad una stretta interazione tra il produttore delle siringhe e l'azienda farmaceutica richiedente. Con basse quantità di lubrificante la funzionalità è comunque ottenuta (forza di scorrimento dello stantuffo compresa tra 5 e 10 N): questo è dovuto al fatto che solo pochi strati formano legami covalenti con il vetro (come è logico, un ricoprimento uniforme sulla superficie di contatto), mentre gran parte dell'emulsione di silicone, pur essendo trattata e quindi differente dallo stato nativo, rimane libera. Attualmente il processo viene effettuato rimuovendo le goccioline di olio di silicone rimaste libere con un ricoprimento provocato da una cottura controllata. Durante la cottura, che tipicamente avviene a temperature comprese tra 250 °C e 300 °C, vengono a formarsi legami covalenti Si-O-Si e uno strato sottile è fissato alla superficie: in questo modo la superficie è mascherata e inattivata. Durante il processo avvengono sostanzialmente le seguenti reazioni:

- Evaporazione dell'acqua;
- Ossidazione dell'emulsionante;
- Reazione tra l'olio di silicone e il vetro, con conseguente formazione di strato sottile;
- Evaporazione delle catene di silicone più corte;

- Polimerizzazione delle catene più corte di silicone in unità di dimensione maggiore;
- Ossidazione dell'olio di silicone (per temperature maggiori di 400 °C);
- Ridistribuzione dell'olio di silicone;

Per controllare il processo è possibile agire su diversi parametri:

- Concentrazione dell'emulsione di olio di silicone
- Temperatura
- Tempo di baking e tempi di attesa tra un riscaldamento e il successivo
- Figure di applicazione dell'emulsione di silicone
- (Eventuali pre-trattamenti del vetro)

Alcuni di questi parametri hanno un'importanza preminente: la quantità di silicone è direttamente legata allo spessore risultante del ricoprimento (parte legata con il vetro e parte libera); invece, in un range di temperatura tra i 250 °C e i 370 °C non sono state osservate modificazioni dello spessore; si riscontra invece una leggera diminuzione dello spessore all'aumentare del tempo di cottura (range testato 1-30 minuti). Dunque la temperatura non provoca direttamente cambiamenti entro limiti moderati, la dipendenza temporale è solo lieve (si sottolinea che questo è vero per un processo termico, più avanti ne verrà rimarcata l'importanza), la corrispondenza tra spessore dello strato e quantità di olio di silicone applicata è diretta. Ad ogni modo, specialmente se l'emulsione di silicone non era stata stesa opportunamente, vengono a formarsi delle macchie di concentrazione diversa sulla superficie. Se la siliconizzazione è incompleta in qualche punto, essa aumenta drasticamente le forze necessarie allo scorrimento. Si osserva poi che l'evaporazione delle catene corte siliconizza anche il canale dell'ago con uno strato di spessore nell'ordine dei micrometri.

1.5 Obiettivi di processo

Il committente desidera ridefinire i passi del processo di baking. In particolare, la cottura deve avvenire in una fase successiva all'incollaggio dell'ago della siringa: questo passaggio non è compatibile con l'utilizzo di un tradizionale forno in quanto la colla acrilica che viene utilizzata per bloccare l'ago non resiste a temperature superiori ai 110 °C. Altresì, invertire i passi di processo comporterebbe delicate fasi aggiuntive che andrebbero egualmente ingegnerizzate ed avrebbero un impatto sui costi di produzione. Di per sé, infatti, l'olio di silicone è adesivo rispetto alla polvere di vetro che può venire prodotta ad esempio nel taglio dei contenitori. Questa è la strada

che seguono alcuni concorrenti, e.g. Gerresheimer GmbH, che schematizza come in figura il proprio iter fabbricativo delle siringhe a baked silicone. Le soluzioni finora proposte, come si può vedere, prevedono:

1. L'utilizzo di una colla speciale, resistente alle alte temperature (incremento del costo per siringa).
2. Un processo di pulizia/inattivazione del silicone nella zona dove dovrà venire deposta la colla acrilica.

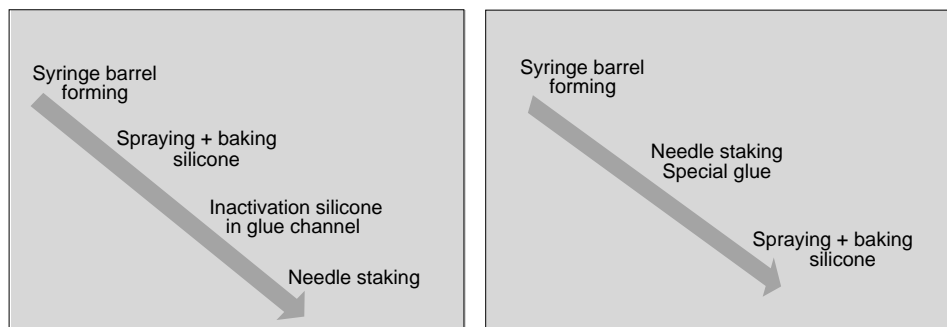


Figura 1.11: Due differenti sequenze di passi per attuare il processo di cottura.

Diverse zone del contenitore, poi, sono da mantenere pulite per step successivi o presentano materiali che rischierebbero di venire degradati. L'idea nativa prevedeva l'utilizzo di un laser a eccimeri (o con radiazione di lunghezza d'onda equivalente) per indurre un processo di fotopolimerizzazione. In questo modo si otterrebbe sia l'asciugatura della parte acquosa della soluzione sia l'incollaggio alla superficie vetrosa. Il processo è in realtà delicato, dal momento che il trattamento non deve eccedere nella cessione di energia per non surriscaldare il ricoprimento stesso, il che ne degraderebbe le caratteristiche o provocherebbe fenomeni di bruciatura o delaminazione. Il substrato vetroso non dovrebbe essere danneggiato, se la lunghezza d'onda è scelta opportunamente, anche se ad ogni modo è consigliabile tenere conto di side-effects termici. Il processo presenta poi una serie di aspetti collaterali di indubbio vantaggio per il committente: ad esempio, una volta retroazionato il laser con un sistema a catena chiusa sulla potenza assorbita da parte del coating sarà possibile una misura diretta dello spessore e della distribuzione del ricoprimento. I dati, attualmente ottenuti con processi distruttivi a campione, sarebbero di particolare utilità nel settore dei contenitori per autoiniezione, che presentano richieste più severe sulla distribuzione della gliding force come evidenziato in 1.4.1, e il laser potrebbe permettere l'intervento punto per punto sulla distribuzione della suddetta forza.

Capitolo 2

Fotopolimerizzazione con laser a eccimeri

2.1 Il laser a eccimeri

I laser a eccimeri prendono il nome dagli stati eccitati dei dimeri che permettono di generare l'azione laser. Tipicamente i gas usati sono composti di un gas inerte e di un reagente. Gli eccimeri più importanti sono gli alidi di gas rari, e.g. Krypton Fluoride (KrF) o Xenon Chloride (XeCl). Sotto le condizioni di eccitazione, si formano pseudo molecole (dette appunto eccimeri oppure complessi) che possono esistere aggregate solo in uno stato eccitato, mentre al ground state sono dissociate. Ad ogni modo, quando ad esempio una scarica elettrica induce lo stato di eccitazione, essi possono temporaneamente formare complessi con gli alogeni (si ricordi che un complesso è un composto chimico in cui un atomo lega un numero di altre specie chimiche superiore al suo numero di ossidazione). Il tempo di vita è molto breve, nell'ordine dei picosecondi, e il legame torna presto repulsivo. L'inversione di popolazione necessaria all'innesco dell'azione laser è assicurata dalla non esistenza degli eccimeri al livello base. Nella transizione essi producono forte radiazione ultravioletta di linee spettrali distinte tra eccimero ed eccimero, ma comunque più generalmente comprese tra i 150 e i 350 *nm*.

L'alimentazione del cilindro è fornita generalmente da contenitori differenti, ma laser di dimensioni più piccole utilizzano anche miscele già pronte. Ad alte percentuali è presente un gas buffer inerte, per mediare il trasferimento di energia; il gas raro per la restante percentuale e una parte molto piccola di alogeno. Il tubo laser contiene la riserva di gas necessaria all'azione radiativa. Esso è ovviamente assemblato in materiali che possono rimanere a contatto con i gas, il che non è banale date le caratteristiche ad esempio del fluoro (vedi note più avanti). Nel dispositivo *CompEx 205* questo è ottenuto con un ricoprimento di complessi metallo-alogeno e questo rende il tubo chimicamente inerte nei confronti dell'alogeno (passivazione del tubo).

Si rende necessaria una ri-passivazione nel caso si passasse da una miscela di fluoro ad una di cloruro. All'interno del tubo, tra due elettrodi, avviene una scarica ad alto voltaggio che trasferisce l'energia alla miscela e al buffer gas; la scarica avviene senza scintille, per assicurare questo è necessaria una preionizzazione del gas effettuata in maniera sincronizzata con i tempi di scarica.

La radiazione UV generata generalmente è ben assorbita dai composti organici o biologici. Più che bruciare o tagliare il materiale, il raggio è talmente energetico da rompere i legami molecolari della superficie trattata, pertanto il laser a eccimeri si presta bene al trattamento di superfici perché non apporta cambiamenti o riscaldamento eccessivi al substrato. L'efficienza è complessivamente decisamente bassa, nell'ordine del 2%, il che si traduce anche nella necessità di un raffreddamento importante.

Il CompEx 205

Il laser a eccimeri presente in laboratorio è un *CompEx 205* della Lambda Physik Lasertechnik. Il laser afferisce alla classe IV di potenza e pertanto è necessaria estrema attenzione nell'utilizzo. Un rischio ulteriore proviene dalla lunghezza d'onda della radiazione, che si pone fuori dallo spettro del visibile. Il personale operante deve essere sottoposto a training per quanto riguarda le misure di prevenzione e sicurezza.

Il tubo laser usa scariche ad alto voltaggio della durata approx. 50 ns, dopo la quale è necessario attendere un tempo di recupero dell'ordine di 1/3 di secondo per la comparsa di disomogeneità termiche nell'area della scarica. Per questo una ventola posta trasversalmente assicura un ricambio di gas fresco già contenuto nel tubo che permette una velocità operativa superiore di circa 1000 volte. Le scariche provocano una leggera erosione degli elettrodi, le cui particelle potrebbero precipitare sulle ottiche, per questo è disposto un filtro elettrostatico che le blocca quando la ventola ve le spinge attraverso.

La miscela scelta per l'alimentazione del laser è stata KrF, fondamentale perché è la possibilità tra quelle a disposizione con il più alto potere energizzante. Sono entrambe strade percorribili l'utilizzo di bombole separate (vedi però le note sulla pericolosità dell'impiego del fluoro) o di una miscela preparata appositamente abbinata ad una bombola di gas inerte per il lavaggio delle linee. In questo caso, la miscela scelta deve necessariamente essere commissionata al produttore con le specifiche della tabella sottostante; la pressione con la quale va erogata è 3400 *bar*.

%	Gas	Ruolo
0.09/1.68	F ₂ /He	Alogeno
3.82	Kr	Raro
94.41	Ne	Buffer

Il dispositivo per la miscela scelta appena riportata presenta le seguenti caratteristiche:

Wavelength	248	<i>nm</i>
Pulse energy	600	<i>mJ</i>
Max rep. rate	50	<i>Hz</i>
Avg. power	25	<i>W</i>
Pulse duration (nominal)	25	<i>ns</i> (FWHM)
Beam dimensions	24 x 6-12	<i>mm</i> ² (V × H)
Beam divergence	3 x 1	<i>mrad</i> (V × H)

Note sull'impiego del fluoro

Il fluoro, numero atomico 9, forma una molecola biatomica con se stesso. Facente parte del gruppo VIIA, presenta una configurazione sull'orbitale esterno di 7 elettroni. Questo ne fa un reagente estremamente aggressivo. Il gas è il più reattivo per la sua elettronegatività, la più accentuata in assoluto, e questo, oltre alla sua velenosità, lo rende anche più pericoloso di altri alogeni, e.g. HCl. E' altamente corrosivo ed un fortissimo agente ossidante: per questo per poterlo utilizzare è necessario fare uso di tubi ultrapuliti in acciaio, che resistano all'ossidazione, che devono essere opportunamente riflussati con del gas inerte dopo l'utilizzo. A tal fine anche la valvola (riduttore di pressione a singolo stadio) che controlla l'erogazione della miscela contenente fluoro, anche se in piccola parte, deve essere disegnata appositamente. L'utilizzo di una valvola normale può comportare in tempi non quantificabili un'azione corrosiva del gas sulla membrana che permette la regolazione, rendendo quindi inutile la valvola intaccata. Se il gas entra a contatto con aria umida, genera gas inorganici corrosivi, pertanto il sistema deve essere il più possibile isolato. In caso di perdite, dovrebbero esserci dei sensori in grado di avvisare gli utilizzatori del pericolo (il gas è giallastro, ma in piccole quantità non visibile, e dall'odore penetrante); è possibile anche attrezzare un gas cabinet per contenere la bombola. Il livello IDHL¹ è pari a 25 ppm. Notare come in questi casi il costo dell'impiantistica è nettamente superiore a quello della semplice bombola di gas.

¹Immediately Dangerous to Life and Health - rappresenta il massimo livello di concentrazione cui può venire sottoposta una persona in buona salute ad una sostanza dalla quale si può fuggire entro 30 minuti senza subire effetti irreversibili sulla propria salute o senza che gli effetti dell'esposizione impediscano la fuga.

2.2 Il laser come fotocatalizzatore

Di per sé il laser è uno strumento che si presta molto bene a essere utilizzato in settori delicati come le reazioni chimiche. Sebbene essi siano ben diffusi a livello di trattamenti termici o non reattivi, ad esempio in trattamenti di superfici, trovano anche utilizzo in numero più contenuto tipicamente nell'area dei processi chimici (i.e. la separazione di uno specifico elemento da un composto o la sintesi di un composto da reagenti). Lo sviluppo di processi chimici basati sul laser è infatti facilitato dalle caratteristiche dello strumento: la monocromaticità che permette di avere energia precisa per attivare trasformazioni fisiche o chimiche, la potenza elevata per disporre di energia sufficiente al completamento del processo, la coerenza spaziale lascia la possibilità di poter agire alla distanza migliore. Si rende però necessario controbilanciare tutto questo con il costo generalmente maggiore: se quello della strumentazione può essere considerato separatamente, il costo operativo resta alto (sebbene un processo più preciso possa far risparmiare in termini di sprechi di reagenti e energia termica ridotti), particolarmente per le componenti dovute a consumo di elettricità, eventuali forniture di gas e raffreddamento.

L'obiettivo di usare il laser per energizzare selettivamente un legame chimico per indurre ulteriori reazioni è alquanto ambizioso. Sebbene la pratica abbia evidenziato difficoltà maggiori di quelle inizialmente preventivate, ad ogni modo è possibile eccitare selettivamente legami localizzati con radiazione laser, permettendo in questa maniera il successivo controllo della reazione. Infatti, il problema principale sta nello scoprire come regolare il laser ad una ben precisa frequenza vibrazionale e attivare un determinato legame per la reazione chimica, i.e. condurre una chimica selettiva sul legame. In particolare, si è notato che una molecola distribuisce rapidamente l'energia assorbita da una singola vibrazione tra molti dei possibili movimenti molecolari: le molecole devono avere pertanto vibrazioni localizzate. Con questo si intende che, dati tutti i modi vibrazionali indipendenti (e.g. si prendano di riferimento quelli che saranno trattati nella sez. 3.1), nella pratica si rivelano correlati e l'assorbimento di energia che viene supposto indipendente si disperde rapidamente dall'accoppiamento di movimenti molecolari. Alcune molecole, però, sembrano possedere modi vibrazionali che possono essere ben modellizzati come indipendenti, e in questo caso si parla di vibrazioni localizzate. Un legame localizzato può essere eccitato agli stati vibrazionali più energetici e rimanere in tale stato sufficientemente a lungo per reagire prima che il movimento molecolare si propaghi indebolendosi.

Si cita qui un lavoro di trattamento di polidimetilsilossani con radiazione UV in ambiente ozono [1], per alcuni risultati interessanti ottenuti nel processo: il trattamento del PDMS, come esposto in figura 2.1, risulta in un materiale ceramico ossidato, di natura idrofila (al contrario del PDMS iniziale, che invece, presentando un angolo di contatto superiore a 100° , era fortemente

idrofobo). La composizione chimica degli strati di PDMS è direttamente legata alla durata del trattamento, cioè la percentuale di molecole ossidate che formano la struttura di stampo vetroso SiO_x rispetto alle molecole di PDMS intatte ancora conservanti il gruppi metile aumenta incrementando il tempo di esposizione ai raggi UV in ambiente ozono.

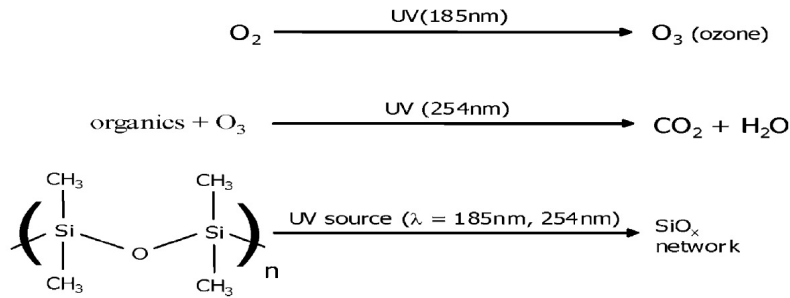


Figura 2.1: Instaurarsi dell'ossido di silicio una volta sottoposto il PDMS a radiazione UV.

Lo spessore del ricoprimento che si forma, invece, pare attestarsi attorno a uno spessore fisso, indipendentemente dalla lunghezza dell'esposizione alla radiazione UV: trattamenti testati con tempi di esposizione tra i 30 e i 230 minuti hanno mostrato lo stesso spessore di ricoprimento modificato.

2.3 Problematiche di cui tenere conto

Durante le fasi di set-up tecnico della strumentazione sperimentale sono insorte alcune questioni relative alla riuscita dell'operazione stessa.

Un primo ostacolo è stato posto dal radicale cambiamento del tempo in cui il processo deve avvenire. Se infatti il trattamento di baking con forni prevede che le superfici restino per 10-30 minuti in un ambiente a circa 300 °C, il trattamento con laser avviene con impulsi nell'ordine dei nano-secondi. Ora, le emulsioni utilizzate industrialmente sono a base acquosa, e contengono al più dei conservanti: l'assenza di catalizzatori non permette di capire se il processo possa conservarsi sotto queste nuove ipotesi.

Una seconda difficoltà consegue dalla reazione che si vuole innescare: l'utilizzo di una chimica selettiva di legame sposta il campo di applicazione dalla tecnologia tradizionale, ben conosciuta, ad uno di indagine non ancora del tutto chiaro. Infatti il sopravvenire di ulteriori fenomeni differenzerebbe il processo da quello di baking, rendendolo pertanto inutile per l'applicazione in questione.

Un ulteriore appunto, di natura pratica, riguarda la scomodità industriale: nel territorio i laser a eccimeri sono utilizzati da laboratori sperimentali, e in ogni caso ce ne sono pochi a potenza elevata o comunque di grosse

dimensioni, oppure da aziende che operano nel campo della sintesi farmacologica. Anzi, pare che il loro utilizzo stia affievolendosi nel trend industriale: ad esempio, i dispositivi appartenenti a laboratori più vicini a Padova sono a Trieste e Trento; nell'area industriale i principali utilizzatori sono case farmaceutiche e a ogni modo scarsamente presenti nella zona.

Capitolo 3

Baking con laser a CO₂

3.1 Il laser a CO₂

L'alternativa contemplata è l'utilizzo di un laser a CO₂, che tradizionalmente conosce una maggiore diffusione nell'industria. Sebbene nelle principali applicazioni sia utilizzato ad alte potenze, pure in alcuni settori (e.g. alcuni bisturi laser) è impiegato invece a livelli molto più bassi, come sarebbe inteso l'uso nel settore interessato dal presente studio. Il principio di funzionamento è aggrappato alle transizioni tra gli stati vibrazionali delle molecole - da cui la categoria più generale di laser molecolari cui anche il già trattato laser a eccimeri afferisce. Diversamente dai laser basati su transizioni tra differenti livelli di energia di atomi o ioni, le molecole (essendo più complesse) posseggono infatti altri gradi di libertà quali vibrazioni e rotazioni. Generalmente si tratta di transizioni a livelli energetici inferiori rispetto alle transizioni elettroniche, e ciò implica che spesso si ha a che fare con laser che tendono ad operare nel campo IR.

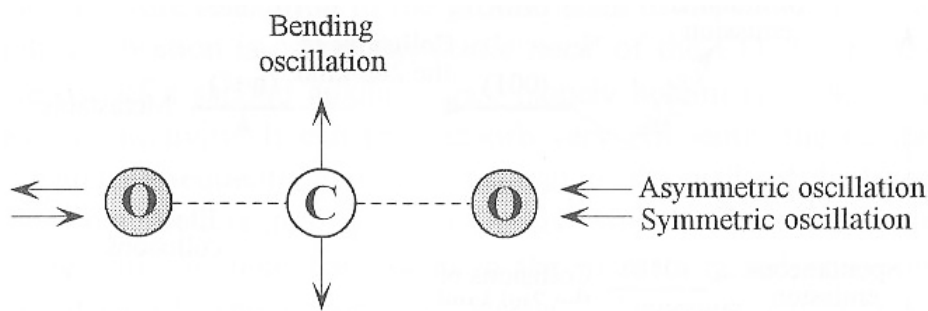


Figura 3.1: Transizioni vibrazionali-rotazionali della molecola di CO₂.

Il laser a CO₂ è appunto un laser molecolare, che sfrutta per l'emissione la transizione tra due livelli vibrazionali. La lunghezza d'onda emessa è contenuta nel medio IR, nel nostro caso a 10600 nm. Uno dei vantaggi prin-

cipali, oltre al costo relativamente ridotto dei dispositivi, sono l'alta potenza di uscita, dai 100 W dei modelli domestici ai 10 kW raggiunti tranquillamente da modelli industriali anche comuni. Il costo ridotto, la maggiore efficienza e il conseguente risparmio di corrente elettrica, la maggiore diffusione e la facilità di mantenimento sono tutti fattori che per il committente possono giocare nella scelta.

La molecola di CO₂ è composta da un atomo di carbonio centrale legato a due atomi di ossigeno, uno da ciascun lato. Le forze che tengono insieme la molecola sono elastiche, possono perciò instaurarsi vibrazioni attorno al punto di equilibrio: ad ogni oscillazione è associata un'energia quantizzata ben precisa. La prima possibilità è un'oscillazione trasversale (*transverse oscillation*), con l'atomo di carbonio oscillante perpendicolarmente all'asse principale della molecola. Nella seconda possibilità di oscillazione l'atomo di carbonio resta nella sua posizione di equilibrio e i due atomi di ossigeno si muovono in direzioni opposte lungo l'asse principale della molecola (*stretching oscillation*) o alternativamente nella stessa direzione (*asymmetric longitudinal oscillation*). Va fatto notare che le oscillazioni possono combinarsi. Ad ogni modo l'azione laser intercorre tra il terzo (livello superiore) ed il secondo stato descritti; va anche osservato che il tempo di vita medio dell'oscillazione asimmetrica è superiore a quello della simmetrica, il che favorisce l'inversione di popolazione. Inoltre l'inversione è sostanzialmente sostenuta con un'eccitazione selettiva dello stato energetico superiore, ottenuta grazie al gas buffer, generalmente azoto. Infatti le sue molecole (biatomiche) possono vibrare longitudinalmente con energia vicina a quella dello stato superiore del CO₂: una volta avvenuta la scarica, esse fungono da accumulatori rimanendo nello stato molto a lungo, trasferendo l'energia tramite urti alle molecole di CO₂ allo stato base.

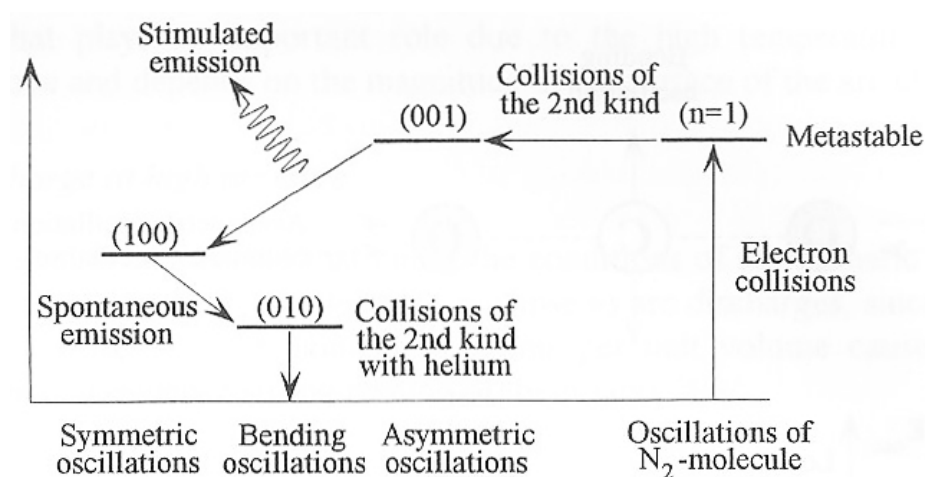


Figura 3.2: Passaggi tra gli stati molecolari che generano la radiazione.

Dopo l'emissione stimolata, però, avviene molto rapidamente una transizione spontanea alla vibrazione di bending: purtroppo lo stato è parecchio stabile, e quindi risulta difficoltoso il ritorno allo stato base. Per questo nella miscela viene inserito anche elio, elemento dotato di una grande conducibilità termica, che preleva da esse l'energia lasciandole al ground state e lo scambia con le pareti della camera o i dispositivi di raffreddamento. Dato che il livello di energia dello stato di bending è molto vicino allo zero, questo comporta seri problemi termici se la temperatura del gas supera i 100 °C: in questo caso infatti risulta improponibile ripopolare il ground state e pertanto non si riesce più ad ottenere l'inversione, con conseguente break-down dell'azione laser. Per questo, specialmente nei dispositivi industriali ad alta potenza, generalmente vengono molto curati i sistemi di circolazione e raffreddamento del gas.

I modi rotazionali, poi introducono alcuni broadening dello spettro: infatti, per quanto essi abbiano energie transazionali attorno ai 0.01 eV, circa un decimo di quella caratteristica dell'azione laser, portano ad avere una scelta possibile tra una cinquantina di lunghezze d'onda comprese tra i 9 e gli 11 μm .

Il principio di funzionamento è simile per tutti i dispositivi a CO₂, cambiano i modi di eccitare e raffreddare la miscela di gas nella cavità laser. Un fascio di elettroni ad alta energia è passato attraverso una ben definita miscela di gas a bassa pressione (circa 10⁴ Pa) consistente in CO₂, azoto e elio generalmente in proporzione volumetrica di 1 : 5 : 20 rispettivamente. La scarica fornisce energia meccanica alle molecole del gas buffer che viene poi trasmessa per urti. Questo aumenta l'efficienza, dal circa 1% di un laser a puro CO₂ al 10% – 25% delle miscele.

3.2 Il laser come agente termico

L'idea è di identificare una lunghezza d'onda per far avvenire un processo termico e quindi non agire più su un legame molecolare nello specifico per indurre una reazione, ma ripercorrere quelli che sono i passi del processo di baking tradizionale. Nella sezione 2.3 si è illustrato quali che sono le difficoltà dell'utilizzare un processo fondamentalmente non conosciuto. Al contrario, i risultati sulla durata minima della cottura descritti in 1.4.2 mostrano come i tempi siano compatibili con quelli dell'azione laser. Il mirino si sposta dunque sulla calibrazione della potenza, che deve essere bassa, e sullo studio di un regime temporale affinché non venga danneggiato il substrato vetroso: il vetro, infatti, non è un buon conduttore e presenta risposte alla temperatura ben specifiche.

3.2.1 Spettri di assorbimento

La spettroscopia d'assorbimento, strumento già da tempo entrato nella consuetudine scientifica, è impiegata vastamente in molteplici applicazioni, e.g. nel caso si voglia misurare la concentrazione di un componente conosciuto in una soluzione, o per identificare un componente ignoto tramite confronti con spettri già ottenuti.

La spettroscopia d'assorbimento si basa sull'esistenza dei livelli energetici atomici, che posseggono energia quantizzata. La legge di Bohr permette di calcolare l'energia necessaria alla transizione di un atomo tra due stati. L'assorbimento della radiazione da parte di una popolazione di atomi si svolge fotone per fotone: quando un fotone di energia ν incontra un atomo in uno stato di energia E , l'atomo può assorbirlo e portarsi ad uno stato di energia $E + \hbar \cdot \nu$, solamente, comunque, se l'energia è esattamente pari a quella necessaria per far compiere il salto. Un atomo è in grado di assorbire solo la radiazione di frequenza pari a quella che può emettere. Una volta nello stato eccitato, l'atomo dopo un determinato tempo di vita riemette la radiazione in direzione casuale tornando al livello base. Uno schema elementarizzato:

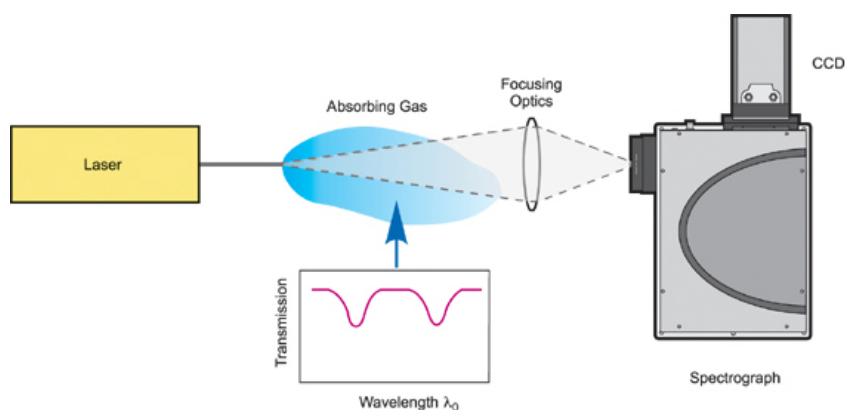


Figura 3.3: Schema elementare del meccanismo della spettroscopia d'assorbimento.

Essa permette di generare uno spettro di assorbimento, che presenta linee scure di intensità dipendente dalla quantità di materiale in corrispondenza delle lunghezze d'onda dei salti elettronici (o vibrazionali) degli atomi o molecole della sostanza. Infatti, la radiazione di un'energia ben precisa viene assorbita solamente da una specifica transizione: nel caso di un salto elettronico, l'elettrone permane brevemente nello stato eccitato, tornando poi al livello base accompagnando il passaggio con l'emissione di un fotone in direzione casuale (di conseguenza, la frazione che arriva al rivelatore è statisticamente trascurabile).

La strumentazione consta di una sorgente che emette uno spettro continuo per la porzione di spettro elettromagnetico nella quale si ha intenzione di analizzare il campione: catturato preliminarmente uno spettro di riferimento con un rivelatore adatto alle lunghezze d'onda interessate (per correggere gli errori esterni o della strumentazione), si frappone poi il campione da analizzare e si misura lo spettro. Il risultato è poi esprimibile come un grafico dell'intensità della radiazione assorbita in funzione della lunghezza d'onda. Sebbene non si sia in possesso di spettri più dettagliati, il silicone assorbe bene la luce emessa da un laser a CO₂.

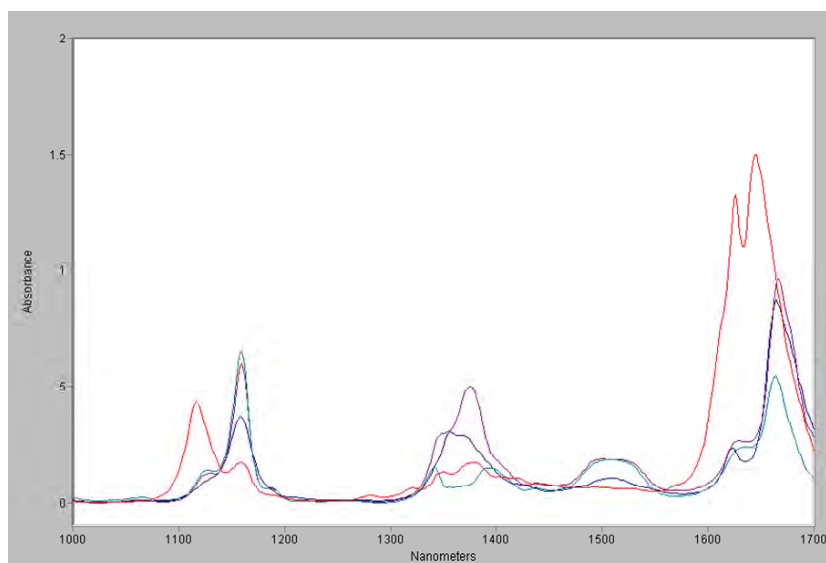


Figura 3.4: Spettro d'assorbimento di olio di silicone (Dow Corning®).

3.2.2 Spettroscopia FTIR

La spettroscopia FTIR (l'acronimo sta per Fourier Transform InfraRed) è, come suggerisce la terminologia stessa, un metodo di spettroscopia nel campo dell'infrarosso. Infatti, forse il problema più frequente che si incontra nella spettroscopia infrarossa, specialmente per quanto riguarda il lontano infrarosso, è la misurazione delle proprietà ottiche di un materiale in un ampio spettro di frequenze. Il principio di funzionamento è sempre il passaggio della radiazione attraverso un campione e la raccolta dell'informazione dall'assorbimento e dalla trasmissione della radiazione: si basa però sui lavori di Michaelson sull'interferenza, che scoprì che la figura di interferenza in funzione della differenza di percorso tra due raggi è la trasformata di Fourier della luce che illumina l'interferometro. I picchi di assorbimento si verificano in corrispondenza alle frequenze di vibrazione tra i legami degli atomi formanti il materiale. I legami molecolari, infatti vibrano a frequenze dipen-

denti dagli elementi che lo formano e dal tipo di legame. Ciascun legame possiede diverse frequenze vibrazionali: secondo la meccanica quantistica, queste corrispondono al ground state e, a frequenze più elevate, agli stati eccitati. Per ogni transizione tra due stati, l'energia della radiazione, definita dalla relazione già citata $E_f - E_i = \hbar \cdot \nu$, deve esattamente fornire l'energia per il salto, con la conseguenza che la componente di quella determinata lunghezza d'onda viene assorbita in maniera proporzionale a diversi fattori, tra tutti la quantità di materiale. Lo spettro permette quindi di identificare univocamente una sostanza. Inoltre, la dimensione dei picchi fornisce una diretta indicazione della quantità di materiale presente. Gli strumenti infrarossi a dispersione, che usano prismi o reticoli di diffrazione, sono ritenuti ormai datati. Alcuni vantaggi della spettroscopia FTIR, nell'analisi in generale e/o su quella dispersiva, sono:

- È una tecnica non distruttiva.
- Il metodo di misura è preciso senza necessità di calibrazione esterna: e.g. non sono necessari complicati sistemi di filtri per eliminare ordini di diffrazione non desiderati che invece vengono prodotti dai reticoli nella spettroscopia monocromatica.
- Velocità della misurazione, anche incrementabile, dal momento che tutte le frequenze vengono campionate contemporaneamente.
- Sensibilità incrementabile: attraverso scan multipli che permettono di ridurre a piacere il rumore di fondo, ma anche perché i sensori sono più efficaci e non si dipende dalle dimensioni fisiche delle fenditure del reticolo.
- Maggiore throughput ottico, il che risulta in un livello di rumore inferiore.
- Semplicità meccanica, dato che il dispositivo presenta solo uno specchio in movimento.

La spettroscopia FTIR è nata per risolvere le difficoltà legate all'utilizzo di quella dispersiva, in primis la lentezza del processo di scanning, dal momento che essa misura tutte le frequenze infrarosse simultaneamente. La soluzione passa attraverso l'uso di un interferometro (e.g. Michaelson o lamellar grating) che produce un unico segnale codificato, generalmente misurabile nell'arco di un secondo: questo riduce il tempo necessario all'analisi di ogni singolo campione a pochi secondi anziché diversi minuti.

L'interferenza è generata per divisione d'ampiezza della sorgente e variando la lunghezza di cammino ottico di uno dei due raggi. Uno specchio si muove costantemente (è sufficiente di pochi millimetri) per generare il segnale risultante, chiamato interferogramma, avente la proprietà che ogni punto

di cui è formato, espresso in funzione della posizione dello specchio mobile, contiene informazione su tutte le frequenze provenienti dalla sorgente. D'altro canto, l'utilizzatore ha necessità di avere uno spettro in frequenza, i.e. un grafico dell'intensità per ciascuna frequenza, perché l'interferogramma non può essere interpretato direttamente. Lo spettro si ottiene applicando al segnale la trasformata di Fourier via calcolatore. Generalmente in ascissa vengono posti i numeri d'onda misurati in cm^{-1} , l'energia reale in kJ si può ottenere moltiplicando il dato per $\hbar \cdot c$, con \hbar costante di Planck e c velocità della luce. Viene campionato, una volta sola, anche uno spettro di riferimento per normalizzare l'intensità dell'assorbimento; questo accorgimento permette anche di liberarsi dalle caratterizzazioni dello strumento.

Nello specifico, la spettroscopia FTIR si può utilizzare come metodo di analisi non distruttivo. Tipicamente le siringhe sono scannerizzate lungo quattro assi a 90° tra di loro; è utilizzabile per layer superiori ai 100 nm di spessore, e lo spessore degli strati può essere utilizzato per calcolare la quantità di silicone presente. Infatti gli altri metodi di analisi rivelano una serie di limitazioni: ad esempio, la misurazione diretta della distribuzione della *gliding force*, oltre a fornire informazione solamente in maniera indiretta e distruggendo del campione, non è in grado di evidenziare se la quantità di olio di silicone applicata è sovradimensionata, i.e. è maggiore del necessario.

Altri metodi di analisi prevedono l'estrazione del silicone con solventi apolari, che forniscono una distribuzione approssimativa per ciascun segmento del corpo della siringa.

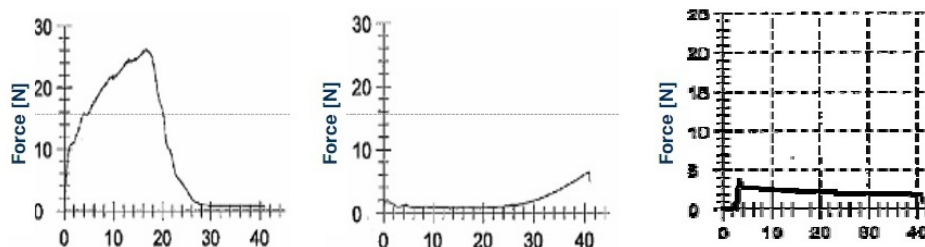


Figura 3.5: Misure realizzabili senza l'ausilio della spettroscopia: caratteristiche della *gliding force* per diverse distribuzioni di olio di silicone. Nella prima a sinistra è insufficiente all'inizio dell'azione; in quella centrale, invece, è insufficiente verso la fine; nella terza si può soltanto dire che la quantità è "sopra soglia", risultato non soddisfacente.

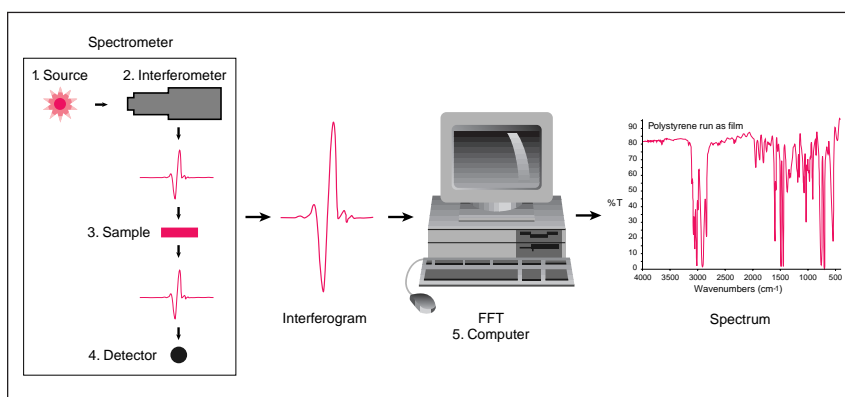


Figura 3.6: L'idea e i passi fondamentali della spettroscopia FTIR.

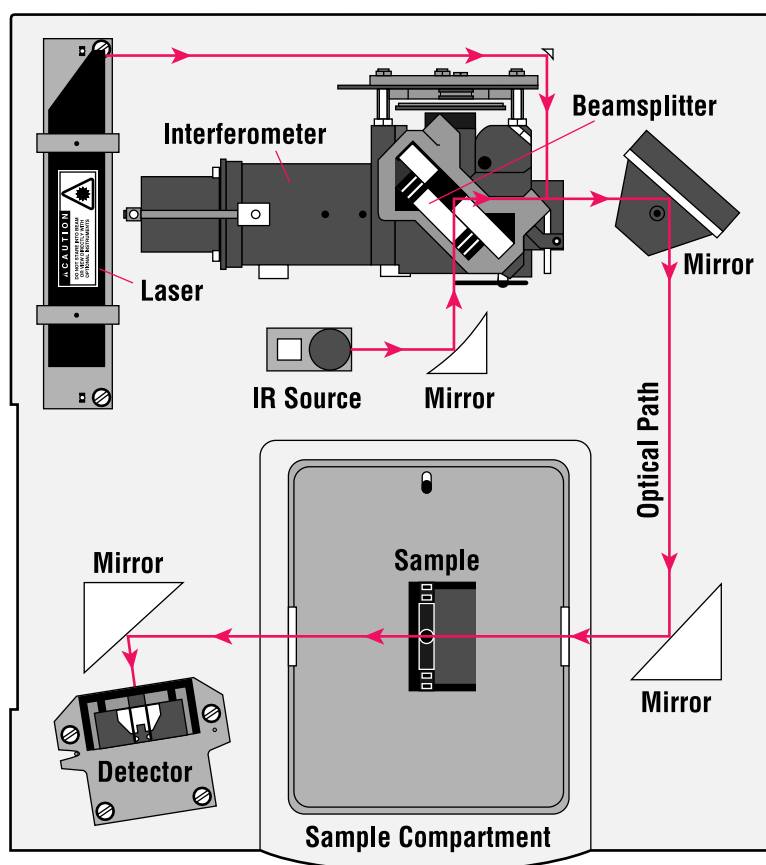


Figura 3.7: Layout della strumentazione per la generazione e la raccolta dell'interferogramma.

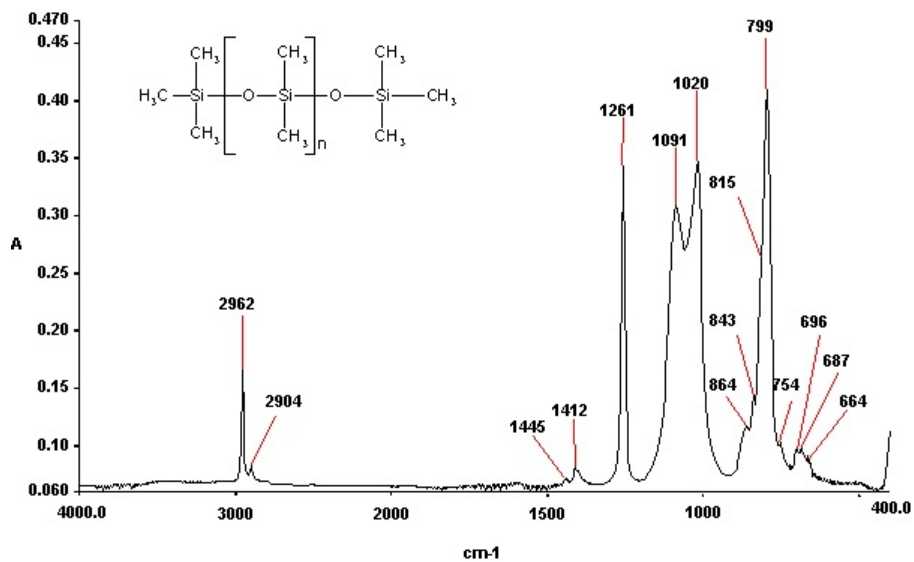


Figura 3.8: Caratteristica dello spettro FTIR di PDMS

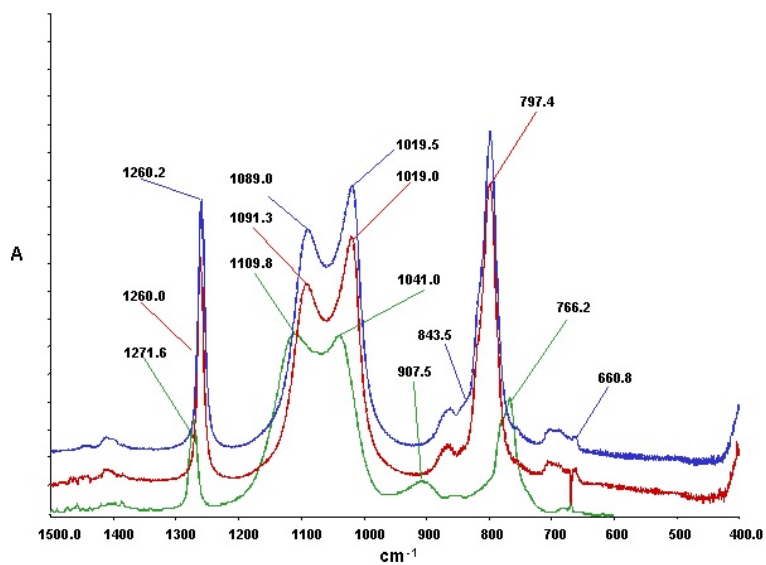


Figura 3.9: Spettro dell'olio di silicone prima e dopo la cottura. Emerge che non è avvenuta nessuna modifica chimica, pur con tutti i fenomeni descritti in 1.4.2, e pertanto si tratta ancora di catene di PDMS.

Capitolo 4

Conclusioni

1. Il processo di baking del silicone è una fase delicata del processo, e l'utilizzo di fonti laser potrebbe fornire precisione e vantaggi notevolmente superiori a quelli delle procedure attuali.
2. Il laser a eccimeri è una soluzione tecnologicamente più invitante, ma il fatto di ingenerare un processo differente da quelli conosciuti tradizionalmente (i.e. la chimica selettiva di legame nell'applicazione in discussione in rapporto alla cottura termica) porta ad operare in un campo in cui i cui risultati ottenibili non sono ancora chiari.
3. Un laser a CO_2 è tecnologicamente più affidabile e consente un trattamento simile a quelli già in opera pur con i vantaggi della radiazione laser; per contro, si richiede un'attenzione maggiorata a quelli che sono le conseguenze termiche, soprattutto per quanto riguarda il substrato vetroso.

Bibliografia

- [1] Y. Berdichevsky et al., *UV/ozone modification of poly(dimethylsiloxane) microfluidic channels*, in *Sensors and Actuators B* 97 (2004) 402-408.
- [2] T. Mundry, *Einbrennsilikonisierung bei pharmazeutischen Glaspackmitteln - Analytische Studien eines Produktionsprozesses*, Ph.D. thesis dissertation, Humboldt-Universität (Berlin).
- [3] G. R. Van Hecke, K. K. Karukstis (1998), *A Guide to Lasers in Chemistry*, John and Bartlett Publishers, Boston.
- [4] Laser Physik Lasertechnik, *COMPex Series Instruction Manual*.
- [5] D. Schuocker (1999), *High Power Lasers in production engineering*, Imperial College Press, London.
- [6] J. Powell (1998), *CO₂ Laser cutting*, Springer-Verlag, London.
- [7] D. J. Williams (1971), *Polymer Science and Engineering*, Prentice-Hall.
- [8] E. Roland Menzel (1995), *Laser Spectroscopy - Techniques and Applications*, Marcel Dekker Inc., New York
- [9] R. Zbinden (1964), *Infrared Spectroscopy of High Polymers*, London Academic Press.
- [10] H. Walther et al. (1976), *Laser Spectroscopy of Atoms and Molecules*, in *Topics of Applied Physics*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [11] D. H. Martin et al. (1967), *Spectroscopic Techniques*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam.
- [12] M. Pinta et al. (1975), *Atomic Absorption Spectrometry*, Adam Hilger, London.
- [13] H. Scholze (1991), *Glass: Nature, Structures, and Properties*, Springer-Verlag, New York.